

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

Marília Boff de Oliveira

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO, PROTEÍNA E
ETANOL 2G DE HÍBRIDOS DE CANOLA SEMEADOS EM
DIFERENTES ÉPOCAS**

Santa Maria, RS
2022

Marília Boff de Oliveira

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO, PROTEÍNA E ETANOL 2G DE
HÍBRIDOS DE CANOLA SEMEADOS EM DIFERENTES ÉPOCAS**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Área de Concentração Engenharia Agroambiental da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutora em Engenharia Agrícola**.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres
Coorientador Prof. Dr. Giovani Leone Zobot

Santa Maria, RS
2022

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Boff de Oliveira, Marília
OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO, PROTEÍNA E ETANOL
2G DE HÍBRIDOS DE CANOLA SEMEADOS EM DIFERENTES ÉPOCAS /
Marília Boff de Oliveira.- 2022.
113 p.; 30 cm

Orientador: Marcus Vinicius Tres
Coorientador: Giovani Leone Zobot
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Agrícola, RS, 2022

1. Brassica napus 2. Performance agronômica 3.
Hidrólise subcrítica 4. Açúcares fermentescíveis 5. Etanol
de segunda geração I. Tres, Marcus Vinicius II. Leone
Zobot, Giovani III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, MARÍLIA BOFF DE OLIVEIRA, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Marília Boff de Oliveira

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO, PROTEÍNA E ETANOL 2G
DE HÍBRIDOS DE CANOLA SEMEADOS EM DIFERENTES ÉPOCAS**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Área de Concentração Engenharia Agroambiental da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutora em Engenharia Agrícola**.

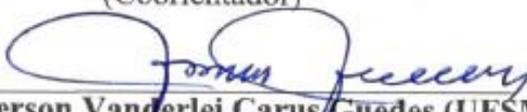
Aprovada em 09 de setembro de 2022:



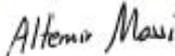
Prof. Dr. Marcus Vinicius Tres
(Presidente/Orientador)



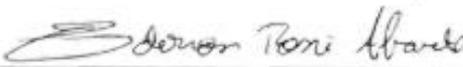
Prof. Dr. Giovani Leone Zabot (UFSM)
(Coorientador)



Prof. Dr. Jerson Vanderlei Carus Guedes (UFSM)



Prof. Dr. Altemir José Mossi (UFFS)



Prof. Dr. Ederson Abaide (UFSM)

Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago (URI)

Santa Maria, RS
2022

Documento assinado digitalmente
ROGERIO MARCOS DAL LAGO
Data: 07/11/2022 11:39:48-0300
Verifique em <https://verificador.itl.br>



DEDICATÓRIA

À minha família, em especial meus pais Guilherme Meireles de Oliveira e Marli Terezinha Boff de Oliveira, à minha irmã Zanandra Boff de Oliveira, ao meu afilhado Antônio de Oliveira Knies e ao meu cunhado pelo apoio no desenvolvimento do trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela vida, pela minha família e por tornar possível a concretização de um sonho, dando-nos, além da vida, amor e força para chegarmos até aqui.

Ao professor orientador Marcus Vinícius Tres e ao Professor coorientador Giovani Leone Zobot pela oportunidade, ensinamentos, sugestões, disponibilidade, atenção, confiança e paciência.

Aos meus pais Guilherme Meireles de Oliveira e Marli Terezinha Boff de Oliveira pelo exemplo de vida, me orientando pelos caminhos corretos da educação, honestidade e perseverança. Pelo incentivo em todos os momentos e por acreditar nos meus sonhos.

À minha irmã Zanandra Boff de Oliveira pelo incentivo, carinho e companheirismo, por acreditar nos meus sonhos e por ser minha grande inspiração como pessoa e como profissional.

Ao Alberto Eduardo Knies pelo apoio, sugestões e disponibilidade no auxílio do desenvolvimento do experimento.

À minha amiga Eduarda Pogorzelski pelo apoio, amizade, dedicação e auxílio no desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos pelo apoio, incentivo e carinho.

À Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola pela oportunidade e estrutura disponibilizada.

À Universidade Estadual do Rio Grande do Sul pela área experimental cedida para o desenvolvimento do trabalho.

À equipe do Laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais – LAPE pelo apoio e auxílio no desenvolvimento do trabalho.

Ao Maicon dos Santos, Ederson Abaide e Gustavo Ugalde pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho.

À banca examinadora.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES pela bolsa de estudos concedida.

Muito Obrigada!

As nuvens mudam sempre de posição, mas são sempre nuvens no céu. Assim devemos ser todo dia, mutantes, porém leais com o que pensamos e sonhamos; lembre-se, tudo se desmancha no ar, menos os pensamentos”.

(PAULO BELEKI, 2005)

RESUMO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO, PROTEÍNA E ETANOL 2G DE HÍBRIDOS DE CANOLA SEMEADOS EM DIFERENTES ÉPOCAS

AUTORA: Marília Boff de Oliveira

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres

COORIENTADOR: Prof. Dr. Giovani Leone Zobot

Rica em óleo e proteína, a canola, *Brassica napus* é uma das principais culturas oleaginosas cultivadas no mundo, sendo empregada tanto na alimentação humana e animal como na produção de biocombustíveis. Além da ampla aplicação, a canola é uma cultura bem adaptada em regiões frias, sendo promissora principalmente na região sul do Brasil. Visando encontrar melhorias quanto à definição das épocas de semeadura e sistemas de colheita, além de formas alternativas de produção de energias renováveis, este trabalho avaliou diferentes épocas de semeadura de dois híbridos de canola submetidos à colheita direta e colheita por corte-enleiramento, ambas com e sem aplicação de adjuvante selante. Além disso, propõe-se avaliar a influência destes fatores na produção de óleo, proteína e açúcares fermentescíveis para produção de etanol de segunda geração (2G). Esta Tese foi dividida em três etapas: na primeira, foi desenvolvido o trabalho a campo com o cultivo de dois os híbridos de canola Hyola 575 CL e Hyola 433, cultivados em três safras, 2019, 2020 e 2021, semeados em três épocas distintas. Foram avaliados o desempenho produtivo, teor de óleo, proteína e método de colheita. Nesta etapa foi observado que as primeiras épocas de semeadura apresentam maior produtividade de grãos sendo a canola uma cultura extremamente sensível às condições climáticas tendo sua produtividade e qualidade de grão afetadas pelas condições climáticas. O método de colheita por corte-enleiramento com aplicação de adjuvante foi o método que resultou em menores perdas na colheita. Na segunda etapa foi analisado o potencial de produção de açúcares fermentescíveis a partir da hidrólise subcrítica da biomassa da canola. Os mais elevados teores de açúcar foram encontrados nas siliques de Hyola 433 com $10,2 \text{ g} \cdot 100^{-1} \text{ g}$ de biomassa e talos de Hyola 575 CL com $11,5 \text{ g} \cdot 100^{-1} \text{ g}$ de biomassa, ambos apresentando altos teores de xilose e celobiose. Na terceira etapa, foram determinados os teores de ácidos graxos presentes no óleo de canola e o potencial fermentativo dos hidrolisados na produção de etanol 2G. Foram observados na composição do óleo altos teores dos ácidos oleico, linoleico e palmítico. A utilização da biomassa de canola é promissora na produção de etanol 2G, alcançando concentrações de até 31,48 % para o híbrido Hyola 575 CL na safra 2019. Assim, a cultura da canola, além de conter altos teores de proteína e de óleo, com boa qualidade química, é uma das principais matérias-primas para produção de biodiesel. Estas biomassas residuais apresentam grande potencial para a produção de etanol, expandindo as possibilidades de utilização e adesão da cultura.

Palavras-chave: *Brassica napus*. Performance agrônômica. Hidrólise subcrítica. Açúcares fermentescíveis. Etanol de segunda geração.

ABSTRACT

OBTAINING AND CHARACTERIZING OIL, PROTEIN AND 2G ETHANOL FROM CANOLA HYBRIDS SOWN IN DIFFERENT TIMES

AUTHOR: Marília Boff de Oliveira

ADVISOR: Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres

CO-SUPERVISOR: Prof. Dr. Giovani Leone Zabot

Rich in oil and protein, a canola, *Brassica napus* is one of the main oilseed crops grown in the world, being used both in human and animal food and in the production of biofuels. In addition to the application, canola is a very broad crop adapted in cold regions, being promissory mainly in the southern region of Brazil. Aiming to find ways to adjust the definition of harvest and harvest times, in addition to renewable energy production systems, this work evaluated different sowing varieties of two canola hybrids selected for direct harvest and harvest by cut row, both times. with and without adjuvant sealant application. In addition, plan to evaluate these factors in oil production, influence, and fermentable sugars for 2G generation ethanol production. This thesis was three seasons, field in three seasons, in three stages: in the first season, the work was carried out with the cultivation of two canola hybrids Hyola 575 CL and Hyola 575 CL and Hyola 3, cultivated in 2019, 2021 and 2021, sown in three different ones. They were productive performance, oil content, protein, and collection method. The observed stage was the first time that presented the highest grain yield and canola is an extremely sensitive crop to climatic conditions, having its yield and quality of meteorological grains in these climatic conditions. The cut-row harvesting method with adjuvant application was the method that resulted in the lowest harvest losses. In the second stage of sugar, the potential for production of fermentable from the subcritical hydrolysis of canola biomass was studied. The most successive levels of sugar were found in the siliques of Hyola 433 with $10.2 \text{ g} \cdot 100^{-1} \text{ g}$ of biomass and stalks of Hyola sugar 575 CL with $11.5 \text{ g} \cdot 100^{-1} \text{ g}$ of biomass, showing high levels of xylose and cellobiose. In the third step, the levels of fatty acids present in the canola oil and the fermentative potential of the hydrolysates in the production of 2G ethanol were determined. High levels of oleic, linoleic, and palmitic compounds were observed in the oil. The use of canola biomass is promising in the production of 2G ethanol, reaching ethanol production up to 31.48% for the Hyola 575 CL hybrid in the 2019 harvest. Thus, canola, in addition to containing high levels of protein and oil, with good chemical quality, is one of the main raw materials for biodiesel production. These residual biomasses present great potential for the production of ethanol, expanding the possibilities of use and adhesion of the culture.

Keywords: *Brassica napus*. Agronomic performance. Subcritical hydrolysis. Fermentable sugars. Second generation ethanol.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1 - Abortamento de siliquis causada por temperaturas elevadas.....	20
Figura 2 - Uniformidade da maturação de híbrido de canola.....	24
Figura 3 - Simulação de colheita por corte-enleiramento.....	26
Figura 4 - maturação ideal para a colheita da canola.	26

CAPÍTULO 3 - CULTIVO DE HÍBRIDOS DE CANOLA EM DIFERENTES ÉPOCAS: GRÃOS E RENDIMENTO E QUALIDADE DO ÓLEO

Figura 1 - Caracterização climática nas diferentes safras de 2019 (A), 2020 (B) e 2021 (C), com base na temperatura mínima (T _{min} , °C), temperatura média (T _{méd} , °C), temperatura máxima (T _{max} , °C) e pluviosidade (mm) de Cachoeira do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil	466
Figura 2 - Teor de óleo (%) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras (A) 2019, (B) 2020 e (C) 2021.	488
Figura 3 - Teor de proteína do grão (%) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras (A) 2019, (B) 2020 e (C) 2021.....	49
Figura 5 - Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras (A) 2019, (B) 2020 e (C) 2021.	511
Figura 6 - Valor de peróxido (mEq kg ⁻¹) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras (A) 2019, (B) 2020 e (C) 2021.	522
Figura 7 - Índice de iodo (mg KI g ⁻¹) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras (A) 2019, (B) 2020 e (C) 2021.....	533
Figura 8 - Índice de saponificação (mg KOH g ⁻¹ óleo) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras (A) 2019, (B) 2020 e (C) 2021...555	

CAPÍTULO 4 - POTENCIAL DE MATÉRIAS-PRIMAS DE CANOLA PARA PRODUÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTÁVEIS POR HIDRÓLISE EM ÁGUA SUBCRÍTICA

Figura 1 - Y _{FS} (amostras acumuladas) (g100.g ⁻¹ matéria-prima) de HAS a partir de talo de canola e siliqua de 2019 e 2020.	733
Figura 2 - Rendimentos de açúcares (amostras acumuladas) para DH, H575, H433 de talo.	777
Figura 3 - Rendimentos de ácidos orgânicos e inibidores (amostras acumuladas) para DH, H575, H433 de talo.	788

Figura 4 - Rendimentos de açúcares (amostras acumuladas) para DH, H575, H433 de síliqua. 799

CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E OBTENÇÃO DE ETANOL 2G DE HÍBRIDOS DE CANOLA

Figura 1 - Rendimento de ácidos orgânicos e inibidores (amostras acumuladas) para DH, H575, H433 de síliqua. 97

Figura 2 – Cinética do teor de açúcar no hidrolisado da biomassa de canola nas três épocas de cultivo para a safra 2021. 97

Figura 3 – Teor de ácidos orgânicos em hidrolisados de híbrido Diamond fornecida de lavoura comercial. 979

Figura 4 – Teor de ácidos orgânicos em hidrolisados de híbrido Hyola 433 Hyola 575 e nas três épocas de cultivo. 98

Figura 5 - Concentração alcoólica dos fermentados..... 1000

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3 - Cultivo de híbridos de canola em diferentes épocas: grãos e rendimento e qualidade do óleo

Tabela 1 - Produtividade de grãos e biomassa (colmo e siliquas) de Hyola 575 CL e 433 híbridos nas três épocas de semeadura.	455
Tabela 2 - Rendimento de grãos (kg ha^{-1}) obtido com diferentes métodos de colheita.	477
Tabela 3 - Coeficiente de extinção ($E^{1\% 1\text{cm}}$) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras 2019, 2020 e 2021.	555

CAPÍTULO 4 - Potencial de matérias-primas de canola para produção de açúcares fermentáveis por hidrólise em água subcrítica

Tabela 1 - Produção de inibidores em métodos HAS e hidrolíticos.	666
Tabela 2 - Composição lignocelulósica (base úmida) de talos e siliquas de DH, H575 e cultivares de canola H433 nos anos agrícolas 2019 e 2020.	700
Tabela 3 - Rendimento de açúcares fermentáveis (Y_{FS}) de hidrólises de talos e siliquas dos cultivares de canola DH, H575 e H433 nos anos agrícolas 2019 e 2020.	711
Tabela 4 - Rendimentos de açúcares, inibidores e ácidos orgânicos ($\text{g}100.\text{g}^{-1}$) obtidos pela HAS (1800 s a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$) de talos de cultivares de DH, H575 e H433 nas cultivares de canola 2019 e 2020.	744
Tabela 4 - Rendimentos de açúcares, inibidores e ácidos orgânicos ($\text{g }100.\text{g}^{-1}$) obtidos pela HAS (1800 s a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$) de siliquas de DH, H575 e H433 cultivares de canola nos anos agrícolas de 2019 e 2020.	755

CAPÍTULO 5 - caracterização do óleo e obtenção de etanol 2g de híbridos de canola

Tabela 1 - Teor se ácidos graxos no óleo de canola (% , m/m) para a safra 2019.	933
Tabela 2 - Teor se ácidos graxos no óleo de canola (% , m/m) para a safra 2020.	94
Tabela 3 - Teor se ácidos graxos no óleo de canola (% , m/m) para a safra 2021.	955
Tabela 4 - Teor de açúcares fermentescíveis dos três híbridos analisados em três safras nos anos 2019, 2020 e 2021.	966
Tabela 5 - Teores de açúcares e inibidores de fermentação dos hidrolisados fermentados.	99
Tabela 6 - Composição mássica da biomassa safra 2021.	1000

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO	15
1.1. INTRODUÇÃO	15
1.2. CONSIDERAÇÕES ACERCA DO ESTADO DA ARTE	16
1.3. OBJETIVOS	17
1.3.1 Objetivo geral	17
1.3.2 Objetivos específicos	17
1.4. ESTRUTURA DA TESE	17
No CAPÍTULO 4 É APRESENTADO O TÓPICO SOBRE O TEMA “POTENCIAL DE MATÉRIAS-PRIMAS DE CANOLA PARA PRODUÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTÁVEIS POR HIDRÓLISE EM ÁGUA SUBCRÍTICA”	18
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. CULTURA DA CANOLA	19
2.2. IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DA CANOLA	21
2.3. HÍBRIDOS DE CANOLA	23
2.4. COLHEITA	25
2.5. ÓLEO DE CANOLA	27
2.6. FARELO DE CANOLA	28
2.7. BIOCOMBUSTÍVEIS - ETANOL	29
2.8. MATERIAL LIGNOCELULÓSICO	30
2.9. HIDRÓLISE	32
2.10. HIDRÓLISE SUBCRÍTICA	33
CAPÍTULO 3 - CULTIVO DE HÍBRIDOS DE CANOLA EM DIFERENTES ÉPOCAS: GRÃOS E RENDIMENTO E QUALIDADE DO ÓLEO.....	35
3.1. INTRODUÇÃO	36
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.2.1. Caracterização do local	38
3.2.2. Desenho experimental	38
3.2.3. Componentes agronômicos	39
3.2.4. Procedimentos de colheita.....	39
3.2.5. Procedimento analítico.....	39
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.3.1. PARÂMETROS CLIMÁTICOS E PARÂMETROS AGRONÔMICOS	42
3.3.2. PROCEDIMENTOS DE COLHEITA.....	47
3.3.3 TEOR DE ÓLEO E PROTEÍNA DE GRÃOS	47
3.3.4 Índice de acidez.....	50
3.3.5. ÍNDICE DE PERÓXIDO	51
3.3.6. ÍNDICE DE IODO	53
3.3.7. COEFICIENTE DE EXTINÇÃO.....	54
3.3.8. Índice de saponificação	55
4 CONCLUSÕES	56

REFERÊNCIAS	56
CAPÍTULO 4 - POTENCIAL DE MATÉRIAS-PRIMAS DE CANOLA PARA PRODUÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTÁVEIS POR HIDRÓLISE EM ÁGUA SUBCRÍTICA	61
RESUMO	61
4.1. INTRODUÇÃO.....	61
4.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	67
4.2.1. Fonte de matérias-primas.....	67
4.2.2. Caracterização de matérias-primas de canola.....	67
4.2.3. Hidrólise em água subcrítica.....	67
4.2.4. Procedimento analítico.....	68
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.3.1. Caracterização das matérias-primas de canola.....	69
4.3.2. Rendimento de açúcares fermentáveis.....	70
4.3.3. Composição das soluções hidrolisadas.....	73
4.4. CONCLUSÕES.....	81
REFERÊNCIAS	82
CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E OBTENÇÃO DE ETANOL 2G DE HÍBRIDOS DE CANOLA	87
5.1. INTRODUÇÃO.....	88
5.2. METODOLOGIA.....	88
5.2.1. Obtenção da biomassa.....	88
5.2.2. Obtenção de óleo e determinação de ácidos graxos.....	89
5.2.3. Hidrólise subcrítica.....	90
5.2.4. Determinação de açúcares fermentescíveis.....	90
5.2.5. Composição da biomassa lignocelulósica.....	91
5.2.6. Fermentação alcoólica.....	91
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
5.3.1. Determinação de ácidos graxos.....	91
5.3.2. Determinação dos açúcares fermentescíveis.....	96
5.3.3. Produção de etanol 2G.....	98
5.4. CONCLUSÕES.....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
CAPÍTULO 6 – SÍNTESE DAS CONCLUSÕES DESTA TESE DE DOUTORADO ..	103
6.1. DISCUSSÃO GERAL.....	103
6.2. CONCLUSÕES.....	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

CAPÍTULO 1 – APRESENTAÇÃO

1.1.INTRODUÇÃO

A canola (*Brassica napus* L.) é uma planta da família das crucíferas, obtida a partir do melhoramento genético convencional da colza. Os grãos de canola são ricos em óleo e proteína. O óleo pode ser usado para consumo humano ou para produção de biocombustíveis e seu farelo é um excelente suplemento proteico na formulação de rações, além da cultura ser amplamente aplicada na apicultura, devido ao seu amplo período de floração (TOMM, 2007).

O cultivo da canola teve início no Brasil na década de 1970 no noroeste do estado do Rio Grande do Sul, expandindo para o Paraná na década de 1980. Entretanto, devido às dificuldades de manejo da cultura, na década de 1990 houve uma diminuição de seu cultivo. Uma retomada na expansão da área de cultivo foi observada em 2001, principalmente no Rio Grande do Sul, no Paraná e no sudoeste de Goiás (TOMM, 2005). Na safra 2021, foram cultivados no RS 38,3 mil hectares, produzindo 54 mil toneladas, fechando uma média de 1410 kg.ha⁻¹, sendo a produção brasileira de 54,7 mil toneladas em 39,1 mil hectares (CONAB, 2022). No entanto, devido ao fato de o cultivo ser relativamente recente no Brasil, existem poucas informações sobre as exigências bioclimáticas dos genótipos de canola utilizados no Brasil.

Além do alto teor proteico e de óleo, a produção de canola pode ser usada no sistema de rotação de cultivos. A semeadura pode ser realizada no outono-inverno, contribuindo para a estabilidade de rendimento e qualidade de grãos das demais culturas, além de ser uma fonte de desenvolvimento econômico com a produção de biocombustíveis. No Rio Grande do Sul, as épocas mais indicadas para semeadura compreendem os períodos entre 15 de abril a 25 de junho (DALMAGO, 2008). Por outro lado, no extremo norte, na região de Vacaria, que apresenta altitude acima de 800 m, o período de geada é mais longo e a temperatura é mais baixa, sendo que a semeadura deve ser realizada logo após a colheita das culturas de verão (TOMM, 2007).

Embora a canola seja uma cultura promissora, alguns fatores limitam o seu cultivo como o baixo retorno econômico e dificuldade de seu cultivo. Desta forma, a cultura pode ser submetida a dois tipos de colheita: direta ou por corte-enleiramento (TOMM, 2006). De acordo com Portella e Tomm (2007), perdas podem ocorrer tanto na colheita direta quanto na prática do enleiramento. O corte-enleiramento é realizado quando as plantas cessam o acúmulo de matéria seca e apenas perdem umidade. Caso este processo seja realizado muito cedo, a

formação e o enchimento dos grãos são interrompidos, reduzindo o rendimento de grãos. Caso a colheita seja realizada de forma muito tardia, as perdas ocorrem devido à deiscência natural das síliquas da cultura.

Devido a seu aporte de biomassa, em torno de 7 mil kg.ha⁻¹ (NERY-SILVA et al., 2018), o cultivo da canola apresenta-se promissor para a obtenção de açúcares fermentescíveis para produção de etanol de segunda geração, já que estes são obtidos a partir da biomassa lignocelulósica. O uso de resíduos agrícolas apresenta grande potencial na produção de etanol 2G, já que celulose e hemicelulose são polissacarídeos que podem ser convertidos pelo processo de hidrólise em açúcares fermentáveis (PEREIRA et al., 2015).

Desta forma, frente a uma acelerada modificação no mercado, onde se torna cada vez maior a exigência por qualidade dos produtos e redução nos custos de produção, juntamente com a necessidade de obtenção de uma fonte alternativa de energia, há a necessidade da condução de novas pesquisas abrangendo estas áreas. Assim, é importante enfatizar a necessidade de estudos visando avaliar a melhor época para a realização da semeadura e obtenção de um produto de alta qualidade, além de formas alternativas de produção de etanol.

1.2. CONSIDERAÇÕES ACERCA DO ESTADO DA ARTE

É importante destacar que a cultura da canola tem grande potencial produtivo e de expansão. Entretanto, é necessário desenvolver trabalhos que gerem informações em regiões onde o cultivo é pouco difundido a fim de ter informações de base acerca de híbridos melhor adaptados para a região, respostas dos híbridos em relação ao clima e qualidade de produto. Trabalhos realizados por Bottega et al., (2020) e Confortin et al., (2019) trazem informações sobre épocas de cultivo, híbridos e qualidade de grão para a cultura da canola. No entanto, sabe-se que se tratando de agricultura, são necessárias diversas avaliações em safras distintas para a obtenção de dados confiáveis.

Embora a cultura da canola seja uma das principais matérias-primas para a produção de biodiesel, o uso da biomassa lignocelulósica para a produção de etanol 2G é inovador. Trabalhos de transformação por hidrólise de material lignocelulósico em açúcares fermentescíveis é algo bastante relatado pela literatura com o bagaço de cana-de-açúcar (LACHOS-PEREZE et al., 2016), palha de arroz (ABAIDE et al., 2019), resíduos de soja (VEDOVATTO et al., 2021), entre outras fontes de biomassa.

Assim, a proposta deste trabalho surge como alternativa inovadora, que busca integrar dados a campo do cultivo da canola para obtenção de altas produtividades de grãos, óleo, proteína e a transformação da biomassa em açúcares fermentescíveis para produção de etanol de segunda geração.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

Avaliar diferentes épocas de semeadura de dois híbridos de canola submetidos à colheita direta e por corte-enleiramento e avaliar a influência destes fatores na produção de óleo, proteína, açúcares fermentescíveis e etanol 2G.

1.3.2 Objetivos específicos

- Avaliar três épocas de semeadura nas safras de 2019, 2020 e 2021 para a semeadura de dois híbridos de canola (Hyola 575 CL e Hyola 433) no município de Cachoeira do Sul/RS;
- Comparar o rendimento da cultura em função das formas de colheita (direta e corte-enleiramento);
- Avaliar a produção de óleo, qualidade do óleo e teor de proteína nos grãos;
- Avaliar o potencial da biomassa (talos e síliquas) no rendimento de açúcares fermentescíveis obtidos via hidrólise subcrítica;
- Avaliar a produção de etanol de segunda geração a partir da utilização dos talos e síliquas da canola.

1.4. ESTRUTURA DA TESE

Nesta Tese de Doutorado, as etapas de desenvolvimento estão apresentadas em 6 Capítulos:

No Capítulo 1 estão apresentados a introdução, os objetivos e a estrutura desta Tese.

No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão da literatura, evidenciando os conceitos que norteiam este trabalho.

No Capítulo 3 é apresentado o tópico sobre o tema “Cultivo de híbridos de canola em diferentes épocas: grãos, rendimento e qualidade do óleo”.

No Capítulo 4 é apresentado o tópico sobre o tema “Potencial de matérias-primas de canola para produção de açúcares fermentáveis por hidrólise em água subcrítica”.

No Capítulo 5: é apresentado o tópico sobre o tema “Caracterização do óleo e obtenção de etanol 2G de híbridos de canola”.

Finalizando esta Tese, no Capítulo 6 é apresentada uma discussão geral do trabalho e a conclusão.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.CULTURA DA CANOLA

A canola (*Brassica napus* L. var. oleífera), da família das crucíferas e gênero *Brassica*, é uma planta oleaginosa de estação fria cultivada principalmente no sul do Brasil (KRÜGER, 2011). É uma planta oriunda do melhoramento genético da *Brassica napus* e *Brassica campestris*, tendo com finalidade a redução do teor de ácido erúico e glicosinolatos, melhorando sua palatabilidade e digestibilidade (CHAVARRIA et al., 2011). A canola apresenta alto teor de óleo em seus grãos (36% a 42%) e elevada concentração de proteína no farelo (36% a 38%), sendo uma cultura oleaginosas de grande relevância a nível mundial, juntamente com a soja (CASTRO et al., 2010).

A *Brassica napus* possui variedades adaptadas tanto para cultivo no inverno, como na primavera. Na Europa, são cultivadas as variedades de inverno; já na Austrália e Canadá são cultivadas as variedades de primavera. No Brasil, é cultivada apenas a variedade de primavera, a *Brassica napus* L. var. oleífera. A principal diferença observada entre estas variedades é que as cultivares de inverno necessitam de um período sob temperaturas inferiores a 7°C, denominado de período de vernalização, por um tempo mínimo de oito semanas, para que o florescimento seja induzido, enquanto as cultivares de primavera exigem fotoperíodo longo e não necessitam de vernalização (MENDONÇA et al., 2016).

Segundo Tomm et al. (2009), a canola apresenta baixa sensibilidade ao fotoperíodo, apresentando vasto período de dias de floração. Além disso, a canola responde à temperatura do ar, sendo a temperatura ótima no estágio vegetativo na faixa dos 13 aos 22 °C. A cultura apresenta uma exigência hídrica de pelo menos 500 mm durante seu ciclo e extensos períodos de luminosidade (TOMM et al., 2008). Apresenta preferência por solos bem drenados e respostas à irradiação solar incidente, a qual influencia na produção de biomassa (DALMAGO et al., 2009).

A duração do período de floração está diretamente relacionada com o rendimento de grãos da cultura. Em ocorrência de geadas ou outro tipo de estresse durante a floração, materiais que apresentam período longo de floração possuem maior capacidade de remediar as perdas com a emissão de novas flores (TOMM, 2007). Temperaturas acima de 27 °C são prejudiciais à cultura (Figura 1), principalmente quando associadas ao déficit hídrico, causando redução da duração do período de floração, além de afetar a viabilidade do pólen

e a receptividade das flores, podendo resultar em até 50% de redução de produtividade de grãos (MENDONÇA et al., 2016; BROWN, 2008; VILLELA et al., 2015).

Figura 1 - Abortamento de síliquas causada por temperaturas elevadas.



Fonte: Autora.

Como verificado por Raposo et al. (2016) e Melgarejo et al. (2014), houve redução significativa no rendimento de grãos de híbridos de canola com o atraso na semeadura em decorrência do aumento da temperatura e aumento da incidência da radiação solar, prejudicando o desenvolvimento da planta que tem maior adaptabilidade em clima ameno. Estudando o desempenho produtivo de genótipos de canola na região central do Rio Grande do Sul, Bottega et al. (2020) observaram perda de produtividade, em função do atraso na semeadura, na ordem de $13,6 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, para semeaduras realizadas após 21/04.

Entretanto, por ser uma variedade de primavera, a *Brassica napus* L. var. oleífera possui algumas limitações em baixas temperaturas. A temperatura do solo ideal para germinação é na faixa de 12 a 33 °C (DERAKHSHAN et al., 2018). Em temperatura inferior a 10 °C e baixa umidade, a germinação e o crescimento das plântulas podem ser inviabilizados, pois nessas condições ocorre redução da mobilidade dos lipídios (MENDONÇA et al., 2016; VILLELA et al., 2015).

Também foi constatado temperaturas de base para a germinação da canola entre 1,4 e 8,4 °C com alguma evidência de variação entre genética de genótipos (DURRET al., 2016; LUO et al., 2018; TRIBOUILLOIS et al., 2016). De maneira geral, a baixa temperatura tem efeito deletério na germinação da canola e pode levar a uma perda ou atraso na mobilização dos compostos de reserva das sementes (NYKIFORUK e JOHNSON-FLANAGAN, 1994). Por outro lado, altas temperaturas acima de 35 °C também inibem a germinação da canola (DERAKHSHAN et al., 2018). Uma semente requer água para reativar seu metabolismo e permitir a expansão das células para germinar e crescer. É necessário um nível adequado de umidade no solo e, idealmente, eventos de chuva logo após a semeadura (JABBARI et al., 2013).

Desta forma, baixas temperaturas têm efeitos prejudiciais em função da mobilização dos compostos de reserva das sementes e plântulas (NYKIFORUK e JOHNSON-FLANAGAN, 1994). Assim, a geada é o fenômeno mais danoso à canola no estágio de plântula e estágio de floração, comprometendo parcial ou totalmente a produção. Quando ocorre um período de cerca de três dias de frio anterior à ocorrência da geada, os efeitos desta são amenizados, sendo que esse fato é chamado de aclimação, tornando as plantas de canola mais tolerantes à geada (MENDONÇA et al., 2016).

Outro fator referente à temperatura do ar é a definição dos estádios fenológicos da cultura. Altas temperaturas aceleram os estádios fenológicos da cultura, influenciando na duração do ciclo, podendo encurtá-lo (DALMAGO et al., 2009; MENDONÇA et al., 2016). Segundo Tomm (2000), para apresentar boa produtividade, a canola exige além de condições climáticas adequadas, solos bem drenados e descompactados, livres de resíduos de herbicidas de determinados grupos químicos, nutrição adequada e pH do solo acima de 5,5.

2.2.IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DA CANOLA

Sendo a terceira oleaginosa mais importante no mundo, ficando atrás somente da palma e da soja, a canola, além de ser utilizada na indústria alimentícia, também é matéria-prima para produção de biocombustíveis (biodiesel e bioquerosene). Estudos sobre a canola cresceram apenas a partir da década de 1970, mas seu cultivo vem aumentando a cada ano devido aos bons resultados obtidos em relação à produtividade, além de ser uma excelente alternativa de rotação de culturas (DEMARCO & CANDATEN, 2019).

A inserção do cultivo da canola é uma oportunidade de diversificação de cultivos e aumento na produção de grãos oleaginosos no inverno na região Sul ou na safrinha na região

Centro-Sul do Brasil, além de propiciar o aproveitamento dos meios produtivos, possibilitando a geração de renda extra aos produtores rurais em uma época do ano em que tradicionalmente o solo ficaria sob pousio (FERREIRA et al., 2014). De acordo com a CONAB (2020), na safra de 2019, o Brasil teve uma área cultivada com a cultura da canola de 33,9 mil ha, com uma média de produção de 1363 kg.ha⁻¹, equivalente a 46,2 mil toneladas. O Rio Grande do Sul é responsável por 97,6% da produção, com 33,1 mil ha cultivados. Na safra de 2021 a área cultivada foi de 39,1 mil ha, com uma média de produção de 1404 kg.ha⁻¹, equivalente a 54,9 mil toneladas, sendo 38,3 mil ha cultivados no Rio Grande do Sul (CONAB, 2021).

Embora o Rio Grande do Sul seja o maior produtor brasileiro de canola, na região de Cachoeira do Sul, a produção é pouco significativa, pois não é estimulada em razão da deficiência de mercado para o grão (IBGE, 2017). Este fato torna a atividade inviável, além de não haver dados suficientes para que seja realizado uma boa implantação e manejo da cultura nesta região. Além destes fatores, há o prevalecimento de monocultivos, com a implantação de gramíneas no período de inverno. Desta forma, o cultivo da canola é uma boa opção de cultura de inverno, possibilitando a rotação de culturas e gerando renda ao produtor rural nesse período.

Os primeiros registros de comercialização de canola no Brasil datam de 1981, os quais não foram muito animadores devido ao baixo preço comercializado, causando prejuízo aos produtores (DIAS, 1992). Com a adesão dos produtores à cultura, houve a consolidação dos canais de comercialização, principalmente com a participação das indústrias de extração de óleo fomentando a produção em sistema de garantia de compra via contrato de compra e venda antecipada (EMBRAPA, 2014).

Mundialmente, de acordo com os dados da CONAB (2017), na União Europeia estão os maiores produtores e consumidores de canola, com uma produção na safra 2016/17 de 20,0 milhões de toneladas do grão. O Canadá é o segundo maior produtor de grãos, com uma produção da ordem de 18,5 milhões de toneladas. Sua produção de óleo é estimada em torno de 3,9 milhões de toneladas, com um consumo interno de 0,8 milhão de toneladas, enquanto 3,2 milhões de toneladas de óleo são destinadas à exportação. De acordo com a CONAB (2017), na safra 2016/2017 a produção mundial de óleo de canola foi, em torno, de 27,1 milhões de toneladas. A maior produtora, a União Europeia, é responsável por cerca de 35%, seguida pelo Canadá com 24% da produção deste óleo. No caso do preço do farelo de canola, a relação é de, aproximadamente, 75% do preço do farelo de soja em função do valor alimentar.

Segundo dados da FAO (2021), em dezembro de 2020, os preços internacionais da canola registraram o nono aumento mensal consecutivo, motivado principalmente pela baixa estimativa de produção do Canadá para a safra 2020/2021. Além disso, na União Europeia, espera-se que a recuperação da produção na safra 2021/22 seja limitada devido aos plantios abaixo da média. Com relação aos óleos vegetais, houve aumento nos preços dos óleos de soja, palma, canola e girassol, devido à robusta demanda global de importação.

Historicamente, no Sul do Brasil, o preço do óleo de canola nas indústrias de extração é 30% superior ao óleo de soja; já o óleo de girassol é cerca de 20% superior ao óleo de soja. A valorização ocorre em função de aspectos relacionados às características do óleo destinado à alimentação humana. O farelo de canola possui emprego semelhante ao do farelo de soja, porém, existem demandas específicas para o farelo de canola, como no Chile, onde ele é empregado para a produção de salmão (EMBRAPA, 2014).

2.3. HÍBRIDOS DE CANOLA

Desde o final dos anos de 1990, quase 100% das lavouras brasileiras de canola empregam os híbridos Hyola (TOMM, 2009). No entanto, híbridos trazidos do Canadá, Hyola 401 e de Hyola 420 resultaram em grandes prejuízos por perdas em função da doença canela-preta causada pelo fungo *Leptosphaeria maculans*. Estes híbridos são considerados resistentes no Canadá e na Europa mostraram-se altamente suscetíveis e com grande risco de perdas no sul do Brasil, no Paraguai e em determinadas áreas da Argentina (TOMM et. al., 2014). Em estudos, foi verificado que o grupo de patogenicidade da canela-preta presente nos países sul-americanos é o mesmo que ocorre na Austrália (GAETÁN, 2005; TOMM, 2005). A partir disso, foi possível a retomada do cultivo da canola com maior segurança com o emprego dos híbridos Hyola 43 e Hyola 60 que possuem resistência derivada de *Brassica rapa ssp. silvestris* (TOMM et. al., 2012).

Os híbridos de canola quando comparados com cultivares de polinização aberta apresentam potencial produtivo superior e maior vigor de sementes, emergindo mais rápido e mais uniformemente, resultando em lavouras com maior uniformidade de maturação (Figura 2). Assim, além da resistência genética à canela-preta, os híbridos de canola apresentam rendimento de grãos em média 23% a 32% superior ao rendimento das cultivares de polinização aberta (GOODWIN, 2005). Os híbridos importados para o Brasil, oriundos do programa de melhoramento australiano, são produzidos em diversos países, como Argentina, Austrália, Nova Zelândia e Chile.

Figura 2 - Uniformidade da maturação de híbrido de canola.



Fonte: Autora.

A obtenção de sementes onde se cultiva canola transgênica é evitada para reduzir o risco de contaminação e introdução de plantas de canola resistentes a herbicidas na América do Sul, através de eventual cruzamento com nabo forrageiro e nabiça (TOMM, 2009). O aprimoramento do manejo da canola passa pelo conhecimento da influência do clima nos estádios fenológicos e na produtividade da planta (KRÜGER et al., 2014). A escolha da época de semeadura adequada é uma das práticas de maior importância para explorar os recursos ambientais e genéticos da cultura, em vista que a coincidência dos estádios fenológicos com as condições climáticas favoráveis ao desenvolvimento da cultura pode interferir nos teores de óleo e proteína dos grãos, e conseqüentemente no rendimento (MELGAREJO. et al., 2014).

Alguns híbridos possuem característica genética que promove o ciclo de cultivo mais curto, como os híbridos Hyola 432, Hyola 433 e Hyola 43 (TOMM, 2009). Estes híbridos apresentaram menor produtividade quando comparados com genótipos de ciclo longo, dependendo das condições de cultivo. Os híbridos Hyola 571CL e Hyola 575CL possuem a característica de apresentar tolerância ao grupo químico das imidazolinonas, obtida via mutação pontual que inibe a enzima acetohidroxiácido sintetase (AHAS). Esta

característica foi obtida por melhoramento convencional empregando a tecnologia conhecida como não-OGM (organismo geneticamente modificado) (BREMER et al., 2011). Esta tecnologia é conhecida como Sistema Clearfield® (CL), e combina o emprego de híbridos CL com os herbicidas imazamoxi ou metalachlor, possibilitando o controle químico da maioria das plantas daninhas de folhas largas e de gramíneas.

Em estudo, Rigon et al. (2017) relataram o Hyola 575 CL como o híbrido com maior rendimento de grãos dentre os 38 híbridos avaliados, com 2158 kg.ha⁻¹, 43,7% de óleo e 20,8% de proteínas nos grãos e ciclo de 158 dias. Comin (2016), em avaliação de épocas de cultivo, obteve maior valor de peso de mil grãos com o híbrido HLHT B4. Já os híbridos HLHT B4, Hyola 61 e Hyola50 foram mais produtivos na semeadura de 3^o época (01/04). O híbrido Hyola 433 foi mais produtivo quando semeado na 5^a época de semeadura (13/05).

2.4.COLHEITA

A deiscência natural é um mecanismo comum de dispersão de sementes, como é o caso da canola que além da deiscência, possui maturação acrópeta, ou seja, maturação desuniforme e de baixo para cima (WANG et al., 2011; ZHU et al., 2012). A canola possui síliquas com alta deiscência natural, maturação não uniforme e de baixo para cima. Desta forma, essas características tornam a operação de colheita um dos fatores decisivos no rendimento da cultura. Tendo em vista a redução das perdas, a colheita da canola pode ser realizada de duas formas, sendo estas por meio do corte-enleiramento ou colheita direta (TOMM, 2007).

O corte-enleiramento (Figura 3) consiste em realizar o corte das plantas e amontoá-las em leiras no campo para que ocorra a redução da umidade dos grãos e posteriormente os grãos sejam trilhados e armazenados. De acordo com Tomm (2007), a operação de corte-enleiramento deve ser realizada quando 40 a 60% dos grãos alteram a cor, ou seja, quando pelo menos a metade dos grãos já passaram de verde para a cor marrom ou preto (Figura 4). A partir do corte-enleiramento a cultura perde água, atingindo teor de umidade de cerca de 10%, estando pronta para colheita de 8 a 15 dias, de acordo com as condições ambientais.

Figura 3 - Simulação de colheita por corte-enleiramento.



Fonte: Autora.

Figura 4 - Maturação ideal para a colheita da canola.



Fonte: Autora.

A operação de colheita direta deve ser realizada quando o teor de umidade dos grãos estiver em torno de 18%, uma vez que a canola possui maturação heterogênea. Quando a colheita é realizada em grãos com umidade alta, estes podem sofrer amassamento. Na colheita com umidade muito baixa, os grãos são suscetíveis à deiscência natural, assim como perdas por quebra durante a operação de colheita (MENDONÇA et al., 2016; TOMM, 2007). No Brasil, grande parte da área cultivada com canola tem sido colhida pela colheita direta, por apresentar menor custo. Entretanto, neste método de colheita, a diferença na produtividade de grãos, antes e após temporais de ventos e chuvas, indicam perdas superiores a 30%, causados pela deiscência natural da cultura (TOMM, 2005).

2.5. ÓLEO DE CANOLA

A canola é uma cultura oleaginosa que foi obtida a partir do melhoramento genético da colza (*Brassica napus*) (FIGUEIREDO 2003; BARTHET 2015). O processo do melhoramento genético se deve ao fato da presença de elevados teores de ácido erúico e glucosinolatos nos grãos de colza (TOMM, 2006). Com isso, pesquisadores canadenses trabalharam na obtenção de uma planta melhorada geneticamente a fim de obter teores reduzidos de ácidos erúico (menores que 2%) e glucosinolatos (menores que 30 μ moles). A partir disso, surgiu a sigla para “Canadian Oil Low Acid” (CANOLA), que significa “óleo Canadense com baixo teor de ácidos” (MARABESI, 2014; TAGOL, 2006; THOMAS, 2003). Desta forma, os grãos de canola apresentam teores reduzidos desses componentes que em grande quantidade são nocivos ao organismo animal (FIGUEIREDO et al., 2003).

A canola é uma das culturas oleaginosas de maior ascensão, sendo responsável por 16% da produção de óleo vegetal (YANG, et al., 2013). Ela ocupa o terceiro lugar no mundo em produção de biodiesel, atrás apenas do óleo de soja e óleo de palma (VIEIRA, 2010; SCHILLINGER, 2016). O óleo de canola está entre os mais saudáveis, destacando-se em relação à composição de ácidos graxos, possuindo menores teores de gorduras saturadas, em torno de 6%, quando comparada a outros óleos, como os óleos de soja, milho e azeite de oliva, que possuem 15, 13 e 14% de gorduras saturadas respectivamente, maiores teores de gorduras monoinsaturadas, além de alto teor de vitamina E, e ômega-3 (MENDONÇA et al., 2016; JUDD et al., 2009; REDA, 2004).

Os grãos da produção brasileira possuem cerca de 40% de óleo e 38% de proteína (BARTHET 2015). Tanto o desempenho produtivo quanto o teor de óleo e proteína da canola são influenciados pela época de semeadura dos híbridos. A data de semeadura adequada é

composta por um conjunto de fatores ambientais que influenciam a produção de grãos, a arquitetura da planta e o desenvolvimento, os quais são definidos pelo zoneamento agroclimático de cada região. Os maiores rendimentos de grãos são obtidos quando a canola é semeada na primeira época da janela de semeadura, durante os meses de abril a maio no Brasil. Entretanto, os maiores teores de óleo são obtidos em épocas de semeadura tardia (CONFORTIN et al., 2019; GARCIA, 2017).

2.6.FARELO DE CANOLA

O farelo de canola é um subproduto proveniente da extração do óleo. Este não é um produto utilizado diretamente na alimentação humana, mas é amplamente utilizado em dietas para animais como fonte de proteína e aminoácidos balanceados, além de possuir baixo teor de ácido erúico (ROSTAGNO, 2017; BARTHET, 2015). Desta forma, o farelo de canola pode substituir o farelo de soja. Entretanto, possui valor energético menor e contém aminoácidos menos digeríveis (NEWKIRK, 2009). A diferença entre os farelos de soja e canola é devido ao maior teor de fibras no farelo de canola, o que reduz a digestibilidade da energia e dos aminoácidos (BELL, 1993). Em média, o farelo de canola apresenta aproximadamente 37% de proteína bruta, 10% de fibra bruta, 0,6% de cálcio, 0,3% de fósforo disponível, 2,0% de lisina, 0,8% de metionina, 1,6% de metionina + cisteína e energia de aproximadamente 7118 kJ kg⁻¹ (ROSTAGNO, 2017).

De acordo com Red-Spice (2018), quando comparado ao farelo de soja, as taxas de inclusão do farelo de canola em dietas para aves são limitadas devido à presença de vários fatores antinutricionais, incluindo glucosinolatos, taninos, ácido fítico e componentes da fibra. Entretanto, a digestibilidade energética do farelo de canola pode ser aumentada pela redução do teor de fibras ou pelo aumento da fermentação microbiana de resíduos. Os componentes fibrosos originam-se principalmente da fração da casca da semente de canola (BELL e SHIRES, 1982) e consistem em celulose, polissacarídeos não celulósicos, lignina e polifenóis, glicoproteínas e minerais associados às paredes celulares (SLOMINSKI e CAMPBELL, 1990; SLOMINSKI et al., 1994).

A presença destes fatores antinutricionais pode dificultar o crescimento de animais, interferindo na digestão e absorção de nutrientes (PAYVASTEGAN et al., 2017; MORAES et al., 2015; WICKRAMASURIYA et al., 2015). Elevado conteúdo de fibra no farelo de canola pode afetar o desempenho do crescimento de animais, a menos que seja compensado pela adição de gordura para obter dietas isoenergéticas (PEDERSEN et al., 2016). De acordo

com Parr et al. (2015), até 20% de farinha de canola com baixa concentração de glucosinolato pode ser introduzida em dietas para suínos desmamados e taxas de inclusão de até 40% podem ser possíveis sem reduzir o desempenho do crescimento. Altos níveis de glucosinolatos interferem na síntese do hormônio tireoidiano, causando danos no fígado e diminuição de apetite (TRIPATHI e MISHRA, 2007).

2.7.BIOCOMBUSTÍVEIS - ETANOL

Dentre os biocombustíveis, o etanol é considerado uma alternativa para diminuir problemas ambientais e energéticos (EMBRAPA, 2011). Este biocombustível pode ser classificado como de primeira, segunda, terceira ou quarta geração. O etanol de primeira geração é um biocombustível produzido a partir da sacarose, extraída diretamente a partir do processamento industrial de espécies vegetais, como a cana-de-açúcar, o milho, a beterraba, dentre outros. O etanol de segunda geração é produzido a partir da lignocelulose, encontrada no bagaço ou palha da cana-de-açúcar, sorgo, milho, beterraba, dentre outros (BNDES; CGEE, 2008). A lignocelulose é o grupo de compostos orgânicos de maior abundância na biosfera, representando 50% de toda biomassa terrestre (SARKO, 1997). A lignina, após a celulose, é o material orgânico de origem vegetal mais abundante. A lignina tem a função de ligação entre a celulose e a hemicelulose, elementos estruturais da parede celular vegetal, sendo necessário sua retirada para conversão da celulose e da hemicelulose em açúcares redutores e em seguida a fermentação destes e produção do bioetanol (BARROS, 2017).

O etanol de segunda geração vem sendo produzido no Brasil desde 2010. É obtido através do processamento da biomassa por meio do processo chamado de hidrólise, em que se liquefaz as fibras vegetais com o uso de água em condições sub ou supercríticas, de ácidos ou enzimas específicas. Assim, subprodutos como o bagaço e a palha tornam-se aproveitáveis. Este processo de conversão da biomassa lignocelulósica em etanol de segunda geração envolve quatro etapas: o pré-tratamento, que rompe a estrutura cristalina da celulose; a hidrólise, para transformar os polissacarídeos em açúcares; a fermentação, que converte os açúcares em etanol; e a destilação, que visa à separação de componentes da mistura (COSTA, 2014; SANTOS et al., 2012). Este processo de fabricação de etanol de segunda geração acarreta um aumento de até 50% na produção total do biocombustível (LORENZI, 2019).

Ambos os combustíveis, primeira e segunda geração, apresentam as mesmas características em termos de produto, tendo as mesmas vantagens do mercado em ascensão e da demanda. O etanol de segunda geração é uma alternativa viável para aumentar a

produção no Brasil, onde há um grande potencial para produção deste biocombustível em larga escala. A utilização de resíduos como palhas e bagaços, sem a necessidade de aumentar as áreas cultivadas para obtenção da matéria-prima (MARTINS et al., 2014), possibilitando ganhos de produtividade por tonelada de matéria-prima processada, ao mesmo tempo que permite melhorar a utilização dos resíduos, gerando menor impacto ambiental (ANSANELLI, et al., 2016).

O etanol de terceira geração apoia-se no mesmo princípio do etanol de segunda geração, ou seja, produzir etanol sem competir pela área utilizada para produção de alimentos. O etanol de terceira geração é produzido através da utilização da maquinaria bioquímica de microrganismos, algas e bactérias, na desintegração da parede celular da biomassa. As algas por serem ricas em polissacarídeos, produzem grandes quantidades de biomassa em função da alta eficiência na captação de radiação solar e CO₂, possuindo um baixo custo de produção (KUMAR et al, 2008). Outra vantagem das algas quando comparada à biomassa residual lignocelulósica é a ausência de lignina, reduzindo os custos de pré-tratamento para sua remoção, já que esta macromolécula polifenólica é a principal barreira para hidrólise da celulose.

O etanol de quarta geração é uma integração das demais gerações. Consiste em um conjunto de alterações na própria planta por meio de engenharia genética, melhorando organismos fotossintetizantes, como algumas algas e plantas, visando otimizar o consumo de CO₂, produzindo maior quantidade de glicose (LU; SHEAHAN; FU, 2011), isso permite aumentar a eficiência dos processos empregados na produção de etanol. Neste caso, é empregada a modificação genética da planta para além de produzir mais celulose e hemicelulose, expressar enzimas capazes de promover a digestão da parede celular (CORTEZ, 2010).

2.8.MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

Os materiais lignocelulósicos são as fontes renováveis mais abundantes na natureza. A lignocelulose é constituída de carboidratos como, celulose e hemicelulose, lignina e minerais. São hexoses e pentoses com grande potencial para produção de álcool, produtos químicos e produtos para a alimentação (SÁNCHEZ, 2009). A lignina junto com a hemicelulose, forma uma proteção em volta da celulose, unindo as células vegetais (HAMELINCK, VAN HOOIJDONK, FAAIJ, 2005). A biomassa lignocelulósica é composta por cerca de 35 a 50% de celulose, 20 a 35% de hemicelulose e 10 a 25% de

lignina, variando de acordo com a origem do vegetal (ANDRADE et al., 2018). Os resíduos agroindustriais do processamento da cana-de-açúcar como o bagaço, possuem de 32 a 48% de celulose, 19 a 24% de hemiceluloses e de 23 a 32% de lignina, enquanto sua palha tem de 40 a 44% de celulose, 30 a 32% de hemiceluloses e 22 a 25% de lignina (SANTOS et al., 2012).

A celulose é o principal componente estrutural das células vegetais. É um polissacarídeo formado por moléculas de glicose, um homopolímero linear unido entre si por ligações de hidrogênio, constituído por unidades de anidro-D-glucose unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4). Ao longo da estrutura da celulose, se repete a unidade da celobiose (4-O- β -D-glucopiranosil-D-glucopiranosose) que, por consequência da ligação glicosídica do tipo β -(1 \rightarrow 4), apresenta duas moléculas de anidrogucose espacialmente invertidas entre si (FENGEL e WEGENER, 1989).

Em vegetais superiores, cada unidade de anidrogucose pode fazer até três ligações de hidrogênio, sendo duas intracadeia e uma com uma das hidroxilas de uma cadeia vizinha formando cadeias de celulose adjacentes orientadas linearmente interagindo por forças dispersivas de van der Waals (NISHIYAMA et al., 2002). As hemiceluloses são heteropolissacarídeos que podem ser hidrolisados em açúcares; estes podem apresentar ramificações em sua cadeia cuja composição química varia conforme a matriz lignocelulósica (FENGEL e WEGENER, 1989). Desta forma, as hemiceluloses podem conter pentoses (D-xilose, L-arabinose), hexoses (D-glucose, D-manose e D-galactose), ácidos urônicos (ácido 4-O-metil-D-glucurônico) e, eventualmente, ácido acético (BEG et al., 2001). As hemiceluloses ocorrem, geralmente, nas paredes celulares primárias e secundárias, onde recobrem a superfície das fibrilas de celulose, formando arranjos estruturais menos organizados do que a celulose e por isto são mais acessíveis à hidrólise por agentes químicos ou enzimáticos (HARRIS e STONE, 2008).

A lignina presente na parede secundária das células vegetais é um componente polimérico amorfo, onde atua como uma barreira e protege os polissacarídeos de processos de degradação química e biológica (DAVIN et al., 2008). Na matriz, as hemiceluloses associam-se covalentemente à lignina através dos complexos lignina-carboidrato, que fortalecem a coesão entre as macromoléculas e aumentam a recalcitrância do composto (HARRIS e STONE, 2008). Assim, a matriz formada pela lignina é sintetizada após a celulose e as hemiceluloses para conferir resistência à parede celular, permitindo que as células do sistema vascular se desenvolvam (DAVIN et al., 2008).

2.9.HIDRÓLISE

Para aplicação em bioprocessos, a biomassa lignocelulósica deve ser tratada para quebrar a estrutura da lignina e hidrolisar a celulose e a hemicelulose, liberando os açúcares (CAMASSOLA, DILLON, 2009). As ligninas degradadas podem ser utilizadas na fabricação de espumas de poliuretanas, resinas fenólicas e epóxi, como fontes de fenol e etileno (LORA, 2002) e podem ser convertidas em fibras de carbono (KADLA, 2002). A hidrólise é uma reação química em meio aquoso, onde a água sofre dupla decomposição em reação com um composto: um hidrogênio da molécula de água é transferido para um dos produtos da reação e o grupo OH é transferido para o outro produto, degradando as cadeias poliméricas da celulose em monômeros de glicose com adição de pressão e altas temperaturas (HIJAZIN, 2010).

A hidrólise ácida consiste na quebra das moléculas de celulose, por meio da adição de ácido. O catalisador ácido utilizado nesse tipo de hidrólise age de maneira rápida na conversão da celulose em hexoses (GURGEL, 2010; OLIVEIRA; VASCONCELOS, 2006). Em meio aquoso, o ácido dissocia-se formando o íon hidroxônio, transportado para o interior da biomassa para promover a quebra das ligações glicosídicas (GURGEL, 2010; HAMELINCK, 2005).

A hidrólise básica ou hidrólise alcalina ocorre entre um éster e uma base inorgânica (REIS, 1993). Nessa reação, uma base é utilizada no lugar da água, fazendo com que no final o produto gerado seja um sal alcalino, um ácido ou álcool (POLITI, 1962). Como exemplo, a hidrólise do acetato de etila resulta em acetato de sódio e álcool etílico. As bases mais utilizadas nas hidrólises básicas são o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e hidróxido de magnésio.

A hidrólise enzimática é um processo biológico realizado com o uso de enzimas secretadas por microrganismos, essas enzimas funcionam como catalisadores e são responsáveis por várias fases do metabolismo, acelerando a velocidade das reações (REDDY, 2007). O uso destes biocatalisadores reduz a geração de subprodutos indesejáveis e dispensa a utilização de equipamentos resistentes à corrosão. Outra vantagem está nas condições de operação que são mais brandas do que em processos químicos, tanto para pressão como para temperatura e pH (CARVALHO, 2011; CASTRO, 2010; PIETROBON, 2008). Entretanto, na hidrólise enzimática o catalisador é de origem biológica e possui ações altamente específicas, sendo necessário um controle específico do meio de reação (OLIVEIRA; VASCONCELOS, 2006).

Entretanto, existe outra alternativa de hidrólise considerada ambientalmente correta que utiliza uma rota termoquímica, chamada hidrólise supercrítica/subcrítica. Neste método é utilizado como solvente a água (XU et. al., 2015). Essa tecnologia hidrotérmica além de reduzir a necessidade de solventes orgânicos, também realiza a reação em um baixo intervalo de tempo, sem geração de resíduos tóxicos como os gerados pela hidrólise ácida (ZHU et. al., 2015).

2.10. HIDRÓLISE SUBCRÍTICA

Outro método de hidrólise é com a utilização de água em estado subcrítico. A água subcrítica é um tratamento com uma ampla gama de aplicações, tais como extração, hidrólise e oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso (POURALI et al., 2009). A água em condições próximas do seu ponto crítico, temperatura de 374 °C e pressão de 22 MPa, é um solvente alternativo para hidrólise da biomassa. Neste estado, a penetração da água na estrutura complexa das matrizes lignocelulósicas ocorre com maior facilidade devido a sua baixa viscosidade e a sua alta difusividade (COCERO et al., 2018; MORESCHI et al., 2004). Próximo destas condições ocorre também o aumento do produto iônico da água, o qual favorece o desenvolvimento de reações de mecanismos iônicos (ROGALINSKI et al., 2005), além de reduzir a polaridade devido à diminuição da constante dielétrica.

A água, quando na região subcrítica, possui propriedades similares ao de um solvente orgânico em temperatura ambiente (WIBOONSIRIKUL et al., 2007), tornando-se um ácido ou uma base forte, agindo como reagente, solvente e catalisador (COCEROET al., 2018; MORESCHIET al., 2004). Desta forma, a biomassa passa por uma reação de hidrólise e despolimerização para formar compostos solúveis em água e produtos gasosos. Neste processo, o oxigênio presente na biomassa é removido por desidratação sob a forma de água e pela descarboxilação sob a forma de dióxido de carbono (REDDY et al., 2014). Este processo favorece a hidrólise da celulose e da hemicelulose, e este não ocorre em outros tipos de processos nos quais primeiramente a lignina deve ser removida para posteriormente romper as ligações glicosídicas da celulose e formar produtos de maior valor agregado (ROCHA et al., 2012).

Dentre as vantagens deste processo, o processo de hidrólise com água subcrítica permite a melhoria na fase de separação e na pureza do produto e diminui as limitações de transferência de massa, além de ocorrer de forma rápida. Alcança temperaturas elevadas em pouco tempo, apresenta menor risco de corrosão e mínima geração de resíduos, não utiliza

solventes tóxicos e não requer desintoxicação e neutralização após o tratamento (ZHU et al., 2015). Desta forma, minimiza os custos de produção e evita a necessidade de remoção do catalisador no produto, o que é tecnicamente difícil em reações convencionais (MELLO, 2015).

CAPÍTULO 3

Neste capítulo estão apresentados estudos relacionados ao desempenho produtivo dos híbridos de canola cultivados em três épocas de semeadura, rendimento de óleo e proteína dos grãos e avaliação dos métodos de colheita.

CULTIVO DE HÍBRIDOS DE CANOLA EM DIFERENTES ÉPOCAS: RENDIMENTO DE GRÃOS E QUALIDADE DO ÓLEO

Resumo

Rica em óleo e proteína, a canola é uma cultura bastante promissora e amplamente explorada como alternativa ao cultivo de grãos no período de inverno. Recentemente, o óleo de canola tem sido amplamente consumido devido a uma variedade de benefícios à saúde e aos baixos custos de produção. No entanto, impasses como determinar a época correta de semeadura e otimizar os métodos de colheita dificultam na expansão do cultivo. Nesse sentido, o objetivo do estudo foi avaliar o desempenho de dois híbridos de canola em três épocas de semeadura e diferentes métodos de colheita. O estudo foi realizado em Cachoeira do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil, em três safras (2019, 2020 e 2021), com dois híbridos (Hyola 433 e Hyola 575 CL) e três épocas de semeadura. Foram avaliados os métodos de colheita direta, colheita direta com aplicação de adjuvante, corte-enleiramento e corte-enleiramento com aplicação de adjuvante. Foram determinados os principais componentes do rendimento, além de parâmetros bioquímicos, como teor de óleo e proteína e determinação da qualidade do óleo (índices de acidez, peróxido, iodo, extinção e saponificação). Appropriadamente, este estudo indicou que a canola é significativamente sensível às condições climáticas, principalmente à temperatura e época de semeadura, reduzindo a produtividade de grãos e biomassa na semeadura tardia, resultando em graves perdas na colheita. Os teores de óleo e proteína do grão foram afetados pelas condições climáticas. No entanto, o teor de proteína não foi afetado pela semeadura tardia. O óleo de canola apresentou boas condições de qualidade química, com correlação entre as culturas com maior rendimento de óleo e melhor qualidade do óleo.

Palavras-chave: *Brassica napus* L., desempenho agrônômico, rendimento de grãos, qualidade do óleo, épocas de semeadura

3.1. INTRODUÇÃO

A canola (*Brassica napus* L.) é uma espécie de significativa importância na segurança alimentar em diversas regiões do mundo. (PIXLEY et al., 2022). Explorada como uma excelente opção para rotação de culturas, a espécie atua diretamente no uso e eficiência de água e nutrientes, disponibilizando esses recursos para o cultivo subsequente (MADSEN et al., 2022). Além disso, o óleo e a farinha de canola são produtos importantes aplicados em diversas áreas, como indústria, agricultura, pecuária etc. A canola foi obtida a partir do melhoramento genético das espécies *Brassica napus* e *Brassica campestris*, para reduzir os teores de ácido erúico e glucosinolatos (WANG et al., 2022). Atualmente, a canola é a segunda oleaginosa mais cultivada depois da soja, com uma produção de 68 milhões de toneladas em 2020, proporcionando um volume global de quase 28 milhões de toneladas de óleo de canola em todo o mundo (DI LENA et al., 2021). O óleo de canola é o terceiro mais consumido dos óleos comestíveis, depois dos óleos de soja e palma (FLAKELAR et al., 2022). A espécie é caracterizada como a segunda maior oleaginosa, representando aproximadamente 13% da produção mundial (IQBAL et al., 2022).

Embora a canola seja uma cultura promissora, existem algumas lacunas que geram impasses em seu cultivo e produtividade, como a época de semeadura devido à sensibilidade da cultura às condições climáticas e às dificuldades no momento da colheita. Canola está estabelecida em uma variedade de zonas climáticas, desde ambientes de baixa temperatura até regiões com baixo desempenho anual de precipitação (BUTKEVIČIENĖ et al., 2021). O crescimento da canola é controlado desde a emergência das plântulas até a floração por fatores fototérmicos e desde a floração até a maturidade pela temperatura (MARJANOVIĆ-JEROMELA et al., 2019). A data de semeadura da canola é escolhida para otimizar o crescimento e o desenvolvimento em diferentes condições ambientais.

No Hemisfério Norte, as datas de semeadura no início do outono podem corresponder a condições de seca, e as datas de semeadura posteriores podem não permitir o crescimento adequado para a sobrevivência no inverno, principalmente devido às baixas temperaturas nos primeiros períodos fenológicos (RAHIMITANHA et al., 2022). Cenário semelhante foi observado no Brasil, onde estudos destacaram que o atraso na semeadura resultou em menor duração da floração, rendimento de grãos e teor de óleo (ROSA et al., 2020). Assim, para obter altas produtividades, a época ideal de semeadura é um parâmetro fundamental, e estabelecer a otimização dessa variável permite aumentar os ganhos potenciais e economicamente viáveis de produção do plantio de canola nessas regiões (BUTKEVIČIENĖ

et al., 2021). Apropriadamente, a otimização das práticas de manejo que afetam diretamente os componentes agronômicos das plantas é uma estratégia crucial para aumentar a produtividade de grãos e a eficiência do uso de recursos (WU e MA, 2016).

Além disso, a data de semeadura afeta diretamente parâmetros agronômicos fundamentais, como a altura da planta, o número de vagens por planta e o peso de 1.000 sementes (BUTKEVIČIENĖ et al., 2021). Estudos indicaram que um atraso na semeadura em aproximadamente 30 dias após as datas apropriadas de semeadura resultou na redução do rendimento de grãos (NEUPANE et al., 2019). Este cenário é resultado de uma estação de crescimento mais longa e um estágio reprodutivo mais precoce, em que a planta não é influenciada pela alta umidade no final da primavera e estresse térmico (ZELEKE et al., 2014). Por outro lado, a data de semeadura tardia pode resultar na antecipação do florescimento e encurtar o ciclo, fazendo com que o ciclo reprodutivo esteja em períodos de restrição hídrica, causando redução na produtividade e qualidade dos grãos (MONFARED et al., 2020).

No entanto, a viabilidade de um longo período de semeadura, do final do verão ao final do outono, quando as condições edafoclimáticas limitam significativamente a germinação das sementes e, conseqüentemente, a produtividade de grãos, é uma lacuna significativa a ser preenchida, principalmente devido à precisão da época de semeadura e o quanto seus ajustes afetam a produção agrícola em ambientes subtropicais (MEIER et al., 2020). Contextualmente, a exploração de práticas de manejo agronômico adequadas tem sido um dos pontos-chave da agricultura moderna para lançar luz sobre estratégias para maximizar o potencial produtivo das culturas e fornecer o produto final com base na demanda crescente e sob princípios sustentáveis (ZHANG et al., 2020). Atualmente, o cenário científico relata falta de informações sobre estudos com foco na época de semeadura e práticas de manejo e seus impactos nos componentes de rendimento e qualidade dos grãos de canola.

Apropriadamente, estabelecer parâmetros que potencializem os ganhos de produtividade da canola nas regiões produtoras é fundamental e os efeitos instigarão a promoção de informações valiosas e incentivos científicos para explorar o máximo potencial produtivo e agregar valor à espécie. Portanto, gerar orientações aos agricultores e profissionais que ambicionam obter alta produtividade e a produção de matéria-prima de qualidade preenche uma importante lacuna observada, principalmente devido à exploração da lavoura com segurança. Assim, os objetivos deste estudo foram: (i) identificar a época ideal de semeadura para diferentes cultivares de canola em uma região subtropical, (ii)

estabelecer o desempenho dos principais parâmetros agrônômicos e bioquímicos e (iii) explorar a aplicação de diferentes práticas de colheita como incremento ao estabelecimento de parâmetros ótimos para o cultivo da canola. Por fim, as informações oriundas deste estudo podem ser direcionadas para a promoção da pesquisa científica e da disseminação do conhecimento para contornar as limitações do cultivo da canola e obter instruções mais precisas sobre as práticas de manejo a serem adotadas.

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1. Caracterização do local

O estudo foi realizado no Laboratório de Engenharia de Processos Agroindustriais (LAPE) da Universidade Federal de Santa Maria, em parceria com a Estação Agronômica da Universidade do Estado do Rio Grande do Sul, Cachoeira do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil (30° 02 ' 20" S, 52° 53' 38" W; altitude de 125 m acima do nível do mar). Os experimentos foram conduzidos durante as safras de 2019, 2020 e 2021. O clima da região é classificado como Cfa, subtropical úmido, com precipitação média anual variando de 1600 a 1900 mm e temperatura média anual de 20°C (BECK et al., 2018).

3.2.2. Desenho experimental

O experimento foi conduzido em três épocas de semeadura, adequadas de acordo com os fatores climáticos de cada ano. Em 2019, o cultivo foi implantado nas datas de 7 de junho, 21 de junho e 5 de julho. Em 2020, as semeaduras foram realizadas nos dias 7 de maio, 27 de maio e 12 de junho. Finalmente, em 2021, as semeaduras foram estabelecidas em 27 de abril, 12 de maio e 25 de maio.

Foram utilizados os híbridos Hyola 575 CL e Hyola 433, implantados no espaçamento de 34 cm e profundidade de semeadura de aproximadamente 2 cm, mantendo uma densidade populacional de 440 mil plantas ha⁻¹. O procedimento de colheita foi realizado manualmente, utilizando-se os métodos de colheita por linha de corte com e sem adjuvante e colheita direta com e sem adjuvante, com dessecação prévia com o herbicida de contato Diquat 200 SL Rainbow (dibrometo Diquat; Diquate) na dose de 1,5 L.ha⁻¹. O adjuvante utilizado foi um adjuvante à base de látex (Podstik) na dose de 1,5 L.ha⁻¹. O

procedimento de colheita foi realizado quando a umidade dos grãos estava em torno de 18%. O corte foi realizado quando as plantas atingiram a maturidade fisiológica.

O delineamento experimental adotado foi de blocos casualizados com quatro repetições, sendo cada unidade experimental composta por 4 m². A adubação de base foi realizada com 250 kg.ha⁻¹ de N, P e K na formulação 2-30-15 e adubação nitrogenada em cobertura de 120 kg.ha⁻¹ de N, conforme interpretação da análise de solo do Manual de Fertilização. A colheita e a debulha foram realizadas manualmente para quantificar o rendimento de grãos e a produção de biomassa (colmos e siliquas). Para comparar os valores obtidos, foram avaliadas amostras de canola obtidas de uma área de cultivo comercial, fornecidas por um produtor rural de Cachoeira do Sul para as três safras (2019, 2020 e 2021). Essas amostras eram do híbrido Diamond, que foi determinado como um híbrido comercial.

3.2.3. Componentes agronômicos

Para estabelecer uma parametrização dos distintos tratamentos aplicados, foi realizada uma caracterização agronômica. Os componentes agronômicos determinados foram produtividade de grãos (kg.ha⁻¹), peso de mil grãos e produção de biomassa (kg.ha⁻¹). Essas avaliações foram realizadas separadamente para talos e siliquas, que foram separados manualmente.

3.2.4. Procedimentos de colheita

Foram realizados quatro métodos de colheita: colheita direta (CD), colheita por corte-enleiramento (CE), colheita direta com adição de adjuvante (CDA) e colheita por corte-enleiramento com adição de adjuvante (CEA). Além disso, o rendimento de grãos foi determinado para cada método de colheita.

3.2.5. Procedimento analítico

3.2.5.1. Teor de lipídios

A análise foi realizada de acordo com o método da AOAC (1995). Para tanto, amostras de grãos foram colocados em dispositivo extrator Soxhlet contendo 200 mL de

95% PA n-hexano (Dinâmica, Brasil). O frasco foi aquecido para evaporar o solvente que se desloca na fase gasosa em direção ao condensador (condensador extrator médio de 31 mm), convertendo em líquido e pingando no cartucho contendo a amostra. A amostra foi mantida em um ciclo de extração por seis horas, após a extração, o solvente foi evaporado da amostra de óleo por um evaporador rotativo (RE – 52A). Em seguida, a amostra foi colocada em um dessecador para remover a umidade e assim calcular o teor de lipídios pela diferença de peso.

3.2.5.2. Teor de proteína do grão

O método de Kjeldahl (AOAC 1995) foi utilizado para determinar o N total por titulação a partir a digestão e destilação do produto das matérias-primas e conversão em proteína bruta pelo fator 6,25 (VILLEGAS et al., 1985). Para a digestão é utilizado a amostra de grãos, mistura catalizadora e ácido sulfúrico, esta mistura é colocada em bloco digestor onde a temperatura é aumentada gradativamente até atingir a temperatura de reação de 350 °C. Após a amostra digerida, esta é destilada em destilador de N para posterior titulação.

3.2.5.3. Índice de acidez

O índice de acidez foi realizado convertendo a porcentagem de Ácidos Graxos Livres na solução de éter etílico/álcool etílico mais amostra e a quantidade (mg) de hidróxido de potássio necessária para neutralizar 1 g da solução avaliada, conforme metodologia descrita em AOCS (2004).

3.2.5.4. Índice de peróxido

O índice de peróxido foi determinado pelo método iodométrico, que se baseia na medição do iodo (I_2) produzido pela oxidação do iodeto de potássio (KI) pelos hidroperóxidos presentes no óleo de canola em solução de óleo com ácido acético-isooctano e iodeto de potássio saturado. O iodo produzido foi titulado com tiosulfato de sódio ($Na_2 S_2 O_3$), na presença de amido como indicador. O índice de peróxido foi expresso em miliequivalentes de O_2 por quilograma de óleo (MORETTO et al., 2002).

3.2.5.5. Índice de iodo

O valor de iodo foi determinado de acordo com a metodologia proposta por Moretto et al. (2002). O procedimento consistiu em medir o grau de insaturação das gorduras, uma vez que cada dupla ligação de ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio. Mais especificamente, é o número de gramas de iodo absorvido por 100 g de gordura ou óleo. Para isto, a amostra de óleo foi solubilizada em tetracloreto de carbono e adicionada a solução de Wijs (iodo e cloro), após manter as amostras por 30 min em ambiente escuro, foi adicionado solução de iodeto de potássio 15% e água destilada, após isso foi feita a determinação do índice de iodo por titulação com tiosulfato de sódio 0,1N, utilizando solução de amido como indicador. Assim, quanto maior a insaturação do ácido graxo, maior sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior o número de iodo.

3.2.5.6. Coeficiente de extinção

O grau de oxidação do óleo foi medido em análise espectrofotométrica ultravioleta (UV-1900, Shimadzu, Japão) por meio da absorção em 232 nm e 268 nm por compostos presentes no óleo resultantes da deterioração oxidativa. O método consistiu na medição espectrofotométrica da absorbância entre 220 nm e 320 nm (varredura) ou pontualmente a 232 nm e 268 nm de uma solução da amostra diluída em solvente opticamente neutro (octano (ISO) P.A.) conforme descrito em AOCS (2003). Para realizar esta análise, o óleo foi diluído de modo que a leitura de absorbância se mantivesse entre 0,2 e 0,8 E^{1%} 1cm.

3.2.5.7. Índice de saponificação

O valor de saponificação foi determinado de acordo com a metodologia descrita por Moretto et al. (2002). Para o procedimento, foi adicionado a amostra de óleo em solução alcoólica de KOH e submetidos em refluxo por 1 hora, após o resfriamento foi adicionado fenolftaleína como indicador e a amostra titulada com HCl 0,5 N. O procedimento possibilitou verificar o volume de KOH necessário para saponificar 1 g da amostra de óleo.

3.2.5.8. Análise estatística

Para este estudo, foram avaliados estatisticamente os resultados obtidos em época de semeadura e diferentes procedimentos de colheita nos componentes agronômicos e na qualidade do óleo de canola. Foi aplicado o software Sisvar[®] 5.6 e considerado nível de significância de 95% ($p < 0,05$).

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Parâmetros climáticos e parâmetros agronômicos

A Tabela 1 mostra a baixa produtividade de canola nas distintas safras, sendo a safra 2019 a mais produtiva para o híbrido Hyola 433, na safra 2020 o híbrido Hyola 575 CL, na safra 2021, a maior produtividade de grãos foi obtida na primeira época de semeadura, tanto para os híbridos Hyola 433 quanto Hyola 575 CL. Na safra 2019, os períodos de semeadura tardia ocorreram devido às condições climáticas severas, uma vez que no momento da semeadura (abril/maio) o excesso de água levou à necessidade de replantar a cultura. A ressemeadura do experimento em épocas tardias acabou sendo realizada fora do zoneamento agroclimático da região, que indica o período de semeadura entre a segunda quinzena de abril até a primeira quinzena de junho. Esse fator resultou em produtividade abaixo da média do Estado do Rio Grande do Sul (aproximadamente 1422 kg ha^{-1}) (CONAB, 2020).

Na safra 2020, pode-se observar que o híbrido Hyola 433 apresentou maiores rendimentos produtivo na primeira e segunda época de semeadura, enquanto o híbrido Hyola 575 CL apresentou maior desempenho produtivo na segunda época de semeadura, tendo uma redução drástica de produtividade para ambos os híbridos na terceira época de semeadura. Quanto à produção de biomassa, tanto para massa de colmo quanto de síliqua, os maiores resultados foram encontrados para o híbrido Hyola 575 CL na primeira e segunda época de semeadura.

Na safra 2021, a produção de biomassa de colmos foi mais expressiva na primeira e segunda época de semeadura para o híbrido Hyola 575 CL, enquanto para a produção de síliquis, a maior produção de biomassa foi obtida no híbrido Hyola 433 na segunda época de semeadura. O peso de 1.000 grãos pode estar relacionado com a produtividade da cultura, embora não haja diferença estatística entre os resultados, nota-se que em culturas de maior produtividade, o peso de 1.000 grãos é maior.

Os dados apresentados na Tabela 1 corroboram os resultados relatados por Lundin et al. (2018), que relataram que a semeadura tardia da canola, independente dos híbridos utilizados, afeta negativamente a altura da planta e o número de sementes por síliqua, causando redução na produção de grãos e biomassa. Isso se deve ao aumento da temperatura e da radiação solar, prejudicando o desenvolvimento da planta que prefere um clima ameno (FÁTIMA et al., 2020). Assim, a Figura 1 demonstra o cenário climático durante as safras de 2019 (A), 2020 (B) e 2021 (C).

A produtividade da canola está diretamente relacionada às condições climáticas e à época de semeadura. Embora a cultura da canola tenha uma necessidade hídrica relativamente baixa durante seu ciclo, em torno de 500 mm, a cultura é sensível ao déficit hídrico durante as fases de floração e enchimento de grãos, o que pode levar a uma redução em seu período vegetativo (MOHAMMADI et al., 2012). Além disso, Safavi Fard et al. (2018) indicaram que a semeadura tardia leva à redução do ciclo dos dois híbridos, e o efeito da temperatura do ar na duração dos subperíodos é mais acentuado no florescimento da cultura da canola.

Durante a safra 2019, nos meses de junho e julho, a época de semeadura, emergência e estágio de roseta das plantas semeadas na primeira safra tiveram precipitação de 48 mm e 177,8 mm, respectivamente, no mês de junho, a média A temperatura foi de 16,6°C com picos de temperatura abaixo de 5°C e próximos a 30°C, condições de temperatura semelhantes foram observadas nos meses de julho e agosto. Apesar disso, a média mensal foi inferior a 10°C nos meses de setembro e outubro, período de floração e formação de grãos, a precipitação foi de 80 e 244,2 mm e as temperaturas médias de 9,5 e 17,5°C respectivamente. No entanto, foram registrados picos de temperaturas extremamente altas (35 a 40 °C) (Figura 1).

Na safra 2020, nos períodos iniciais de desenvolvimento da lavoura, foi registrada precipitação de 215,4 mm e temperatura média de 19,1°C com picos acima de 30°C para o mês de maio. Em junho, houve precipitação de 143,2 mm, a temperatura média mensal foi de 10,6°C com picos acima de 30°C e 5°C. Em julho, foram registradas temperaturas abaixo de 5°C. Em setembro e outubro, período de floração e enchimento de grãos, a precipitação pluviométrica registrada foi de 236,4 e 67 mm respectivamente, enquanto setembro teve temperaturas amenas, com média de 12,2°C, em outubro a média foi de 22,8 °C com picos de temperatura próximo a 35°C.

Em 2021, houve um período de estiagem durante o mês de abril, com precipitação acumulada de 7,8 mm e temperaturas elevadas, com média de 27,6 °C. Em maio, a

precipitação foi de 215,4 mm e uma temperatura amena em relação ao mês anterior, 19,8 °C. O mês de junho teve uma temperatura média de 13,2°C com picos próximos a 30°C de temperatura máxima e próximos a 5°C de mínima, enquanto a precipitação acumulada foi de 143,2 mm. Nos meses de setembro e outubro, a precipitação acumulada foi de 236,4 e 67 mm, respectivamente, com temperaturas médias amenas de 21,4 °C e 18,97 °C com picos acima de 25 °C.

Assim, a germinação de sementes de canola pode ocorrer em uma ampla faixa de temperatura, ideal a 12 °C e 33 °C, temperaturas acima de 35 °C inibem a germinação da cultura (BUTKEVIČIENĖ et al., 2021) . Em baixas temperaturas, há redução na germinação, o que pode levar à perda ou atraso na mobilização dos compostos de reserva das sementes (LUO et al., 2021). Para o bom desenvolvimento da cultura, a temperatura média ideal durante o ciclo é de 20°C, reduzindo o desenvolvimento e crescimento da planta em temperaturas abaixo de 5°C (WANG et. al. 2022). No entanto, o período crítico para determinação da produtividade da canola ocorre desde o início da floração até o período de fixação dos grãos (KIRKEGAARD et al., 2018).

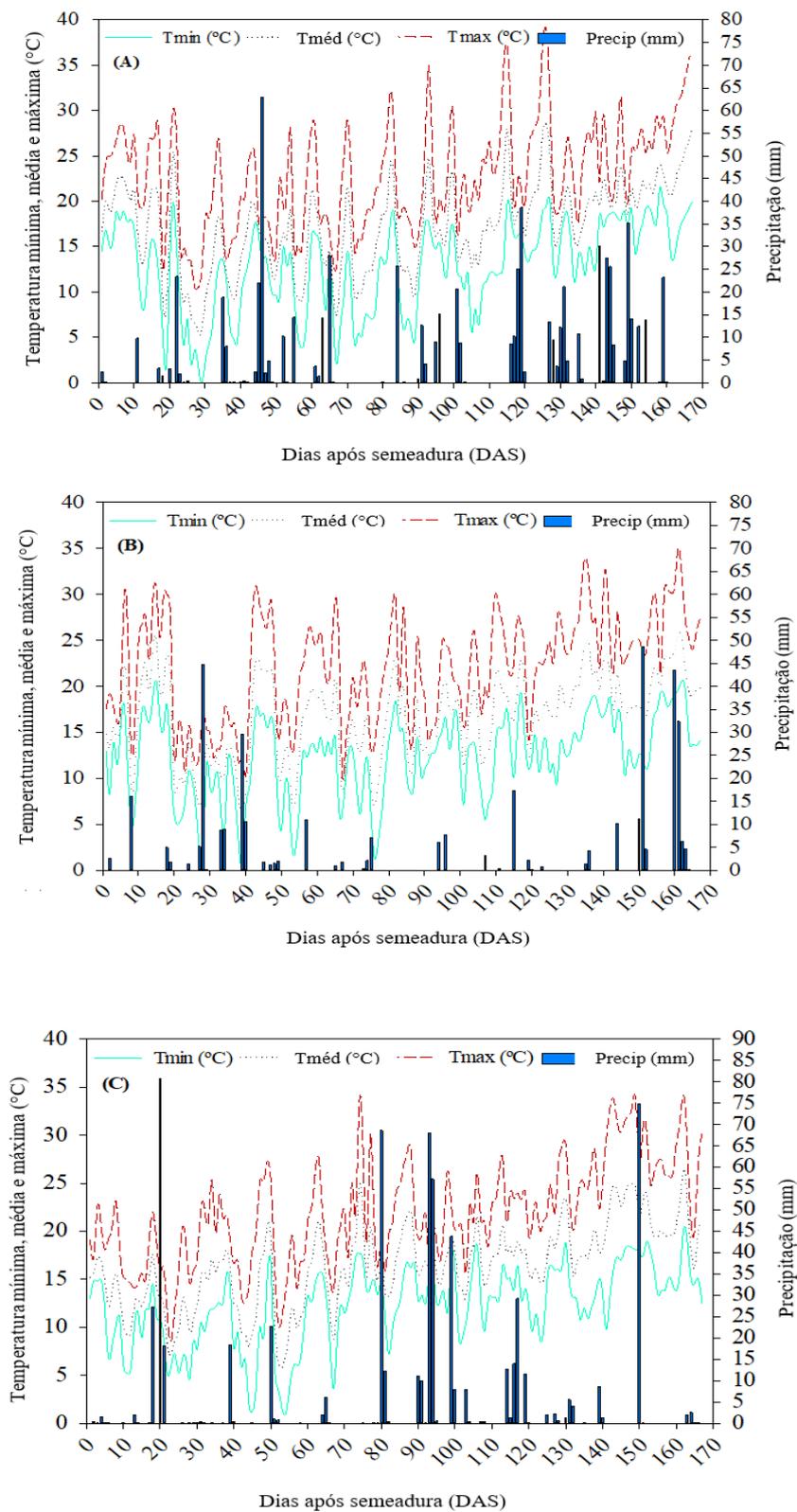
Quando na fase de floração, a ocorrência de geadas pode causar aborto de flores e siliquis, influenciando diretamente na produtividade da cultura, da mesma forma, que altas temperaturas nesta fase também causam os mesmos danos. As fases de floração e enchimento de grãos também são as mais sensíveis ao déficit hídrico, além de encurtar o período vegetativo (KOSCIELNY et al., 2018). Danos como redução de siliquis por planta, massa de mil grãos e produção também são causados pelo déficit hídrico (ELFERJANI e SOOLANAYAKANAHALLY, 2018).

Tabela 1 - Produtividade de grãos e biomassa (colmo e síliquas) de Hyola 575 CL e 433 híbridos nas três épocas de semeadura.

Safra temporada 2019			
Cv.	Semeadura 1° época	Semeadura 2° época	Semeadura 3° época
Rendimento de grãos (kg ha⁻¹)			
Hyola 575 CL	374,22 Bb	459,98 Aa	201,57 Cb
Hyola 433	435,53 Aa	289,99 Cb	346,69 Ba
Peso de 1.000 grãos (g)			
Hyola 575 CL	2,62 Aa	2,94 Aa	2,73 Aa
Hyola 433	2,84 Aa	2,61 Aa	2,76 Aa
Rendimento de talos (kg ha⁻¹)			
Hyola 575 CL	2.400,00 Aa	1626,25 Ba	593,75 Bb
Hyola 433	1825,00 Ab	672,50 Ba	773,75 Ba
Produção de síliquas(kg ha⁻¹)			
Hyola 575 CL	492,50 Aa	426,25 Aa	167,50 Bb
Hyola 433	517,50 Aa	228,75 Bb	288,75 Ba
Safra temporada 2020			
Cv.	Semeadura 1° época	Semeadura 2° época	Semeadura 3° época
Rendimento de grãos (kg ha⁻¹)			
Hyola 575 CL	1.165,00 Aa	1.162,50 Aa	500,00 Bb
Hyola 433	810,00 ABB	1.165,00 Aa	750,00 Ba
Peso de 1.000 grãos (g)			
Hyola 575 CL	4,58 Aa	4,65 Aa	4,21 Aa
Hyola 433	4,31 Aa	4,26 Aa	4,28 Aa
Rendimento de talos (kg ha⁻¹)			
Hyola 575 CL	1.100,00 Aa	1.112,00 Aa	612,50 Ba
Hyola 433	580,00 Ab	540,00 Ab	620,00 Aa
Produção de síliquas (kg ha⁻¹)			
Hyola 575 CL	1.250,00 Aa	1.425,00 Aa	925,00 Ba
Hyola 433	540,00 Bb	732,50 ABB	825,00 Aa
Safra temporada 2021			
Cv.	Semeadura 1° época	Semeadura 2° época	Semeadura 3° época
Rendimento de grãos (kg ha⁻¹)			
Hyola 575 CL	1.083,00 Aa	820,31 Ba	815,94 Ba
Hyola 433	1.171,87 Aa	940,31 Ba	627,50 Cb
Peso de 1.000 grãos (g)			
Hyola 575 CL	3,14 Aa	3,60 Aa	3,37 Aa
Hyola 433	3,64 Aa	3,10 Aa	3,28 Aa
Rendimento de talos (kg ha⁻¹)			
Hyola 575 CL	1046,88 Aa	1106,25 Aa	915,62 Ba
Hyola 433	896,87 Bb	1150,00 Aa	962,50 Aba
Produção de síliquas (kg ha⁻¹)			
Hyola 575 CL	921,87 Ab	891,25 Aa	865,68 Ab
Hyola 433	1.093,75 Aa	886,00 Ba	1.000,00 Aa

*Letra maiúscula: comparação na linha; letra minúscula: comparação na coluna.

Figura 1 - Caracterização climática nas diferentes safras de 2019 (A), 2020 (B) e 2021 (C), com base na temperatura mínima (Tmin, °C), temperatura média (Tméd, °C), temperatura máxima (Tmax, °C) e pluviosidade (mm) de Cachoeira do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil



3.3.2. Procedimentos de colheita

Analisando o sistema de colheita, pode-se observar que os sistemas de colheita por linha de corte e linha de corte com adição de adjuvante apresentam as menores perdas de colheita (Tabela 2). Para os cultivos conduzidos, pode-se observar que o sistema de colheita CEA apresentou a maior rendimento de grãos. Na safra 2020, o rendimento de grãos pelo método CEA comparado ao método CE, a diferença de rendimento é de 38,8%. Na safra 2021, a produtividade obtida pelo método CEA foi 32,7% superior ao método CD.

O sistema de colheita em linha de corte acelera e padroniza a secagem dos grãos, além de reduzir as perdas por debulha, principalmente quando as condições climáticas são adversas, por meio da formação de uma massa compactada com metade da altura das plantas que permanecem no pé nas lavouras convencionais (PIZOLOTTO et al. 2018). Esses dados corroboram os dados relatados por Pari et al. (2012), que afirmam que o remo de corte teve menores perdas de grãos em comparação com outros métodos de colheita, pois é uma forma de manejo das plantas totalmente diferente das demais.

Além disso, métodos de colheita de canola com dessecação química prévia e colheita direta promovem menores perdas quando dessecação química prévia e colheita com adjuvante aderente. O adjuvante atua como agente adesivo, favorecendo a deposição e retenção do produto aplicado nas síliquas, impedindo ou retardando sua abertura durante a maturação (HAILE et al., 2014).

Tabela 2 - Rendimento de grãos (kg ha⁻¹) obtido com diferentes métodos de colheita.

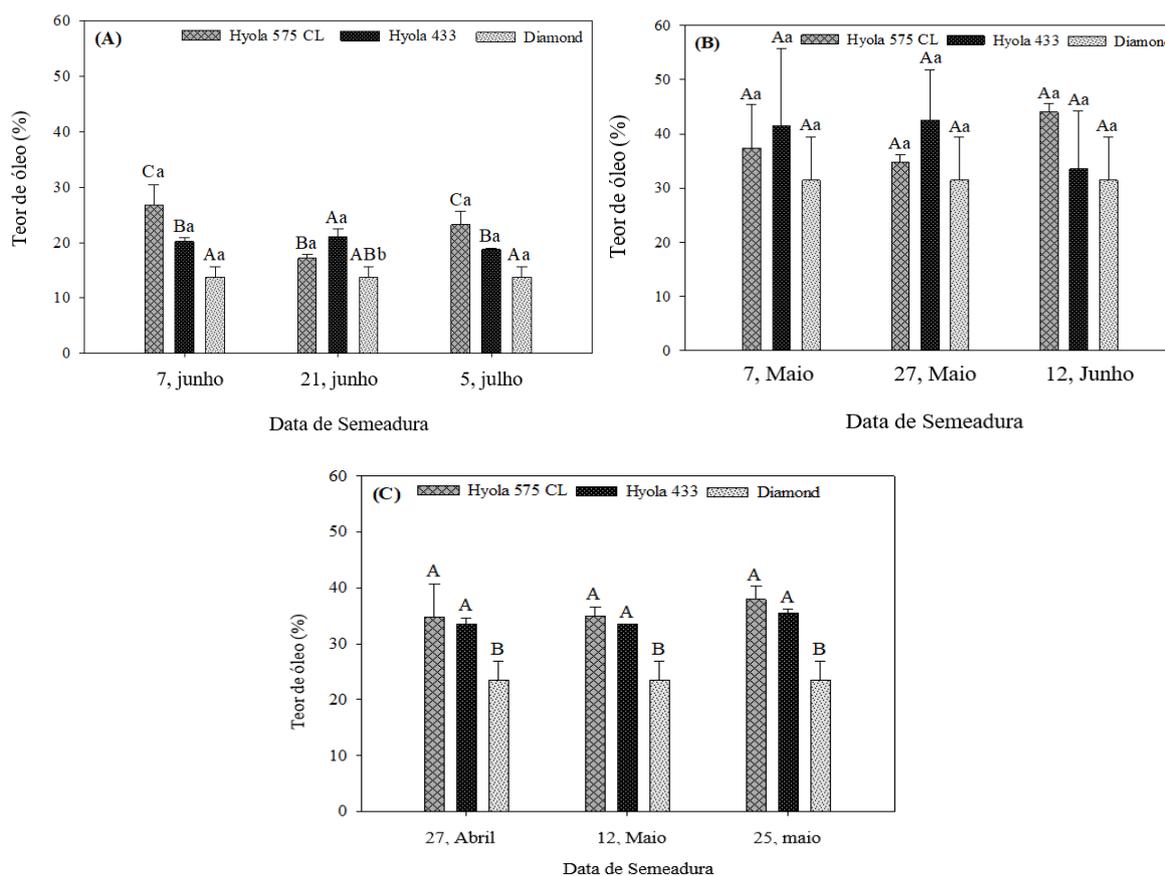
Safra	Procedimento de colheita			
	CD*	CE**	CDA***	CEA****
2019	291,20 B	409,22A	323,42B	457,91A
2020	919,06 AB	665,83C	892,91B	1088,64A
2021	744,58C	938,54 AB	848,96 AC	1107,71A

*Método de colheita direta (CD); **colheita por corte-enleiraento (CE); ***colheita direta com adição de adjuvante (CDA); e **** colheita por corte-enleiramento com adição de adjuvante (CEA).

3.3.3 Teor de óleo e proteína de grãos

Os resultados de teor de óleo e proteína apresentados a seguir nota-se que o baixo rendimento de grãos na safra 2019 também resultou em teor de óleo reduzido, sendo o maior rendimento de óleo encontrado no híbrido Hyola 575 CL na primeira época de semeadura, com 26,8%. Embora os teores de óleo tenham sido afetados pelas condições da safra, esses valores foram superiores aos encontrados na amostra da cultura comercial, 13,7%. Na safra 2020, o híbrido Hyola 575 CL se destacou em todas as épocas de semeadura com mais de 40% de teor de óleo, enquanto a amostra da cultura comercial indicou 31,4% de teor de óleo (Figura 2). Na safra de 2021, não houve diferença significativa entre os híbridos e as safras, todos apresentaram teores de óleo acima de 30%, enquanto a amostra da safra comercial apresentou 23,4% (Figura 2).

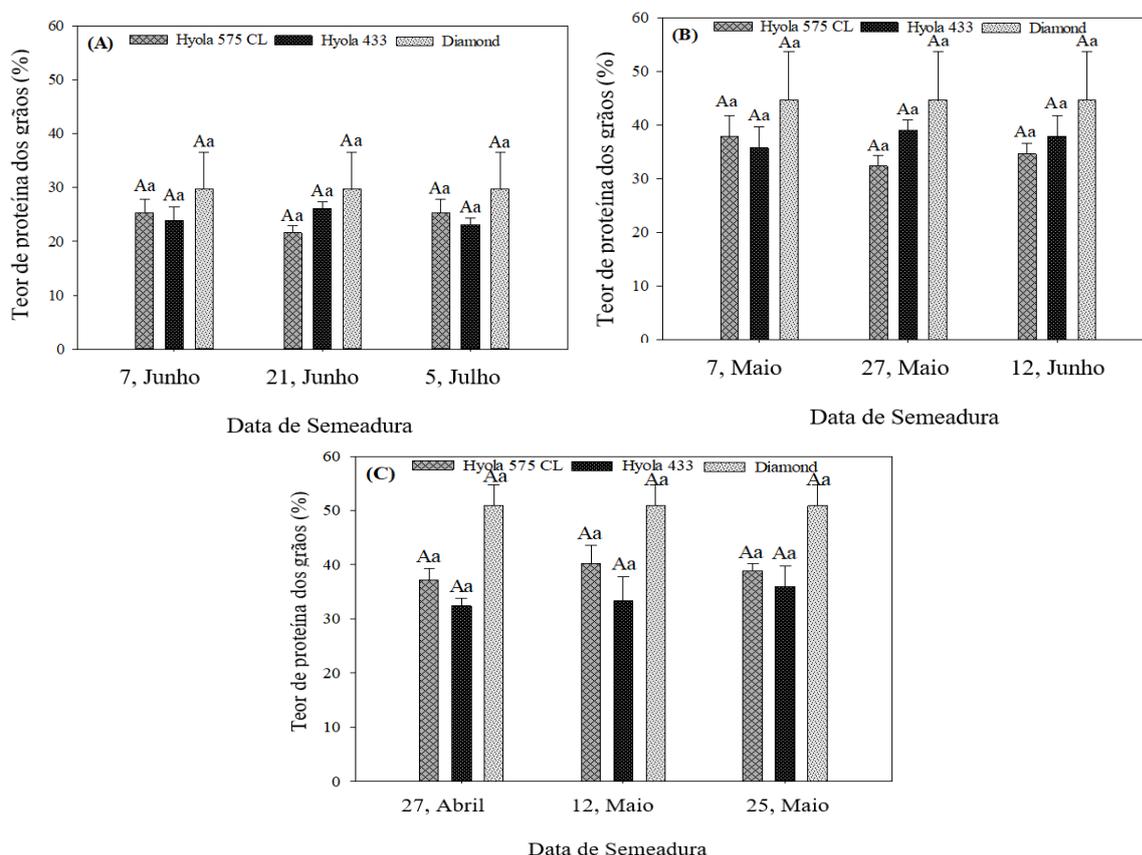
Figura 2 - Teor de óleo (%) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras (A) 2019, (B) 2020 e (C) 2021.



O teor de proteína não apresentou diferença significativa entre híbridos e épocas de semeadura nas três culturas cultivadas. Na safra 2019, os híbridos apresentaram teor de

proteína superior a 20%, enquanto a amostra da cultura comercial apresentou 29,7% (Figura 3). Nas safras 2020 e 2021, os híbridos indicaram teor de proteína superior a 30%, enquanto a amostra da cultura comercial apresentou 44,76% e 40,91%, respectivamente. Na avaliação do teor de proteína após a extração do óleo, da mesma forma que na avaliação do grão natural, não houve diferença significativa entre híbridos e safra. Em 2019, os híbridos apresentaram um teor de proteína de cerca de 20%, enquanto a amostra da cultura comercial apresentou 20,9%. A safra 2020 apresentou, em média, níveis acima de 24% de proteína, enquanto a amostra da safra comercial apresentou 24,6%. Em 2021, os teores de proteína ficaram em torno de 26%, na amostra da cultura comercial o teor obtido foi de 23,6%.

Figura 3 - Teor de proteína do grão (%) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras (A) 2019, (B) 2020 e (C) 2021.



Esses resultados não descreveram diferença significativa nos níveis de proteína em híbridos de canola submetidos a diferentes épocas de semeadura. Além disso, os dados descritos foram semelhantes aos encontrados por Butkevičienė et al. (2021), que encontraram redução no teor de óleo com o atraso da semeadura. Turhan et al. (2011)

observaram o mesmo cenário em oito diferentes genótipos de canola, onde atrasos na semeadura provocaram redução no rendimento de grãos e na composição de ácidos graxos.

O acúmulo de lipídios nos grãos está diretamente relacionado com a época de semeadura, seja pela redução da radiação fotossinteticamente ativa ou pelo aumento do número de horas de radiação direta, durante a fase de enchimento dos grãos, há redução do teor de óleo (RABOANATAHIRY et al., 2021). Além disso, com o atraso da semeadura, a temperatura e a radiação solar aumentam, o que causa maior gasto energético da planta (KHAN et al., 2017).

Os lipídios são armazenados em corpos oleosos que são organelas intracelulares (SHIMADA et al., 2018). Esses óleos, constituídos principalmente por triacilgliceróis e ésteres de esteróis, são cercados por fosfolipídios, nos quais estão incluídas proteínas, proporcionando estabilidade aos corpos oleosos (PIKE e O'KEEFE, 2017). Esses lipídios quando extraídos carregam outros constituintes, como proteínas (PEETERS e TENORIO, 2022). Assim, a quantificação do teor de proteína do grão após a extração do óleo é reduzida.

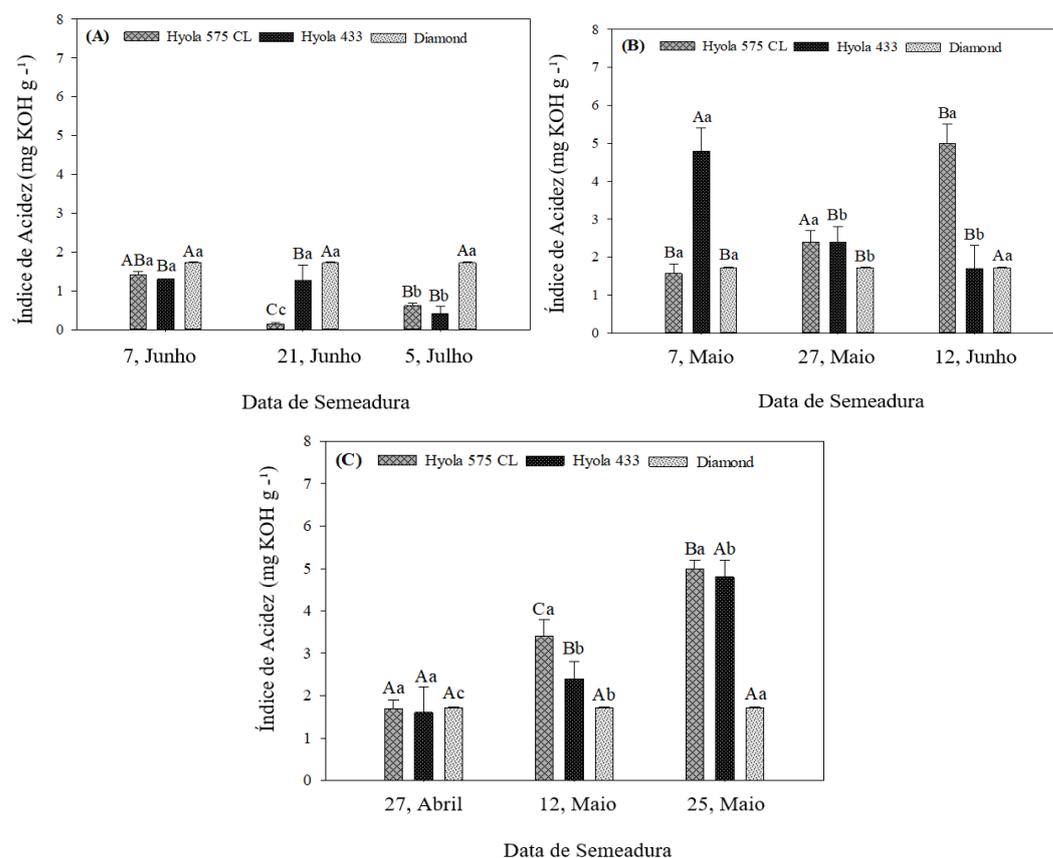
3.3.4 Índice de acidez

Na safra 2019, foram verificados os menores índices de acidez dos óleos brutos de canola. Na safra 2020, altos índices de acidez foram encontrados nos híbridos Hyola 575 CL na primeira e terceira épocas de semeadura, com valores próximos a 5 mg KOH g^{-1} . Na safra 2021, foram verificados valores crescentes no índice de acidez dos óleos de acordo com a época de semeadura, sendo os menores índices de acidez na primeira época e maior índice na última época de semeadura (Figura 4). Os valores encontrados estão próximos aos encontrados por Rovere et al. (2020), que encontraram um índice de acidez de 8 mg KOH g^{-1} para a cultura da canola. Já Encinar et al. (2020), encontraram índices de acidez no óleo de canola de $0,175 \text{ mg KOH g}^{-1}$.

O índice de acidez revela o estado de conservação do azeite. A decomposição dos glicerídeos é acelerada pelo aquecimento e pela luz, e o ranço é quase sempre acompanhado pela formação de ácidos graxos livres. A acidez livre da gordura resulta da hidrólise parcial dos glicerídeos. Portanto, não é uma constante ou característica, mas uma variável intimamente relacionada à natureza e qualidade da matéria-prima, à qualidade e grau de pureza da gordura, ao processamento e, principalmente, às condições de conservação de gordura (DI PIETRO et al., 2020). Rocha et al. (2018) indicaram matérias-primas de canola

com índice de acidez de, aproximadamente, $0,13 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Em valores acima disso, os materiais não são passíveis de produção de biodiesel, pois os ácidos graxos livres reagem com o catalisador básico, que pode ser KOH ou NaOH, formando sabão, reduzindo o rendimento da reação pelo consumo de catalisador nesta reação paralela.

Figura 4 - Índice de acidez (mg KOH g^{-1}) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras (A) 2019, (B) 2020 e (C) 2021.



3.3.5. Índice de peróxido

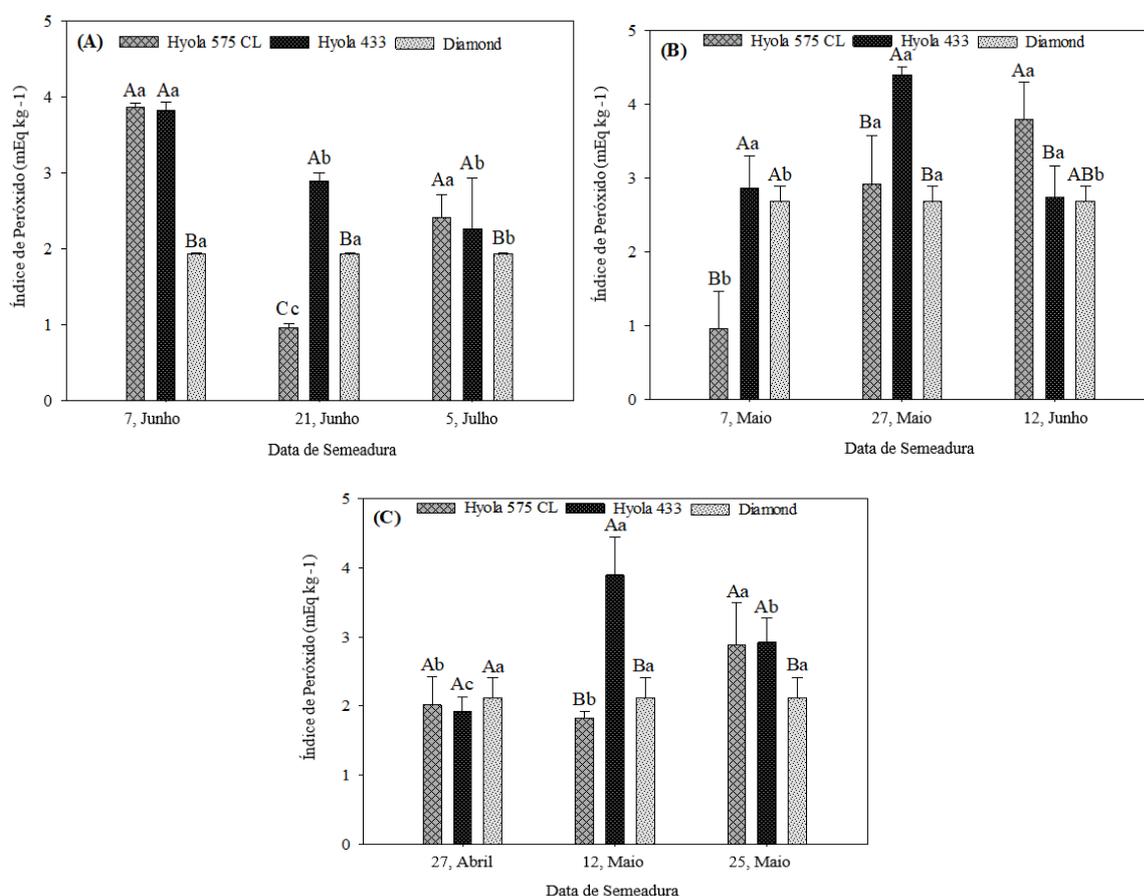
O índice de peróxidos é um método clássico para determinação de hidroperóxidos, produtos primários de oxidação. Notou-se que o índice de peróxido foi maior para ambos os híbridos na primeira safra da safra 2019, com o menor valor para o híbrido Hyola 575 CL cultivado na segunda safra. Em 2020, o índice de peróxido dos híbridos foi muito próximo, com exceção do híbrido Hyola 575 CL da primeira época de semeadura, onde o valor obtido foi de $0,96 \text{ mEq kg}^{-1}$. Da mesma forma, na safra 2021, observou-se pouca variação no índice

de peróxido entre híbridos e safras, mantendo valores próximos a 2 mEq kg⁻¹ e 3 mEq kg⁻¹ (Figura 5).

Valores semelhantes foram encontrados por Freitas (2015), que analisou óleo de canola bruto de diferentes marcas, encontrando valores entre 2,07 mEq kg⁻¹ e 3,38 mEq kg⁻¹. Os resultados encontrados também estão de acordo com os relatos de Morales et al. (1997), Frankiel (2005) e Zeni (2010), segundo os quais a taxa de oxidação depende de vários fatores como disponibilidade de oxigênio, presença de luz e temperatura. A auto oxidação, que ocorre na ausência de luz, segue um mecanismo de radicais livres, onde inicialmente a absorção de oxigênio resulta na formação de hidroperóxidos.

Em estudo colaborativo com a AOCS, Warner e Nelsen (1996) sugeriram uma classificação para o nível de oxidação dos óleos vegetais levando em consideração o índice de peróxido apresentado por eles: óleos com valores entre 3 mEq kg⁻¹ e 5 mEq kg⁻¹ foram considerados pouco oxidados; entre 10 mEq kg⁻¹ e 12 mEq kg⁻¹ com oxidação moderada, e entre 16 mEq kg⁻¹ e 18 mEq kg⁻¹ com alto nível de oxidação.

Figura 5 - Valor de peróxido (mEq kg⁻¹) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras (A) 2019, (B) 2020 e (C) 2021.

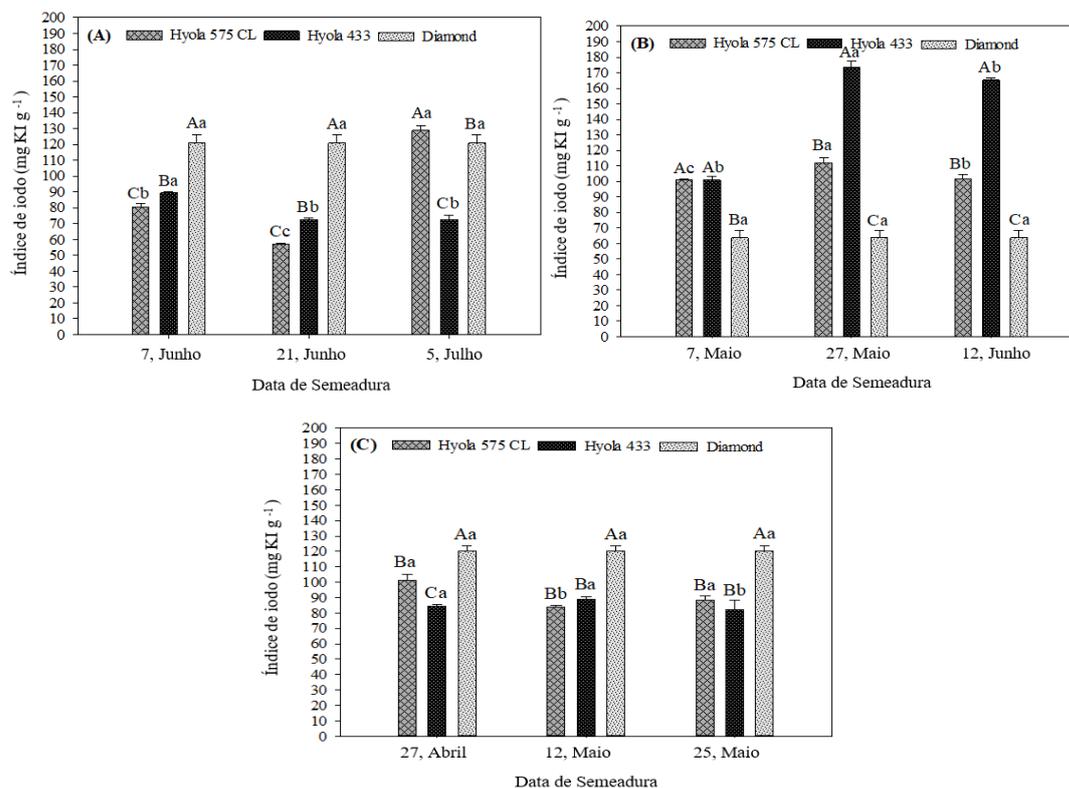


3.3.6. Índice de iodo

Na Figura 6, observa-se na safra 2019 baixos valores do índice de iodo, com o híbrido Hyola 575 CL da terceira safra e a amostra da cultura comercial apresentando os maiores valores, acima de 120 mg KI g⁻¹. Na safra 2020, foram observados valores acima de 100 mg KI g⁻¹, exceto para uma amostra de cultura comercial com 63,6 mg KI g⁻¹. Em 2021, apenas o híbrido Hyola 575 CL da segunda safra e amostra da cultura comercial apresentaram valores acima de 100 mg KI g⁻¹.

Os baixos valores observados neste índice devem-se à quebra de duplas ligações resultantes das reações de polimerização, ciclização e oxidação, associada ao aumento do ponto de fusão e consistência da amostra, principalmente devido à incorporação de gorduras saturadas ao óleo. Sob certas condições, o iodo pode ser introduzido quantitativamente nas ligações duplas de ácidos graxos insaturados e triglicerídeos (DYMIŃSKA et al., 2017). O índice de iodo, portanto, fornece uma medida do grau de insaturação das gorduras extraídas com éter. Conseqüentemente, quanto maior a insaturação do ácido graxo, maior sua capacidade de absorção de iodo e o índice de iodo (ARAB et al., 2022).

Figura 6 - Índice de iodo (mg KI g⁻¹) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras (A) 2019, (B) 2020 e (C) 2021.



3.3.7. Coeficiente de extinção

A oxidação de ácidos graxos poli-insaturados pode ser analisada pelo aumento da absorbância na faixa do espectro ultravioleta. Durante a oxidação, os lipídios contendo dienos ou polienos apresentam alterações significativas na posição de suas ligações duplas devido à isomerização e conjugação. A formação de dienos e trienos é proporcional ao ganho de oxigênio e à formação de peróxidos durante os estágios iniciais de oxidação (LUKEŠOVÁ et al., 2009).

De acordo com este estudo, observou-se que em absorbâncias na faixa de K_{232nm} , na safra 2019, os maiores índices de absorbância da safra foram identificados no híbrido Hyola 575 CL da primeira e terceira safra e Hyola 433 da terceira safra temporada, com valores acima de $4 E^{1\%} 1cm$. Na safra 2020, os valores encontrados foram baixos em relação à safra anterior, especificamente o híbrido Hyola 575 CL, que foi encontrado com $0,64 E^{1\%} 1cm$. Valores semelhantes foram observados na safra 2021, como observado no híbrido Hyola 433 na primeira safra a $1,03 E^{1\%} 1cm$ e para a amostra da cultura comercial a $3,16 E^{1\%} 1cm$ (Tabela 3).

Na absorvidade na faixa de K_{270nm} , nota-se que a safra 2019 foi observada com valores superiores às demais safras, verificando-se valores semelhantes apenas nos híbridos cultivados na segunda safra $0,90$ e $0,77 E^{1\%} 1cm$ para Hyola 575 CL e Hyola 433, respectivamente. Valores semelhantes foram obtidos para ambos os híbridos e suas diferentes safras nas safras 2020 e 2021, com os maiores índices identificados em Hyola 575 CL da terceira safra ($0,76 E^{1\%} 1cm$) em 2020 e amostra híbrida comercial ($0,82 E^{1\%} 1cm$) em 2021.

Esses resultados foram próximos aos encontrados por Freitas (2015), onde a absorvidade na faixa de K_{232nm} foi de $1,56 E^{1\%} 1cm$ a $2,56 E^{1\%} 1cm$, enquanto a absorvidade na faixa de K_{270nm} foi de $0,35 E^{1\%} 1cm$ a $0,56 E^{1\%} 1cm$. De acordo com Ghorbani Gorji et al. (2019) a presença de uma maior quantidade de ácido linoleico, torna o óleo mais suscetível à oxidação lipídica.

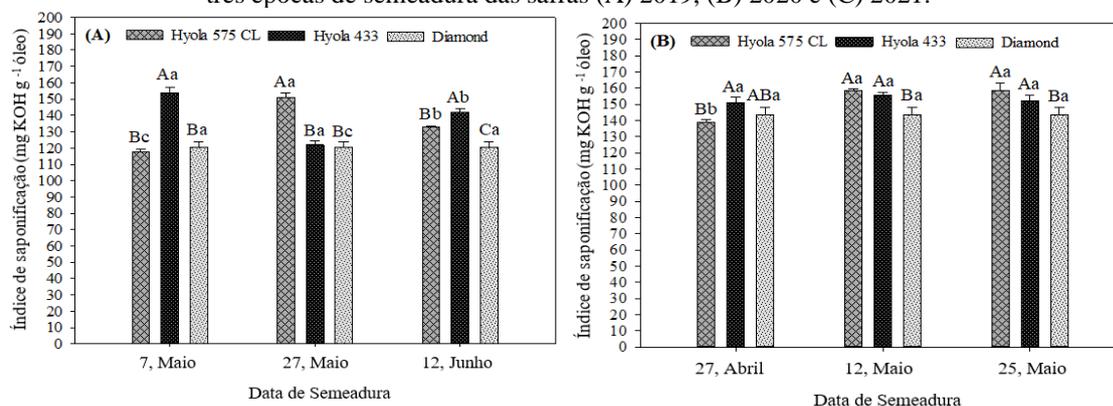
Tabela 3 - Coeficiente de extinção ($E^{1\% 1cm}$) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras 2019, 2020 e 2021.

		Coeficiente de extinção ($E^{1\% 1cm}$)					
		Safr 2019		Safr 2020		Safr 2021	
Época de cultivo	Cv.	K _{232 nm}	K _{270 nm}	K _{232 nm}	K _{270 nm}	K _{232 nm}	K _{270 nm}
1	H433	3,64 ± 0,13	1,13 ± 0,18	1,68 ± 0,15	0,35 ± 0,04	1,03 ± 0,01	0,28 ± 0,03
1	H575 CL	4,62 ± 1,50	2,51 ± 0,25	0,64 ± 0,09	0,35 ± 0,07	2,25 ± 0,17	0,41 ± 0,03
2	H433	3,48 ± 1,19	0,90 ± 0,08	1,77 ± 0,41	0,55 ± 0,03	2,18 ± 0,15	0,25 ± 0,07
2	H575 CL	2,58 ± 0,15	0,77 ± 0,07	2,61 ± 0,27	0,27 ± 0,03	2,58 ± 0,09	0,6 ± 0,01
3	H433	4,15 ± 0,38	1,00 ± 0,13	1,41 ± 0,11	0,46 ± 0,10	2,89 ± 0,27	0,31 ± 0,02
3	H575 CL	4,03 ± 1,11	2,25 ± 0,30	1,56 ± 0,38	0,76 ± 0,05	1,78 ± 0,14	0,59 ± 0,03
-	Diamond	2,50 ± 0,28	1,00 ± 0,46	1,06 ± 0,17	0,38 ± 0,01	3,16 ± 0,70	0,82 ± 0,03

3.3.8. Índice de saponificação

O índice de saponificação é um fator importante na determinação da qualidade da matéria-prima para a produção de biodiesel. De acordo com Pasha et al. (2021), a reação de saponificação formada pelos ácidos graxos livres aumenta a solubilidade dos ésteres formados no glicerol, podendo interferir na separação de fases ou até mesmo ocorrer a perda de ésteres no momento da separação do glicerol com o glicerol do biodiesel. Apropriadamente, a Figura 7 apresenta os valores de saponificação dos óleos obtidos nas safras 2020 e 2021. Devido ao baixo rendimento da safra 2019, não havia matéria-prima suficiente para extrair óleo para todas as análises apresentadas. Assim, este estudo indica uma relação entre os valores de ambos os híbridos e suas diferentes épocas de semeadura.

Figura 7 - Índice de saponificação ($mg\ KOH\ g^{-1}\ óleo$) dos híbridos Hyola 575 CL, Hyola 433 e Diamond nas três épocas de semeadura das safras (A) 2019, (B) 2020 e (C) 2021.



4 CONCLUSÕES

Este estudo indicou a canola como uma espécie extremamente sensível às condições climáticas, principalmente à temperatura. Além disso, os picos de temperatura afetaram diretamente sua produtividade, bem como a época de semeadura, reduzindo a produtividade de grãos e biomassa na semeadura tardia. O método de colheita por corte-enleiramento com adição de um adjuvante selante é o mais eficiente para minimizar as perdas na colheita. Os teores de óleo e proteína do grão também foram fatores significativamente influenciados pelas condições climáticas. No entanto, o teor de proteína não foi afetado pela semeadura tardia. Por fim, o óleo de canola apresentou boas condições químicas, com correlação entre as culturas com maiores rendimentos de óleo.

REFERÊNCIAS

American Oil Chemists Society – AOCS - **Official Methods and Recommended Practices** 3. 4. ed. Champaign, 1993.

American Oil Chemists Society – AOCS - **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. Washington, 2004.

ARAB, R., CASAL, S., PINHO, T., CRUZ, R., FREIDJA, M.L., LORENZO, M., HANO, C., MADANI, K., BOULEKBACHE-MAKHLOUF, L., 2022. Effects of Seed Roasting Temperature on Sesame Oil Fatty Acid Composition, Lignan, Sterol and Tocopherol Contents, Oxidative Stability and Antioxidant Potential for Food Applications. **Molecules** 27, 4508.

Association of Official Analytical Chemists – AOAC- **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists** 2. 16 ed. Washington:, 1995.

BECK, H., ZIMMERMANN, N., MCVICAR, T, VERGOPOLAN, N., BERG, A., WOOD, E.F., 2018. Present and future Köppen-Geiger climate classification maps at 1-km resolution. **Sci Data** 5, 180214.

BUTKEVIČIENĖ, L.M., KRIAUCIŪNIENĖ, Z., PUPALIENĖ, R., VELIČKA, R., KOSTECKIENĖ, S., KOSTECKAS, R., KLIMAS, E., 2021. Influence of sowing time on yield and yield components of spring rapeseed in Lithuania. **Agronomy** 11.

Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB, 2020. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos 7** - Safra 2019/20. Available on: <https://www.conab.gov.br/>

DI LENA, G., DEL PULGAR, J.S., LUCARINI, M., DURAZZO, A., ONDREJÍČKOVÁ, P., OANCEA, F., FRINCU, R.M., AGUZZI, A., NICOLI, S.F., CASINI, I., GABRIELLI, P., CAPRONI, R., ČERVEŇ, I., LOMBARDI-BOCCIA, G., 2021. Valorization potentials of

rapeseed meal in a biorefinery perspective: Focus on nutritional and bioactive components. **Molecules** 26.

DI PIETRO, M.E., MANNU, A., MELE, A., 2020. NMR determination of free fatty acids in vegetable oils. **Processes** 8.

DYMIŃSKA, L., CALIK, M., ALBEGAR, A.M.M., ZAJĄC, A., KOSTYŃ, K., LORENC, J., HANUZA, J., 2017. Quantitative determination of the iodine values of unsaturated plant oils using infrared and Raman spectroscopy methods. **Int. J. Food Prop.** 20, 2003–2015.

ELFERJANI, R., SOOLANAYAKANAHALLY, R., 2018. Canola responses to drought, heat, and combined stress: shared and specific effects on carbon assimilation, seed yield, and oil composition. **Front. Plant Sci.** 9, 1–17.

ENCINAR, J.M., NOGALES-DELGADO, S., SÁNCHEZ, N., GONZÁLEZ, J.F., 2020. Biolubricants from rapeseed and castor oil transesterification by using titanium isopropoxide as a catalyst: Production and characterization. **Catalysts** 10.

FATIMA, Z., AHMED, M., HUSSAIN, M., ABBAS, G., UL-ALLAH, S., AHMAD, S., AHMED, N., ALI, M.A., SARWAR, G., HAQUE, E. UL, IQBAL, P., HUSSAIN, S., 2020. The fingerprints of climate warming on cereal crops phenology and adaptation options. **Sci. Rep.** 10, 1–21.

FLAKELAR, C.L., ADJONU, R., DORAN, G., HOWITT, J.A., LUCKETT, D.J., PRENZLER, P.D., 2022. Phytosterol, Tocopherol and Carotenoid Retention during Commercial Processing of *Brassica napus* (Canola) Oil. **Processes** 10, 580.

Ghorbani Gorji, S., Calingacion, M., Smyth, H.E., Fitzgerald, M., 2019. Comprehensive profiling of lipid oxidation volatile compounds during storage of mayonnaise. **J. Food Sci. Technol.** 56, 4076–4090.

HAILE, T.A., GULDEN, R.H., SHIRTLIFFE, S.J., 2014. On-farm seed loss does not differ between windrowed and direct-harvested canola. **Can. J. Plant Sci.** 94, 785–789.

HUANG, J., HUANG, G., XIN, X., HALSTEAD, D., GAETZ, K., BENMERROUCHE, L., WU, Y., WANG, N., FU, Y., ZHANG, J., 2021. Characterization of canola growth and in-vivo element fate in Canadian prairie under the interferences of tillage and residue treatment. **J. Clean. Prod.** 320, 128707.

IQBAL, W., AFRIDI, M.Z., JAMAL, A., MIHOUB, A., SAEED, M.F., ZIA, A., KHAN, M.A., JARMA-OROZCO, A., POMPELLI, M.F., 2022. Canola Seed Priming and Its Effect on Gas Exchange, Chlorophyll Photobleaching, and Enzymatic Activities in Response to Salt Stress 1–22.

KHAN, S., ANWAR, S., KUAI, J., ULLAH, S., FAHAD, S., ZHOU, G., 2017. Optimization of nitrogen rate and planting density for improving yield, nitrogen use efficiency, and lodging resistance in oilseed rape. **Front. Plant Sci.** 8.

KIRKEGAARD, J.A., LILLEY, J.M., BRILL, R.D., WARE, A.H., WALELA, C.K., 2018. The critical period for yield and quality determination in canola (*Brassica napus* L.). **F. Crop. Res.** 222, 180–188.

KOSCIELNY, C.B., GARDNER, S.W., DUNCAN, R.W., 2018. Impact of high temperature on heterosis and general combining ability in spring canola (*Brassica napus* L.). **F. CROP. RES.** 221, 61–70.

KUSDIANA, D., SAKA, S., 2001. Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil astreated in supercritical methanol. **J. Chem. Eng. Japan** 34, 383–387.

LUKEŠOVÁ, D., DOSTÁLOVÁ, J., EL-MONEIM MAHMOUD, E., SVÁROVSKÁ, M., 2009. Oxidation changes of vegetable oils during microwave heating. **Czech J. Food Sci.** 27.

LUNDIN, O., MYRBECK, A., BOMMARCO, R., 2018. The effects of reduced tillage and earlier seeding on flea beetle (*Phyllotreta* spp.) crop damage in spring oilseed rape (*Brassica napus* L.). **J. Crop Prot.** 107, 104–107.

LUO, T., ZHANG, Y., ZHANG, C., NELSON, M.N., YUAN, J., GUO, L., XU, Z., 2021. Genome-wide association mapping unravels the genetic control of seed vigor under low-temperature conditions in rapeseed (*Brassica napus* L.). **Plants** 10, 1–20.

MADSEN, I.J., PARKS, J.M., FRIESEN, M.L., CLARK, R.E., MADSEN, I.J., 2022. Increasing Biodiversity and Land-Use Efficiency Through Pea (*Pisum aestivum*) -Canola (*Brassica napus*) Intercropping (Peaola) 2, 1–12.

MARJANOVIĆ-JEROMELA, A., TERZIĆ, S., JANKULOVSKA, M., ZORIĆ, M., KONDIĆ-ŠPIKA, A., JOCKOVIĆ, M., HRISTOV, N., CRNOBARAC, J., NAGL, N., 2019. Dissection of year related climatic variables and their effect on winter rapeseed (*Brassica napus* L.) development and yield. **Agronomy** 9.

MEIER, E., LILLEY, J., KIRKEGAARD, J., WHISH, J., MCBEATH, T., 2020. Management practices that maximise gross margins in Australian canola (*Brassica napus* L.). **F. Crop. Res.** 252, 107803.

MOHAMMADI, K., ROKHZADI, A., 2012. An integrated fertilization system of canola (*Brassica napus* L.) production under different crop rotations. **Ind Crops and Prod** 37, 264-269.

MONFARED, B.B., NOORMOHAMADI, G., RAD, A.H.S., HERVAN, E.M., 2020. Effects of Sowing Date and Chitosan on Some Characters of Canola (*Brassica napus* L.) Genotypes. **J. Crop Sci. Biotechnol.** 23, 65–71.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.; KUSKOSKI, E., 2002. **Introdução à Ciência de Alimentos**. Florianópolis, SC: Ed. UFSC. 255p.

NEUPANE, D., SOLOMON, J.K.Q., MCLENNON, E., DAVISON, J., LAWRY, T., 2019. Sowing date and sowing method influence on camelina cultivars grain yield, oil concentration, and biodiesel production. **Food Energy Secur.** 8, 1–17.

PARI, L., ASSIRELLI, A., SUARDI, A., CIVITARESE, V., DEL GIUDICE, A., COSTA, C., SANTANGELO, E., 2012. The harvest of oilseed rape (*Brassica napus* L.): The effective yield losses at on-farm scale in the Italian area. **Biomass and Bioenergy** 46, 453–458.

- PASHA, M.K., DAI, L., LIU, D., GUO, M., DU, W., 2021. An overview to process design, simulation and sustainability evaluation of biodiesel production. **Biotechnol. Biofuels** 14, 1–23.
- PEETERS, K., TENORIO, A.T., 2022. Comparing Analytical Methods for Erucic Acid Determination in Rapeseed Protein Products. **Foods** 11, 1–12.
- PIKE, O.A., O'KEEFE, S., 2017. **Fat Characterization**. In: Nielsen, S.S. (eds) Food Analysis. Food Science Text Series. Springer, Cham.
- PIXLEY, K. V., FALCK-ZEPEDA, J.B., PAARLBERG, R.L., PHILLIPS, P.W.B., SLAMET-LOEDIN, I.H., DHUGGA, K.S., CAMPOS, H., GUTTERSON, N., 2022. Genome-edited crops for improved food security of smallholder farmers. **Nat. Genet.** 54, 364–367.
- PIZOLOTTO, C.A., BOLLER, W., LÂNGARO, N.C., TOMM, G.O., 2018. Management to reduce losses in canola pre-harvest under high rainfall. **Rev. Ciencias Agroveterinarias** 17, 219–225.
- RABOANATAHIRY, N., LI, H., YU, L., LI, M., 2021. Rapeseed (*Brassica napus*): Processing, utilization, and genetic improvement. **Agronomy** 11.
- RAHIMITANHA, S., WOODCOCK, T., SPINK, J., FORRISTAL, P.D., BERRY, P.M., 2022. The Impact of Sowing Date on Soil Mineral Nitrogen Uptake Efficiency and Fertilizer N Uptake Efficiency for Winter Oilseed. **Agronomy** 12.
- ROCHA, M.R., BÔAS, R.N.V., BIAGGIO, F.C., DE CASTRO, H.F., GIORDANI, D.S., 2018. Effect of the catalyst on the physical and aroma attributes of interesterified milk fat-vegetable oil blends. **Brazilian J. Food Technol.** 21.
- ROSA, W.B., DUARTE JÚNIOR, J.B., TOMM, G.O., PEREGO, I., QUEIROZ, S.B., RINALDI, L.C., COSTA, B.P., COSTA, A.C.T. DA, 2020. Influência De Épocas De Semeadura Nos Subperíodos E Desempenho Agronômico De Híbridos De Canola/Influence of Sowing Times on Subperiods and Agronomic Performance of Canola Hybrids. **Brazilian J. Dev.** 6, 65774–65788.
- ROVERE, B.O., RODRIGUES, J.H., TELEKEN, J.G., 2020. Reduction of the acidity index through neutralization and esterification for biodiesel production. **Brazilian J. Dev.** 6, 24678–24686.
- SAFAVI FARD, N., HEIDARI SHARIF ABAD, H., SHIRANI RAD, A.H., MAJIDI HERAVAN, E., DANESHIAN, J., 2018. Effect of drought stress on qualitative characteristics of canola cultivars in winter cultivation. **Ind. Crops Prod.** 114, 87–92.
- SHIMADA, T.L., HAYASHI, M., HARA-NISHIMURA, I., 2018. Membrane dynamics and multiple functions of oil bodies in seeds and leaves. **Plant Physiol.** 176, 199–207.
- TURHAN, H., GÜL, M.K., EGESEL, C.Ö., KAHRIMAN, F., 2011. Effect of sowing time on grain yield, oil content, and fatty acids in rapeseed (*Brassica napus* subsp. *oleifera*). **Turkish J. Agric. For.** 35, 225–234.

VILLEGAS, E., ORTEGA, E., BAUER, R., 1985. **Métodos químicos usados en el CIMMY para determinar la calidad de proteína de los cereales.** Ciudad de México: Centro Internacional de Mejoramiento de Maíz y Trigo. 34p.

WANG, P., XIONG, X., ZHANG, X., WU, G., LIU, F., 2022. A Review of Erucic Acid Production in Brassicaceae Oilseeds: Progress and Prospects for the Genetic Engineering of High and Low-Erucic Acid Rapeseeds (*Brassica napus*). **Front. Plant Sci.** 13, 1–13.

WANG, C., XU, M., WANG, Y., BATCHELOR, W.D., ZHANG, J., KUAI, J., LING, L., 2022. Long-Term Optimal Management of Rapeseed Cultivation Simulated with the CROPGRO-Canola Model. **Agronomy** 12.

WU, W., MA, B.L., 2016. A new method for assessing plant lodging and the impact of management options on lodging in canola crop production. **Sci. Rep.** 6, 14–16.

ZELEKE, K.T., LUCKETT, D.J., COWLEY, R.B., 2014. The influence of soil water conditions on canola yields and production in Southern Australia. **Agric. Water Manag.** 144, 20–32.

ZHANG, Z., CONG, R., REN, T., LI, H., ZHU, Y., LU, J. WEI, 2020. Optimizing agronomic practices for closing rapeseed yield gaps under intensive cropping systems in China. **J. Integr. Agric.** 19, 1241–1249.

CAPÍTULO 4

Neste capítulo estão apresentados estudos relacionados à obtenção de açúcares fermentescíveis pelo processo de hidrólise subcrítica das biomassas de canola cultivadas nas safras 2019 e 2020.

POTENCIAL DE MATÉRIAS-PRIMAS DE CANOLA PARA PRODUÇÃO DE AÇÚCARES FERMENTÁVEIS POR HIDRÓLISE EM ÁGUA SUBCRÍTICA

Resumo

O presente estudo teve como objetivo obter açúcares fermentáveis de matérias-primas de resíduos de canola cultivadas em diferentes colheitas pela HAS. As condições de processamento foram temperatura de 230 °C, proporções de massa água/sólidos de 4 e 8 g de água/g, e tempo de reação de 60 – 1800 s. Para Sílqua H433 2019 e talo H575 2020, foram obtidos os maiores rendimentos de açúcares fermentáveis, resultando em 10.2 g.100 g⁻¹ para síliquas e 11,5 g.100 g⁻¹ para talos, respectivamente. Para todos os talos e síliquas, xilose e celobiose apresentaram um alto teor. O rendimento do ácido orgânico foi maior para a síliqua de canola DH (16,22 g.100 g⁻¹ síliqua). Assim, este estudo foi pioneiro na exploração do potencial de materiais lignocelulósicos de canola para produzir açúcares fermentáveis, o que pode ser amplamente encorajador quando aplicado na indústria do bioetanol.

Palavras-chave: Biorrefinaria. *Brassica napus* L. var. Oleifera. Tratamento hidrotérmico. Materiais à base de lignocelulose. Subprodutos de valor agregado

4.1. INTRODUÇÃO

O etanol tem sido considerado um biocombustível altamente promissor para o investimento em indústrias ao longo dos anos. Com base na aplicação das matérias-primas como uma abordagem de avanço renovável e ecologicamente correto, o etanol preenche uma lacuna de sustentabilidade contra o uso de combustíveis fósseis que afetam agressivamente

a produção de combustível e o cenário de consumo. No entanto, o uso intenso de matérias-primas potenciais ameaça muito a segurança alimentar e afeta a agenda verde baseada em sustentabilidade (ESCOBAR et al. 2020). Além disso, o uso de matérias-primas à base de lignocelulose tem emergido como uma estratégia promissora e potencialmente sustentável nos últimos anos, pois o foco é o uso de resíduos gerados nos processos de colheita e manejo em áreas florestais e agroindustriais (BHOWMICK & SARMAH, 2018).

Materiais à base de lignocelulose apresentam um complexo lignocelulósico rígido composto de celulose, hemicelulose e lignina. A matriz lignocelulósica é composta por um conjunto de polímeros altamente recalcitrantes à hidrólise (PATTNAIK, et al., 2021). Esse atributo dificulta a dissociação do complexo, que inibe o acesso à celulose e a conversão de polissacarídeos em açúcares fermentáveis (ZOGHLAMI & PAËS, 2019). Estratégias de processo severas têm sido aplicadas no processo de conversão do complexo lignocelulósico em produtos de maior valor agregado (BATISTA MENESES, et al., 2020). Processos comumente utilizados são hidrólise ácida e enzimática. No entanto, a rota enzimática é um processo de alto custo e lento, enquanto a rota ácida produz um alto número de inibidores de fermentação devido à degradação indesejada de açúcares na hidrólise (MOSIER et al., 2005). Além disso, a natureza ácida que resulta em alta corrosão requer equipamentos específicos e etapas particulares de recuperação de ácido de acordo com as finalidades econômicas e ambientais (ADAMOVIC et al. 2021). Desta forma, as principais estratégias adotadas na conversão das matrizes lignocelulósicas em compostos de interesse é a hidrólise subcrítica da água (HAS), predominantemente com uma abordagem sustentável e ambientalmente correta (HASSANET al. 2018).

O uso de tecnologias subcríticas é um ponto-chave no processamento de matérias-primas ricas em lignocelulose, principalmente devido à sua alta eficiência energética, minimização do uso de solventes químicos que causam sérios impactos no meio ambiente e redução da produção de inibidores (LIN et al., 2020). O método de hidrólise de água subcrítica (HAS) tem sido avaliado como uma estratégia altamente eficiente para a dissociação de hemiceluloses e celulose de materiais vegetais lignocelulósicos (VEDOVATTO et al., 2021). Condições subcríticas, água em condições próximas ao seu ponto crítico (100-374 °C e 22 MPa) é um solvente de extração eficiente para despolimerizar e agregar valor à matéria-prima (PIQUERAS et al., 2017). A tecnologia HAS tem sido empregada para processar uma gama de materiais à base de lignocelulose em função da reação de curto prazo e perspectiva ambientalmente amigável (DOS SANTO et al., 2020).

Além disso, no estado subcrítico, a penetração da água na complexa estrutura das matrizes lignocelulósicas é elevada devido à sua baixa viscosidade e alta difusividade (COCERO et al., 2018). As propriedades HAS dependem das condições de temperatura e pressão porque esses parâmetros podem potencializar a transferência de massa entre a biomassa e o solvente e promover a maior taxa de hidrólise (LACHOS-PEREZ et al., 2016).

No entanto, uma série de estudos têm explorado materiais à base de lignocelulósicos para a produção de açúcar com base na estratégia HAS do reator de fluxo (OLIVEIRA et al., 2020). Esse cenário estimulará a produção de inibidores, como furfural e hidroximetilfurfural (HMF), que se originam da desidratação de carboidratos e reações de condensação da lignina (ESCOBAR et al., 2020). Estes compostos são altamente diluídos em hidrólise e podem não ser adequados para o processo de fermentação fluxo (OLIVEIRA et al., 2020). Além disso, a ação dos inibidores afeta drasticamente o potencial fermentativo e pode prevenir a atividade de celulose e hemicelulose para conversão de celulose (LADEIRA ÁZAR et al., 2020).

Contextualmente, o HAS em configurações de reator de fluxo pode produzir uma variedade de compostos químicos e bioprodutos de alto valor agregado (SGANZERLA et al., 2021) em estudos, explorou-se uma diversidade de materiais à base de lignocelulósico para a produção de açúcares baseados na estratégia HAS em um reator de fluxo (VEDOVATTO et al., 2021; DOS SANTOS et al., 2020; AZEVEDO et al., 2022; ABAIDE et al., 2019). De acordo com a 1ª, a Tabela 1 apresenta estudos atuais para comparar a produção de compostos inibidores em diferentes matérias-primas sob S na configuração de fluxo e diferentes métodos de hidrólise. O tratamento de fluxo promove taxas significativas de remoção de hemicelulose e lignina em substâncias sólidas, além da redução da degradação dos açúcares sob a mesma temperatura e tempo de residência (ARCHAMBAULT-LEGER, et al., 2012). Além disso, a recirculação contínua do solvente leva a maior diluição e consumo de energia, mas com efeitos negativos sobre o desempenho do processo (SHAO & LYND, 2013). Os desafios na implementação do processo em escalas maiores têm sido um obstáculo considerável no tratamento de fluxo. Adequadamente, é altamente necessário incentivar práticas de tratamento de fluxo promovendo condições adequadas de biomassa para configuração de fluxo em escala, com base na viabilidade econômica/energética e diluição do açúcar (ARCHAMBAULT-LEGER, et al., 2012).

Nesse contexto, a canola (*Brassica napus* L.) tem um papel fundamental na agricultura. Apesar do uso de canola predominantemente associada à produção significativa de petróleo para consumo humano e matéria-prima de alta proteína, a espécie é amplamente empregada

para incentivar a indústria de biocombustíveis (biodiesel, bioetanol, biogás, etc.) e nos setores farmacêutico e nos setores cosméticos (GORSKI et al., 2017; HUSSAIN et al., 2021). Globalmente, a produção de canola tem mostrado um cenário altamente promissor nos últimos anos, situando a espécie como um dos principais óleos produtores. Estimativas mostraram que, na safra 2021/22, a produção mundial será superior a 72.800.000 toneladas (SGANZERLA, et al., 2021).

Além disso, o óleo de canola é o terceiro mais consumido entre óleos vegetais comestíveis, atrás apenas da soja e do óleo de palma (FLAKELAR et al., 2022). Este é um cenário extremamente promissor, já que a canola é a segunda oleosa mais cultivada no mundo e sua produção anual é de cerca de 68 milhões de toneladas (DI LENA et al., 2021). Consequentemente, grande quantidade de resíduos resulta da dinâmica de colheita e agroindústria. As matérias-primas incluem palha, vagens, cascas, farelo etc. Estudos relatam que até 15% do peso total da canola é especificamente direcionado para as cascas e 50% é o resíduo após o processamento das sementes (SARKER et al., 2022). Além disso, aproximadamente 15,8 milhões de toneladas de sementes de canola utilizadas anualmente podem gerar até 7,7 milhões de toneladas de palha de canola (BAJCAR et al., 2018).

Assim, os resíduos de materiais apresentam alto potencial de aplicação, considerando a alta concentração de lignocelulose em sua composição. Na canola, a presença é de até 41,1% de celulose, 29,8% de hemicelulose e 18,6% de lignina (BAJCAR et al., 2018) Para talos de canola, o complexo lignocelulósico é composto por 33,1% de celulose, 20,4% de hemicelulose e 17,2% de lignina (DENG et al., 2018). Além disso, o processo HAS com a adição de etanol aplicado à palha de canola a 180 °C, 5 mLmin⁻¹, 50 bar e 2400 s de tempo de reação indicou até 52,9 mg GAE.g⁻¹ palha de canola (ácido gálico equivalente) de compostos fenólicos e 442,7 mgs de palha de canola GE.g⁻¹ (glucose equivalente) (HUERTA & SALDAÑA, 2018). Essas condições promoveram a de lignificação em até 45% para a biomassa de canola. Além disso, foram obtidos até 16,3 mg SAE.g⁻¹ (ácido sinapínico equivalente) de compostos fenólicos totais com potencial antioxidante para HAS a 160 °C (SALAMI et al., 2021) . Os resultados foram significativamente superiores à condição de 110 °C (8,29 mg SAE.g⁻¹), hidrólise etanólica (10,0 mg SAE.g⁻¹) e água quente (5,79 mg SAE.g⁻¹). Esse cenário apoia a SWH como estratégia que hidrolisa complexos lignocelulósicos e promove a extração de componentes de interesse (PATTNAIK et al, 2021).

No entanto, há uma lacuna no banco de dados científico em relação a estudos relevantes que avaliam o processamento de HAS de matéria-prima de canola. Este panorama destaca a necessidade de explorar estratégias alternativas para agregar valor a esses materiais

com base nos conceitos biorrefinarias. Os processos convencionais de hidrólise têm sido questionados ao longo dos anos, devido ao uso abusivo de solventes químicos severos e aos graves riscos ambientais e econômicos associados a tais tratamentos. A aplicação de métodos alternativos promissores que proporcionam altos rendimentos de açúcar e otimizam o processo em materiais ricos à base de lignocelulose é encorajador. Por isso, é um estudo que visa avaliar o potencial da produção de bioprodutos e açúcares utilizando o HAS como processo hidrotérmico para talos de canola e síliqua gerada em diferentes safras.

Tabela 1 - Produção de inibidores em métodos HAS e hidrolíticos.

Matéria-prima	Cru	Pré-tratamento	Condições operacionais	Produção de inibidores	Aplicativos	Referência
<i>Carya illinoensis</i>	Concha	HAS	180-220°C, 30 MPa, 20-40 mL/min, 1-15 min	Até 1,2 g.100g ⁻¹ de biomassa furfural e até 0,6 g.100g ⁻¹ de biomassa HMF	Produção de biocombustíveis	(DOS SANTOS et al., 2020)
<i>Citronela java</i>	Biomassas diferentes	HAS	140-220°C, 52-335 psi, 5-40 min	Até 10,9 mg.g ⁻¹ de biomassa furfural e até 5,8 mg.g ⁻¹ de biomassa HMF	Redução do perfil de açúcares	(TIMUNG & GOUD, 2018)
Cana-de-açúcar	Palha	HAS	190-260°C, 9-16 MPa, 5-40 min	Até 2,0 mg.L ⁻¹ de biomassa furfural e até 2,1 mg.L ⁻¹ de biomassa HMF	Caracterização físico-química	(LACHOS-PEREZ et al., 2017)
<i>Glycine max</i> L.	Palha	HAS	180-260°C, 25 MPa, 0,5-15 min.	Até 0,6 mg.L ⁻¹ biomassa furfural e até 0,7 mg.L ⁻¹ de biomassa HMF	Produção de biocombustíveis	(VEDOVATTO et al., 2021)
<i>Helianthus annuus</i>	Kernel e concha	HAS	100-150°C, 0-25 bar, 0.1-0.5 MPa, 5-25 min	Sem produção de inibidores	Perfil físico-químico	(Nathia-Neves & Alonso, 2022)
<i>Glycine max</i> L.	Descascar	Pré-tratamento ácido/iônico	H ₂ SO ₄ , 50°C, 7 min	Até 1050 ppm de biomassa furfural e até 275 ppm de biomassa HMF	Condições operacionais na produção de inibidores	(SCAPIN et al., 2020)
<i>Oryza sativa</i>	Lembrar	Pré-tratamento ácido/iônico	H ₂ SO ₄ , 50°C, 7 min	Até 1500 ppm de biomassa furfural e até 350 ppm de biomassa HMF	Condições operacionais na produção de inibidores	(SCAPIN et al., 2020)
<i>Zea Mays</i>	Talo	Pré-tratamento ácido	H ₂ SO ₄ , 80°C, 120 min	Até 60 mg.L ⁻¹ de biomassa furfural e até 20 mg.L ⁻¹ de biomassa HMF	Produção de inibidores na fermentação de etanol para levedura de álcool	(WANG et al., 2020)
<i>Triticum aestivum</i> L.	Palha	Pré-tratamento ácido	H ₃ PO ₄ (0,5-3% w/v), 150-210°C, 5-20 min	Até 2,7 g.L ⁻¹ furfural e até 0,9 g.L ⁻¹ HMF	Produção de etanol e síntese de biomassa fúngica comestível	(NAIR et al., 2017)

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. Fonte de matérias-primas

Matérias-primas de canola (talo e siliqua) foram obtidas a partir de um experimento realizado na área experimental da Universidade do Estado do Rio Grande do Sul (UERGS), localizada em Cachoeira do Sul, Brasil (30° 02' 20" S, 52° 53' 38" W). O experimento foi realizado nos anos agrícolas de 2019 (7 de junho) e 2020 (7 de junho). Foram cultivados dois híbridos de canola (Hyola 433 (H433) e Hyola 575CL (H575)). Cada parcela (2 m × 2 m) foi estabelecida conforme ciclo da cultura e parâmetros híbridos.

Após cada colheita, foram coletadas as matérias-primas residuais (talo e siliqua). Além disso, essas matérias-primas residuais foram coletadas em uma área de cultivo comercial, onde o híbrido Diamond foi cultivado, chamado DH. Após a coleta e separação, as matérias-primas foram secas a 60 °C para armazenamento até o processamento. Posteriormente, a biomassa seca foi moída em um Moinho de Faca Willey (SL 30, Solab, Brasil) para análises e processamento sequenciais.

4.2.2. Caracterização de matérias-primas de canola

A composição das matérias-primas de canola das safras 2019 e 2020 foi determinada pela metodologia padrão (NREL, 2020). Avaliaram-se os talos e síliquas dos híbridos, sendo o híbrido de amostra comercial DH (DH talo e DH siliqua), talos do híbrido Hyola 575 (H575 talo), talo do híbrido Hyola 433 (H433 talo), siliqua do híbrido Hyola 575 (H575 siliqua) e siliqua do híbrido Hyola 433 (H433 siliqua). Foram determinados o teor de umidade, cinzas, extrativos, celulose, hemiceluloses e composição de lignina.

4.2.3. Hidrólise em água subcrítica

Utilizou-se o mesmo aparato tecnológico para o procedimento HAS (hidrólise com água subcrítica) relatado por (SHAO, & LYND, 2013). Cada matéria-prima (10 g) foi inserida no reator (50 mL). Inicialmente, a água destilada foi bombeada (bomba de pressurização Jasco PU-4087) com fluxo constante de acordo com a condição estipulada da relação água/sólido desejada. Para o processo HAS, foi aplicada uma temperatura de 230 °C

com base em testes anteriores. Avaliações anteriores foram realizadas a temperaturas de 190 °C, 210 °C e 230 °C, e concluiu-se que em 230 °C promoveu a maior produção de açúcar. Os valores obtidos em temperaturas abaixo disso foram significativamente inferiores aos valores observados para 230 °C, o que corroborou a escolha desta temperatura como a temperatura ideal para obter maiores rendimentos de açúcares fermentáveis. As soluções hidrolisadas foram coletadas em frascos âmbar em um tempo total de reação de 1800 s (30 min), em intervalos de 60 s até 300 s, e intervalos de 300 s até 1800 s com uma coleção final (dez amostras; 60, 120, 180, 240, 300, 600, 900, 1200, 1500 e 1800). As amostras foram armazenadas em uma geladeira a 4 °C para posterior análise. Para talo e síliqua, foram utilizadas as relações de massa água/sólido (R) de 4 e 8 g de água.g⁻¹. Esses valores equivalem a fluxos de 4 e 8 mL.min⁻¹, respectivamente.

4.2.4. Procedimento analítico

O teor de açúcares (glicose, celobiose, xilose e arabinose), inibidores de fermentação (hidroximetilfurfural (HMF) e furfural) e ácidos orgânicos (acético, levulínico e ácidos fórmicos) foi determinado pela metodologia relatada pela literatura (ABAIDE et al., 2019). Em síntese, foi utilizado o equipamento cromatógrafo líquido de alto desempenho (HPLC) (Proeminence UFLCXR, Shimadzu, Japão) equipado com um detector de índice refrativo (RID 10A, Shimadzu, Japão). Uma coluna Hi-Plex H (300 mm x 7,7 mm) (Agilent, EUA) foi utilizada a 55 °C para a determinação de glicose, celobiose, xilose, arabinose, ácido acético, ácido fórmico e ácido levulínico. Para a determinação dos inibidores (furfural e 5-hidroximetilfurfural (HMF)) foi utilizado o mesmo equipamento HPLC, com um detector de matriz fotodiodo (PDA 20-A, Shimadzu, Japão) e uma coluna Shim-Pak ODS C18 (Shimadzu, Japão). Das soluções hidrolisada, o rendimento de açúcares fermentáveis (Y_{FS}) foi determinada por Eq. 1

$$Y_{FS} = (m_{FS} \div m_f)100 \quad (1)$$

Onde: m_{FS} é a massa (g) de açúcar fermentável na solução hidrolizada composta de glicose, celobiose, xilose e arabinose, m_f é a massa inicial do processo de matéria-prima (g).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Caracterização das matérias-primas de canola

A composição de umidade, cinzas, extrativos, hemiceluloses, celulose e lignina (Tabela 2) de H433, H575 e DH matérias-primas conforme determinado de acordo com a metodologia padrão (NREL, 2020). O conteúdo de extrativos de talo e siliqua variou de 15% a 21% semelhante ao obtido na literatura, que foi de 18% (TEWARI, 2000). O conteúdo de extrativos para matérias-primas de canola é maior do que outras biomassas lignocelulósicas, como casca de arroz (até $11,4 \pm 1,1\%$) e palha (até $11,0 \pm 0,3\%$) (ABAIDE et al., 2019; FLEIG et al., 2018). Extrativos estão relacionados à presença de ceras e outros resíduos de produtos aos quais a planta foi submetida durante toda a temporada de cultivo ou adquiridos pela metabolização.

Em relação à composição lignocelulósica, a DH da safra 2019 apresentou o maior teor de celulose ($37,9 \pm 3,2\%$). A lignina, que é refratária às condições de hidrólise subcrítica e dificulta o acesso à celulose e hemicelulose, foi encontrada em alto teor no talo da DH ($22,6 \pm 2,1\%$) safra em 2019. Foram encontrados conteúdos de lignina próximos a esse valor para palha de soja (24,12%) e casca (30,60%) (VEDOVATTO et al., 2021). No entanto, os autores obtiveram rendimentos satisfatórios de açúcar de $9,56 \text{ g}100 \cdot \text{g}^{-1}$ palha e $10,15 \text{ g}100 \cdot \text{G}^{-1}$ casca. O teor de lignina de DH (2019) ($22,6 \pm 2,1\%$) é ligeiramente baixo se comparado ao obtido em outro estudo para tala de canola (27%) (ZAHEDI et al., 2013). O talo H433 cultivado em 2020 e a siliqua H575 cultivado em 2019 apresentaram valores muito menores de lignina, $16,1 \pm 1,5\%$ e $13,9 \pm 2,7\%$, respectivamente, e ainda valores satisfatórios para celulose, acima de 25%, o que implica um potencial uso para dissociação de carboidratos pela HAS.

Tabela 2 - Composição lignocelulósica (base úmida) de talos e síliquas de DH, H575 e cultivares de canola H433 nos anos agrícolas 2019 e 2020.

Amostra	Colheita	Umidade (%)*	Cinzas (%)	Extrativo (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Talo DH	2019	11,8 ± 0,2	3,0 ± 0,5	16,7 ± 0,9	24,2 ± 3,8	16,7 ± 1,5	22,6 ± 2,1
Talo DH	2020	16,4 ± 0,9	7,7 ± 1,3	19,6 ± 0,8	28,0 ± 4	11,2 ± 1,4	15,4 ± 2,3
Talo H575	2019	12,8 ± 1,1	4,0 ± 0,9	19,3 ± 0,2	29,1 ± 2,5	13,1 ± 1,6	18,0 ± 4,3
Talo H575	2020	13,20 ± 0,2	4,9 ± 0,7	18,7 ± 0,3	26,6 ± 2,1	7,9 ± 0,3	21,8 ± 2,1
Talo H433	2019	12,5 ± 0,3	4,4 ± 0,3	18,7 ± 0,4	31,9 ± 3,3	9,3 ± 2,1	19,5 ± 2,9
Talo H433	2020	13,3 ± 0,3	5,6 ± 0,5	19,3 ± 0,2	32,6 ± 4,5	9,3 ± 3,2	16,1 ± 1,5
DH síliqua	2019	13,9 ± 0,2	3,9 ± 0,3	14,0 ± 0,8	37,9 ± 3,2	14,2 ± 2,0	11,7 ± 1,7
DH síliqua	2020	13,7 ± 0,9	6,0 ± 0,9	21,2 ± 4,7	33,3 ± 2,7	13,8 ± 2,5	8,5 ± 1,1
H575 síliqua	2019	14,0 ± 0,6	5,5 ± 0,6	19,7 ± 0,5	26,0 ± 5,0	13,3 ± 3,6	13,9 ± 2,7
H575 síliqua	2020	15,3 ± 1,3	6,7 ± 0,3	15,4 ± 1,3	26,7 ± 3,4	13,9 ± 2,1	16,4 ± 3,6
H433 síliqua	2019	14,7 ± 0,8	6,0 ± 0,4	20,0 ± 0,1	26,6 ± 5,1	8,8 ± 1,4	17,7 ± 3,8
H433 síliqua	2020	16,5 ± 0,9	7,6 ± 0,1	20,3 ± 0,1	25,1 ± 3,0	11,0 ± 0,8	15,2 ± 1,1

* porcentagem de massa

4.3.2. Rendimento de açúcares fermentáveis

Os rendimentos dos açúcares fermentáveis (Y_{FS}) foram determinados considerando as matérias-primas utilizadas nos ensaios HAS em um tempo de reação total de 1800 s (Tabela 3). Para talo, o maior valor de Y_{FS} foi obtido para H575 colhido em 2020 ($11,5 \pm 0,5 \text{ g.}100\text{g}^{-1}$ de talo). Foram encontrados resultados próximos para o síliqua H433 colhida em 2019 ($10,2 \pm 0,9 \text{ g.}100\text{g}^{-1}$ de talo). O síliqua H433 colhido em 2019 tem alto teor de celulose e baixo teor de hemiceluloses, muito próximo aos valores de celulose e hemicelulose de H575 colhidos em 2020 (Tabela 3). Essa proximidade na composição pode ser a razão pela qual os rendimentos dos açúcares fermentáveis estão próximos. Outros estudos que também utilizaram o HAS para processar a biomassa lignocelulósica também obtiveram rendimentos de açúcar próximos aos obtidos neste estudo (VEDOVATTO et al., 2021; DRASZEWSKI et al., 2021). Palha de soja e casca foram submetidos a HAS a 220 °C com uma razão solvente/alimentação de 18 e 15, respectivamente (VEDOVATTO et al., 2021). Os autores obtiveram rendimentos de açúcar para palha e casca de soja de $10,27 \pm 0,58 \text{ g.}100\text{g}^{-1}$ de palha e $10,52 \pm 0,41 \text{ g.}100\text{g}^{-1}$ de casca, respectivamente. A casca de arroz

processada pela HAS a 230 °C e a razão solvente/alimentação de 40, produziu uma produção de açúcar de $10,2 \pm$ cascos de $0,41 \text{ g.}100\text{g}^{-1}$ (DRASZEWSKI et al., 2021).

Tabela 3 - Rendimento de açúcares fermentáveis (Y_{FS}) de hidrólises de talos e síliquas dos cultivares de canola DH, H575 e H433 nos anos agrícolas 2019 e 2020.

Amostra	Y_{FS} (amostra $\text{g.}100\text{g}^{-1}$)
Talo DH 2019	$1,6 \pm 0,5$
Talo DH 2020	$8,1 \pm 1,0$
Talo H575 2019	$6,5 \pm 2,0$
Talo H575 2020	$11,5 \pm 0,5$
Talo H433 2019	$4,1 \pm 0,05$
Talo H433 2020	$9,5 \pm 1,3$
DH síliqua 2019	$6,0 \pm 1,2$
DH síliqua 2020	$6,6 \pm 1,0$
H575 síliqua 2019	$7,7 \pm 0,2$
H575 síliqua 2020	$5,6 \pm 0,08$
H433 síliqua 2019	$10,2 \pm 0,9$
H433 síliqua 2020	$9,2 \pm 0,2$

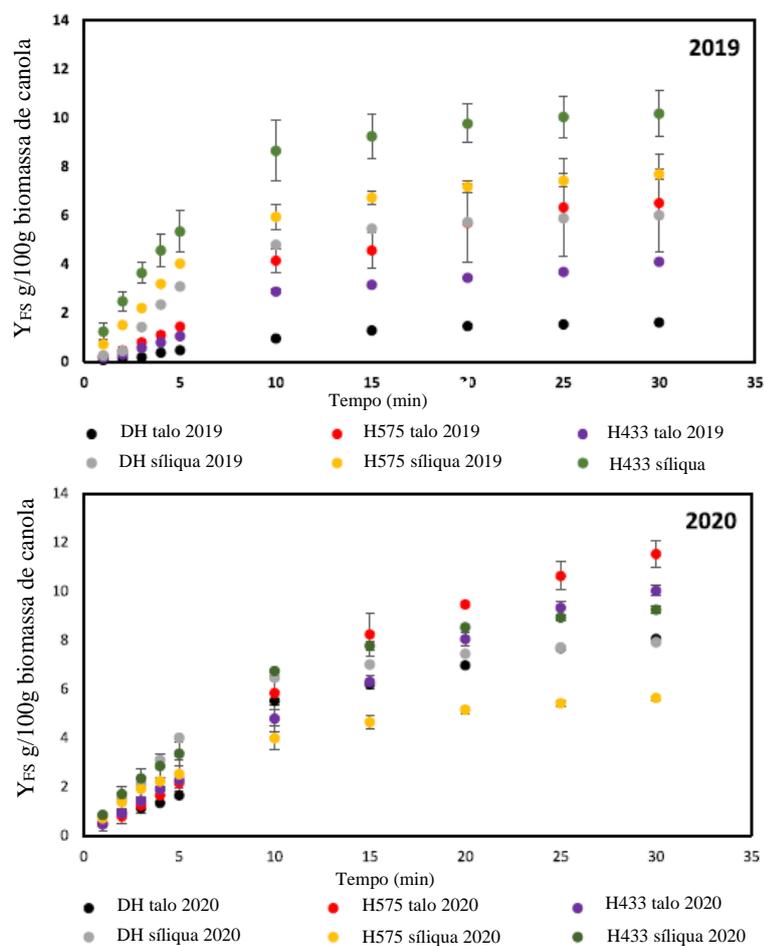
A obtenção de açúcares fermentáveis nas condições aplicadas neste trabalho concorda com a literatura científica sobre o alto potencial para a síntese de açúcares fermentáveis em condições de alta temperatura (MOHD THANI et al., 2019). No entanto, as características de cada matéria-prima têm um forte efeito no rendimento dos açúcares produzidos nos tratamentos. O talo DH apresentou valores baixos para a safra 2019, como $1,6 \text{ g.}100\text{g}^{-1}$ de talo, mesmo com valores relevantes para celulose ($24,2 \pm 3,8\%$) e hemiceluloses ($16,7 \pm 1,5\%$). Como a colheita de talos de DH em 2019 tem um maior teor de lignina, pode ter dificultado um pouco o acesso ao solvente da dissociação de carboidratos. O alto teor de lignina em biomassa lignocelulósica dificulta parcialmente a conversão para produtos valiosos devido à sua estrutura heterogênea e recalcitrante (SUNPHORKA et al., 2012). A DH também apresentou valores baixos para a colheita de 2019 ($6,0 \pm 1,2 \text{ g}100.\text{g}^{-1}$ síliqua) e 2020 ($6,6 \pm 1,0 \text{ g}100.\text{g}^{-1}$ síliqua), mas esses valores são seis vezes maiores do que os obtidos para a colheita de talos da DH em 2019.

A produtividade da canola é profundamente afetada pelas condições edafoclimáticas. A faixa de temperatura ideal para expressar o potencial máximo é de 12-30 °C (SEY et al, 2020). Neste caso, a data da semeadura influencia diretamente no crescimento e desenvolvimento da planta. Teve aumento de aproximadamente 1 °C gera perdas de até 18,4 kgha⁻¹ em temperaturas acima de 30 °C (KOSCIELNY et al., 2018). Caso contrário, a baixas temperaturas, a planta compensa os efeitos negativos quando a produção de frutas produz mais talos e talos improdutivos (LARDON et al., 1995). No presente estudo com híbrido, os maiores rendimentos foram obtidos em 2019 para H433 siliqua e 2020 para talo H575.

Ao analisar o perfil cinético para 2019 (Figura 1), a taxa de reação apresenta comportamento diferente para diferentes anos de safra. Para a biomassa colhida em 2019, que foram submetidas à HAS, a taxa de hidrólise é alta nos primeiros 600 s, após atingir o equilíbrio. Quanto à biomassa colhida em 2020, a taxa de hidrólise é menor. No entanto, permanece constante por um intervalo de tempo mais longo (900 s). H433 siliqua 2019 apresentou a maior taxa de hidrólise (0,9 g100g.min⁻¹), que ocorreu nos primeiros 600 s de HAS. A segunda maior taxa de hidrólise (0,7 g100g.min⁻¹), foi obtida para H433 siliqua 2020, também nos primeiros 600 s. Assim, para a Siliqua H433, o ano de safra não influenciou tanto a taxa de hidrólise.

A HAS também foi aplicada para dissociar a biomassa lignocelulósica de sementes de uva desengorduradas, fibra de palmeira prensada e casca de coco (PRADO et al., 2014). Os autores obtiveram as taxas máximas de hidrólise para a casca de coco (0,9 g100g.min⁻¹), semente de uva desengordurada (0,3 g100g.min⁻¹), e fibra de palma pressionada (0,7 g100g.min⁻¹), com valores muito próximos aos obtidos neste estudo. O talo de DH nos diferentes anos de colheita foi a biomassa que apresentou as piores taxas de hidrólise, sendo 0,09 g100g.min⁻¹ para DH talo 2019 nos primeiros 300 s de HAS. A biomassa de canola híbrida apresentou então maior potencial no processamento de HAS ao avaliar a velocidade de conversão de açúcar.

Figura 1 - Y_{FS} (amostras acumuladas) ($\text{g}100.\text{g}^{-1}$ matéria-prima) de HAS a partir de talo de canola e síliqua de 2019 e 2020.



4.3.3. Composição das soluções hidrolisadas

O perfil de ácidos orgânicos, inibidores e açúcar obtidos pelo HAS de DH H575 e H433 talo como analisado nas soluções de hidrolise (Tabela 4). A dissociação da matriz celulósica em condições subcríticas resulta em açúcares monoméricos (glicose, arabinose, etc.) e ácidos orgânicos (YÜKSEL ÖZŞEN, 2020). A xilose foi o monossacarídeo predominante presente nas soluções hidrolisadas ($6,1 \pm 2,1 \text{ g}100.\text{g}^{-1}$ de talo), seguido por celobiose ($3,3 \pm 1,0 \text{ g}100.\text{g}^{-1}$ de talo), ambos para H575 colhido em 2020. É interessante notar que, mesmo com menor teor de hemiceluloses ($8,0 \pm 0,3\%$) quando comparados à celulose ($26,6 \pm 2,1\%$) os açúcares resultantes da dissociação dessa estrutura, como a xilose e a arabinose, são maiores que a glicose, que se origina da dissociação da celulose.

Tabela 4 - Rendimentos de açúcares, inibidores e ácidos orgânicos ($\text{g}100.\text{g}^{-1}$) obtidos pela HAS (1800 s a 230 °C) de talos de cultivares de DH, H575 e H433 nas cultivares de canola 2019 e 2020.

	DH (2019)	DH (2020)	H575 (2019)	H575 (2020)	H433 (2019)	H433 (2020)
Açúcar (g/ 100 g)						
Glicose	0,2 ± 0,0	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0	1,1 ± 0, 5	0,3 ± 0,01	1,1 ± 0
Celobiose	0,4 ± 0,1	2,9 ± 1,1	2,1 ± 1,0	3,3 ± 1,0	1,2 ± 0,07	2,9 ± 0,4
Xilose	0,8 ± 0,3	3,7 ± 0,7	3,2 ± 2,1	6,1 ± 2,1	2,2 ± 0	4,8 ± 0,4
Arabinose	0,2 ± 0,04	0,7 ± 0,08	0,9 ± 0,4	1,1 ± 0,4	0,3 ± 0,03	0,7 ± 0,04
Total	1,6	8,1	6,6	11,6	4,0	9,5
Inibidores (g/ 100 g)						
HMF	1,4 ± 0,9	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0	0,2 ± 0,03	0,6 ± 0
Furfural	4,1 ± 1,1	1,6 ± 0,6	1,3 ± 0,5	1,5 ± 0,5	0,9 ± 0,1	1,7 ± 0,5
Total	5,5	1,9	1,6	2,1	1,1	2,3
Ácidos orgânicos (g/ 100 g)						
Ácido fórmico	2,4 ± 0,5	1,9 ± 1,0	2,3 ± 0,7	2,8 ± 0,1	1,7 ± 0	2,2 ± 0
Ácido acético	11,2 ± 2,3	6,4 ± 2,1	6,9 ± 2,4	10,7 ± 0,7	4,8 ± 0,1	7,7 ± 0,6
Ácido levínico	1,5 ± 0,1	1,02 ± 0,1	0,9 ± 0,4	13, ± 0,07	0,6 ± 0,02	1,04 ± 0,04
Total	15,1	9,32	10,1	14,8	7,1	10,94

Em outro estudo, casca de nozes e folhas foram submetidas a 180 s de HAS a 220 °C, 25 MPa e 15 solventes/rações (DOS SANTOS et al., 2020). A produção de xilose, arabinose, celobiose e glicoses para casca de nozes foram 3,5, 2,8, 1,5 e 1,1 $\text{g}100.\text{g}^{-1}$ biomassa. Para as folhas de nozes, o valor para o rendimento desses açúcares foi aproximadamente 5 vezes menor, entre 0,3 e 0,7 $\text{g}100.\text{g}^{-1}$. A degradação sequencial dos açúcares de hemicelulose pode ser visualizada pelo alto valor do ácido acético para todos os talos de canola submetidos à HAS. O talo DH 2019 teve o maior teor de ácido acético (11, 2 ± 2,3 $\text{g}100.\text{g}^{-1}$ de talo). Esta biomassa é a que tem o maior teor de hemicelulose (Tabela 2) e, adicionalmente, o maior grau de degradação (PRADO et al., 2016). O alto rendimento do ácido levínico (1. 3 ± 0,07 $\text{g}100.\text{g}^{-1}$ de talo) foram obtidos para H575 2020. O ácido levulinônico é um importante bioproduto, pois pode ser usado como precursor de aditivos em combustíveis, através de sua conversão em 2-metil-tetrahydrofurano e vários ésteres levulinatos (MORONE et al. 2015).

O teor de açúcar, inibidores e ácidos orgânicos para os hidrolizados da siliqua (Tabela 5) foram, em geral, inferiores aos obtidos do talo. Xilose também foi o açúcar na maior concentração ($5,8 \pm 0,2 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ siliqua) para H433 siliqua colhida em 2020. A celobiose foi o segundo açúcar na maior concentração ($2,9 \pm 0,3 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) para a siliqua DH 2020. A degradação dos açúcares de hemicelulose em ácido acético presente na siliqua de canola seguiu a mesma tendência obtida para o talo de canola. O ácido acético foi o ácido orgânico com maior concentração.

Altas concentrações de ácido acético no caldo hidrolisado podem inibir microrganismos na fermentação para produção de etanol (MORALES et al., 2017). As concentrações de ácido acético de caldos hidrolisados da conversa de canola e siliqua são maiores do que as obtidas de palha de arroz hidrolisada (ABAIDE, et al. 2019) Ácido acético em uma concentração de $3,9 \pm 0,4 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ foi obtido a partir de palha de arroz submetida ao HAS em 25 MPa, 220 °C com uma razão de solvente/alimentação. Esse valor é 2,90 vezes maior do que o maior valor obtido para a matéria-prima canola DH 2019 ($11,2 \pm 2,3 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ de talo).

Tabela 5 - Rendimentos de açúcares, inibidores e ácidos orgânicos ($\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) obtidos pela HAS (1800 s a 230 °C) de síliquas de DH, H575 e H433 cultivares de canola nos anos agrícolas de 2019 e 2020.

	DH (2019)	DH (2020)	H575 (2019)	H575 (2020)	H433 (2019)	H433 (2020)
Açúcar (g/ 100 g)						
Glicose	$0,8 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,07$	$0,9 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,02$	$0,8 \pm 0$
Celobiose	$0,9 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,3$	$1,8 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0$
Xilose	$3,3 \pm 0,7$	$3,7 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,08$	$5,8 \pm 0$
Arabinose	$1,1 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,07$	$0,5 \pm 0,03$	$1,0 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,3$
Total Inibidores (g.100 g)	6,1	8,1	7,7	5,5	10,1	9,3
HMF	$0,4 \pm 0,05$	$0,1 \pm 0,06$	$0,4 \pm 0,02$	$0,2 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,1$
Furfural	$1,3 \pm 0$	$0,7 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$	$1,08 \pm 0,3$	$2,08 \pm 0,7$	$1,01 \pm 0,5$
Total	1,7	0,8	1,7	1,28	2,88	1,31
Ácidos orgânicos (g.100 g)						
Ácido fórmico	$5,2 \pm 0,9$	$3,6 \pm 0,8$	$3,8 \pm 0,4$	$4,4 \pm 1,1$	$4,4 \pm 0,9$	$4,6 \pm 0,5$
Ácido acético	$9,1 \pm 1,2$	$8,7 \pm 1,1$	$7,4 \pm 0,04$	$7,7 \pm 1,9$	$11,0 \pm 4,0$	$8,0 \pm 1,9$
Ácido levínico	$1,9 \pm 0,14$	$0,9 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,04$
Total	16,2	13,2	12,5	13,5	16,8	14,0

Soluções hidrolisadas de biomassa de talo de canola também foram analisadas em termos de açúcares fermentáveis, inibidores e ácidos orgânicos em diferentes intervalos para 1800 s (Fig. 2 e Fig. 3). Para talo H575 2020, xilose ($0,3 \text{ g}100.\text{g}.\text{min}^{-1}$) e celobiose ($0,13 \text{ g}100.\text{g}.\text{min}^{-1}$) perfis cinéticos apresentaram a taxa máxima de hidrólise nos primeiros 600 s do processo. Para a glicose, a taxa de hidrólise de até 600 s do processo foi $0,06 \text{ g}100.\text{g}.\text{min}^{-1}$, sendo reduzido a $0,0 \text{ g}100.\text{g}.\text{min}^{-1}$ nos 1200 s restantes do experimento (até 1800 s). A taxa de hidrólise para xilose e celobiose do Talo DH 2019 foi muito menor, igual a 0,17 e $0,01 \text{ g}100.\text{g}.\text{min}^{-1}$ respectivamente.

Em outros estudos, casca de arroz e casca de soja foram submetidas a HAS (VEDOVATTO et al., 2021; ABAIDE et al., 2019). No entanto, os autores observaram um comportamento diferente para xilose e celobiose ao obtido neste estudo, com níveis mais elevados desses açúcares obtidos nos primeiros 120 s. Isso pode ser atribuído à maior relação solvente/alimentação (R-15) usada para hidrolisar tanto o arroz quanto as cascas de soja. Com uma maior relação solvente/alimentação, há alto fluxo de solventes e conversão mais rápida para açúcares (ABAIDE et al., 2019).

As concentrações de ácido acético (Fig. 3) para todos os talos de canola seguem um padrão semelhante ao observado para xilose, com tendência a aumentar em um intervalo de tempo superior a 600 s. Isso indica a possível degradação deste açúcar para o ácido acético. O perfil de concentração para ácido fórmico é menor, não mostrando tendência a aumentar com o tempo. Isso pode ser devido à temperatura de operação ($230 \text{ }^\circ\text{C}$) de HAS, que não é suficiente para dissociar toda a celulose em glicose e sequencialmente em ácido fórmico (COCERO et al., 2018). A taxa de hidrólise nos primeiros 600 s para ácido acético foi maior para talo H575 2020 ($0,4 \text{ g}100.\text{g}.\text{min}^{-1}$) quando comparado ao talo DH 2019 ($0,01 \text{ g}100.\text{g}.\text{min}^{-1}$).

O perfil cinético (acumulado) foi analisado para as soluções hidrolisadas de siliques, açúcares fermentáveis, inibidores e ácidos orgânicos (Fig. 4 e Fig. 5). A xilose foi o açúcar na maior concentração para H433 siliques 2019, com taxa máxima de hidrólise de $0,4 \text{ g}100 \text{ g}.\text{min}^{-1}$ a 600 s e tendência a diminuir ao longo dos intervalos de tempo mais de 900 s. A celobiose também apresentou taxa máxima de hidrólise ($0,2 \text{ g}100.\text{g}.\text{min}^{-1}$) a 600 s para a hidrólise de H433 siliques 2019. Também foi observado um perfil cinético semelhante ao obtido para os hidrolisados da biomassa siliques de canola, com obtenção de xilose para arabinose nas fases iniciais do processo, também foi observado na palha de soja e na casca HAS a $220 \text{ }^\circ\text{C}$ e 25 MPa (VEDOVATTO et al., 2021).

Figura 2 - Rendimentos de açúcares (amostras acumuladas) para DH, H575, H433 de talo.

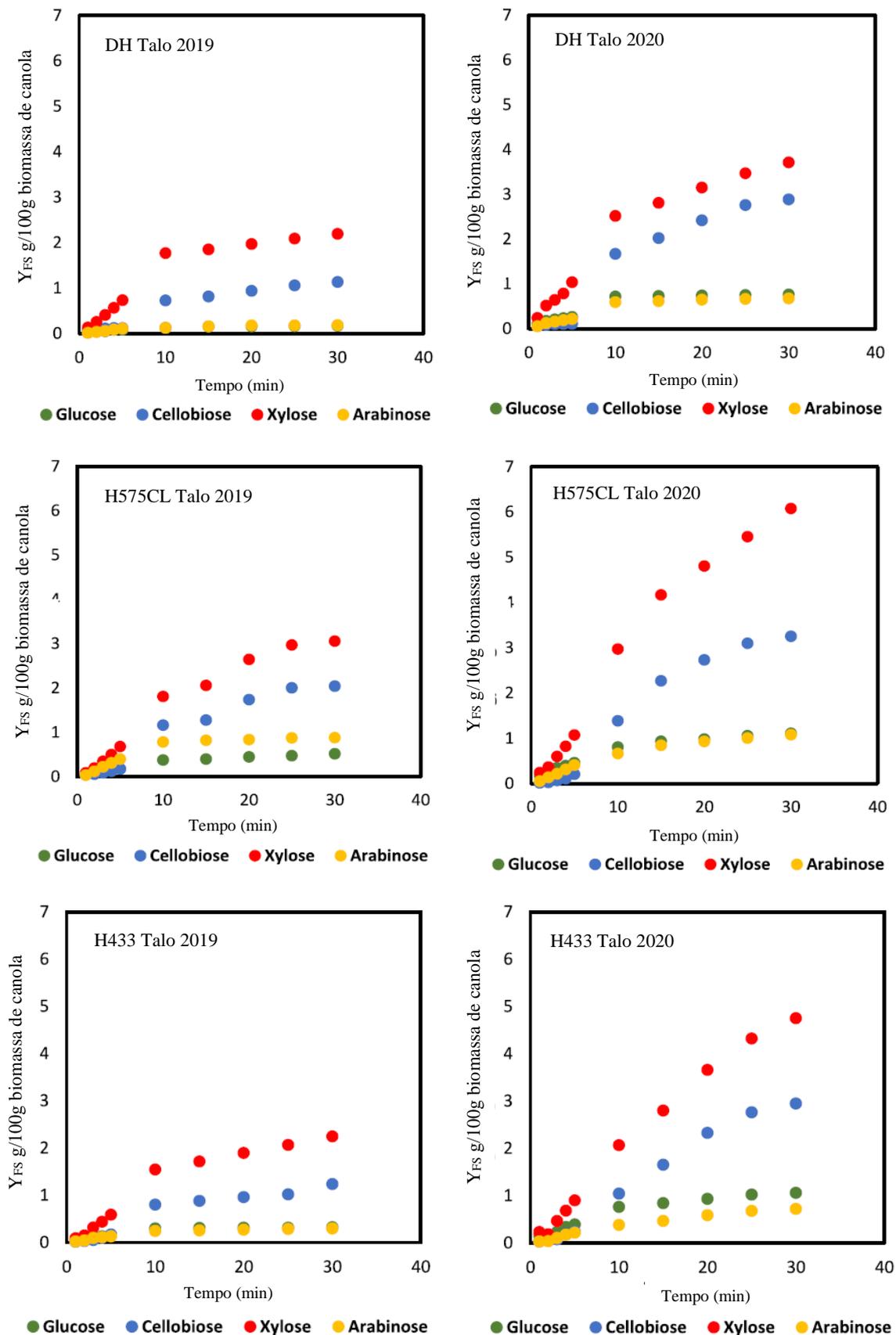


Figura 3 - Rendimentos de ácidos orgânicos e inibidores (amostras acumuladas) para DH, H575, H433 de talo.

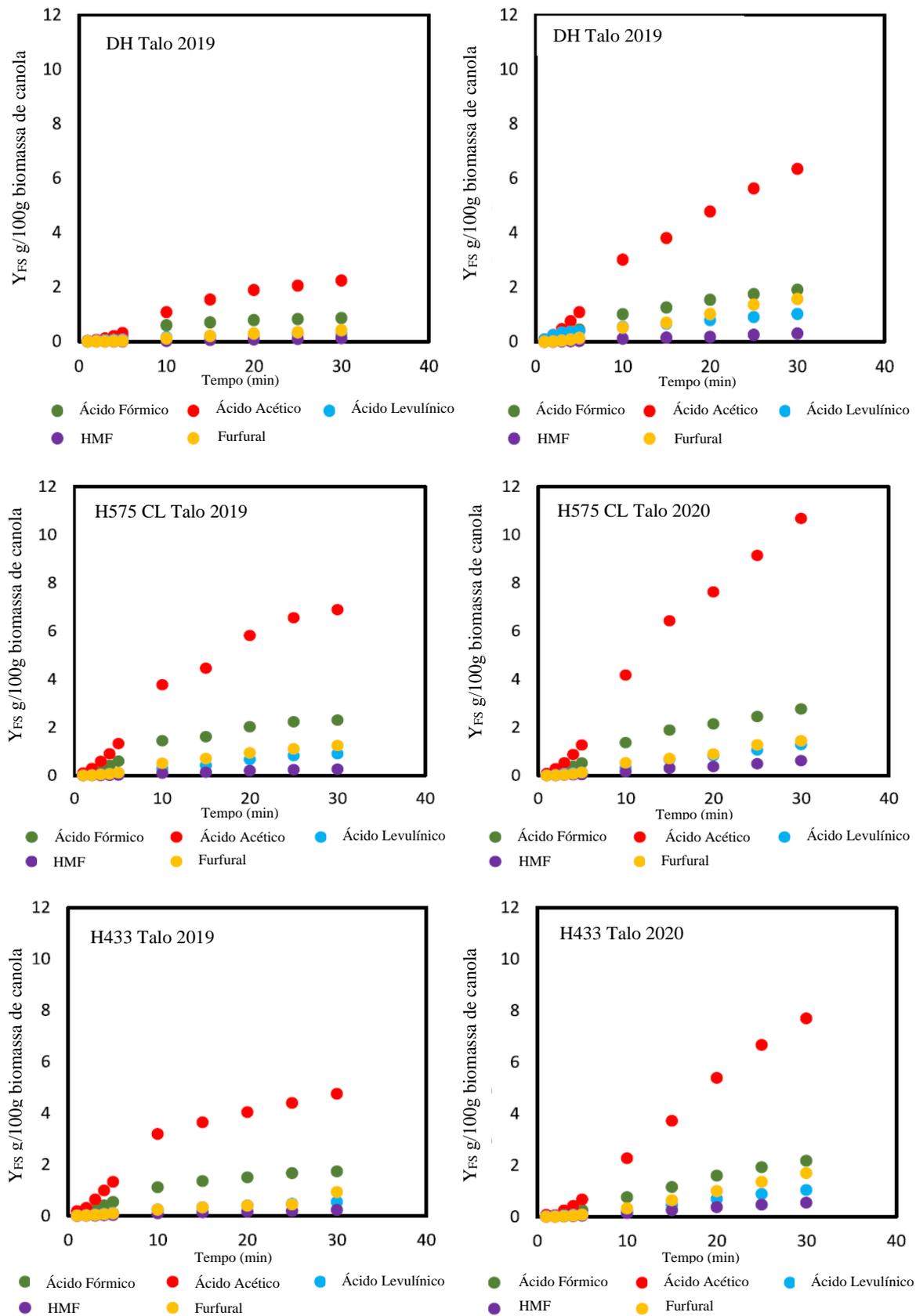
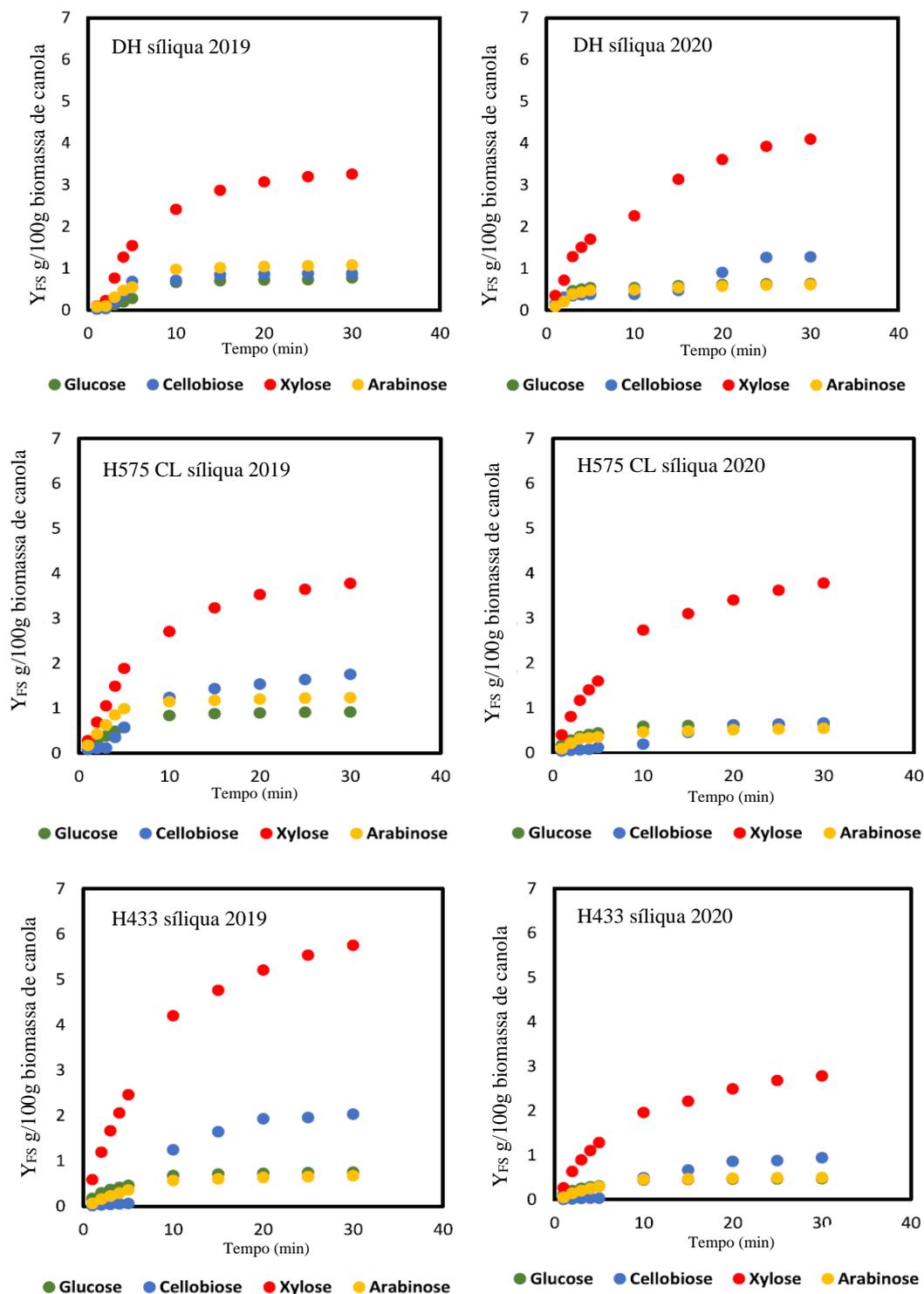


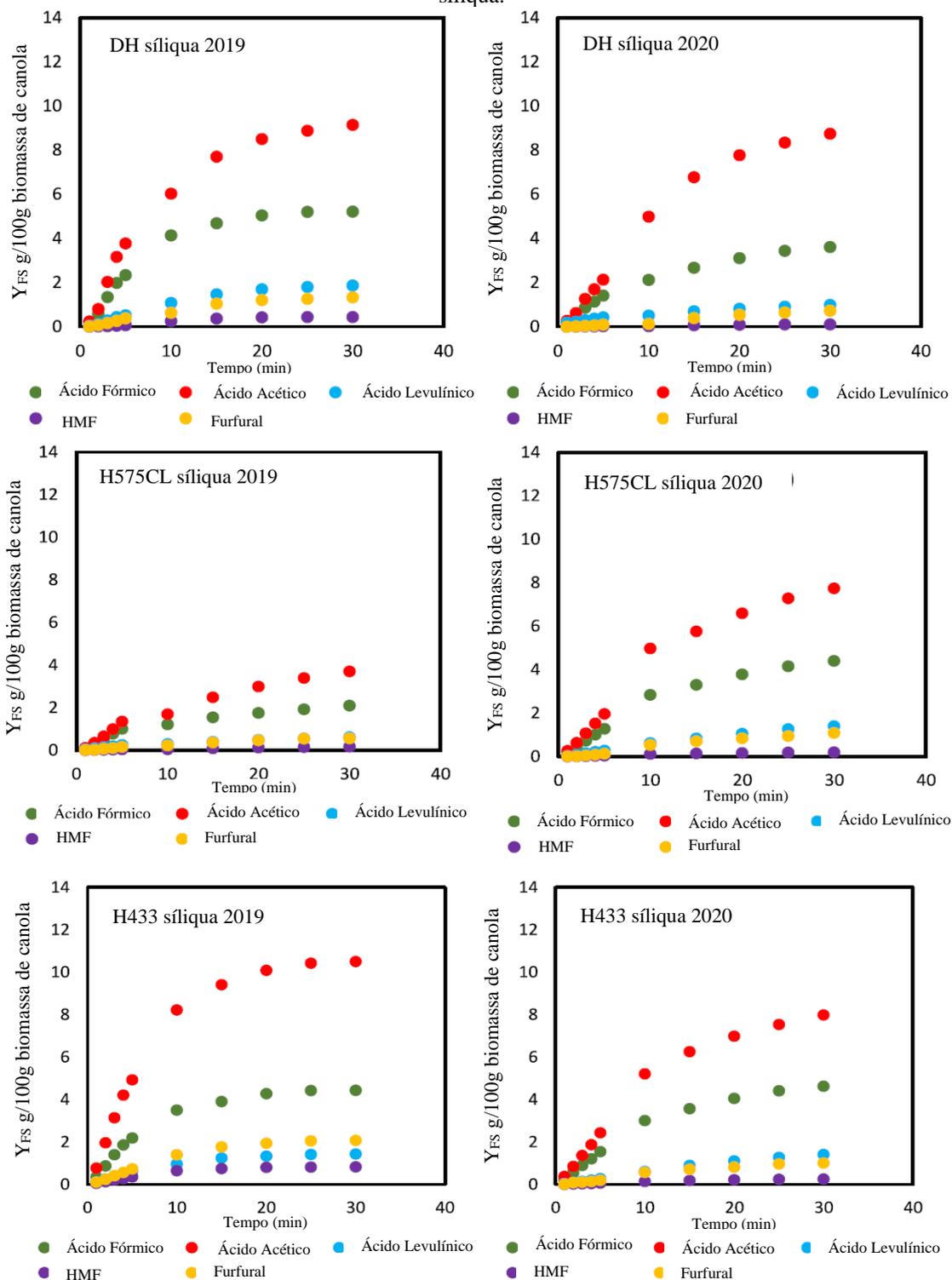
Figura 4 - Rendimentos de açúcares (amostras acumuladas) para DH, H575, H433 de siliqua.



Semelhante ao que ocorreu na hidrólise do talo, a siliqua também apresentou uma alta taxa de hidrólise de ácido acético ($0,8 \text{ g}100 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$) em intervalo de tempo de 600 s. Provavelmente ocorreu devido à rápida degradação dos açúcares de xilose e arabinose. No

entanto, para hidrolizados de canola síliqua, não há tendência de aumento da concentração para intervalos de tempo superiores a 600 s.

Figura 5 - Rendimento de ácidos orgânicos e inibidores (amostras acumuladas) para DH, H575, H433 de síliqua.



4.4. CONCLUSÕES

Para talo e siliqua, os valores mais altos de açúcares foram obtidos para as matérias-primas H575 talo 2020 (11,5 g100.g⁻¹ talo de canola) e H433 siliqua 2019 (10,2 g100.g⁻¹ siliqua), respectivamente. Glucose, celobiose, xilose e arabinose, bem como os inibidores HMF e furfural, e ácidos orgânicos (ácidos fórmicos, acéticos e levulínicos) foram indicados de acordo com as análises de biomassa. Propõe-se que os resíduos à base de canola lignocelulose apresentem aplicações promissoras devido ao potencial de concentrações fermentáveis de açúcar em hidrolisados. Além disso, a estratégia HAS surge como uma estratégia técnico-eficaz e ambientalmente correta pertinente à dinâmica de reciclagem de biomassa residual. Adequadamente, as altas taxas de conversão em produtos atraentes baseados na exploração de estratégias sustentáveis e economicamente viáveis corroboram a eficiência da HAS como ferramenta de agregação de valor aos materiais lignocelulósicos. Como estipulado anteriormente, foi estabelecida uma análise preliminar para as melhores condições do processo HAS, para promover o desempenho ideal aplicado aos resíduos de canola. Além disso, o processo HAS é altamente econômico, pois não requer pré-tratamentos ou processos de separação/purificação para posterior utilização do hidrolisado para fermentação. Considerando o panorama significativo da canola no cenário produtivo, o uso de resíduos gerados como fonte promissora de compostos atraentes é inferido como um fator econômico altamente promissor. Além disso, este estudo concordou com o cenário favorável do uso recente da canola como matéria-prima para a produção de biocombustíveis. Finalmente, a exploração de técnicas que requerem temperaturas e pressões extremamente altas é uma barreira econômica para o uso de estratégias tecnológicas de grande escala. O HAS promove altas taxas de conversão de matrizes lignocelulósicas e fornece coprodutos estáveis e de alto valor agregado. Para indicar um destino adequado para o talo de canola e siliqua, é altamente animador outras avaliações do ponto de vista econômico para fornecer mais informações sobre o atual cenário mundial de produção de canola.

REFERÊNCIAS

- A. LARDON, A.M. TRIBOI-BLONDEL, Cold and freeze stress at flowering effects on seed yields in winter rapeseed, **Field Crop. Res.** 44 (1995) 95–101, [https://doi.org/10.1016/0378-4290\(95\)00052-6](https://doi.org/10.1016/0378-4290(95)00052-6).
- A. MORONE, M. APTE, R.A. PANDEY, Levulinic acid production from renewable waste resources: bottlenecks, potential remedies, advancements and applications, **Renew. Biorefinery** (2022), <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02380-w>.
- A. RAMPELOTTO DE AZEVEDO, M.S. NASCIMENTO DOS SANTOS, C. PERINAZZO DRASZEWSKI, F. DE CASTILHOS, E. ROSSI ABAIDE, G.L. ZABOT, M.V. TRES, Combined ultrasonic/subcritical water hydrolysis pretreatments for agricultural biomass, **Environ. Technol.** (2022), <https://doi.org/10.1080/09593330.2022.2048088>.
- A. SALAMI, N. ASEFI, R.E. KENARI, M. GHAREKHANI, Extraction of pumpkin peel extract using supercritical CO₂ and subcritical water technology: enhancing oxidative stability of canola oil, **J. Food Sci. Technol.** 58 (2021) 1101–1109, <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04624-x>.
- A. YÜKSEL ÖZSEN, Conversion of biomass to organic acids by liquefaction reactions
A. ZOGHLAMI, G. PAES, Lignocellulosic biomass: understanding recalcitrance and predicting hydrolysis, **Front. Chem.** 7 (2019), <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00874>.
- A.A. SEY, T.H. PHAM, V. KAVANAGH, S. KAUR, M. CHEEMA, L. GALAGEDARA, R. THOMAS, Canola produced under boreal climatic conditions in Newfoundland and Labrador have a unique lipid composition and expeller press extraction retained the composition for commercial use, **J. Adv. Res.** 24 (2020) 423–434, <https://doi.org/10.1016/j.jare.2020.05.002>.
- C.B. KOSCIELNY, S.W. GARDNER, R.W. DUNCAN, Impact of high temperature on
C.L. FLAKELAR, R. ADJONU, G. DORAN, J.A. HOWITT, D.J. LUCKETT, P.D. PRENZLER, Phytosterol, tocopherol and carotenoid retention during commercial processing of Brassica napus (canola) oil, **Processes** 10 (2022) 580, <https://doi.org/10.3390/pr10030580>.
- C.M. PIQUERAS, A. CABEZA, G. GALLINA, D.A. CANTERO, J. GARCÍA-SERNA, M.J. COCERO, Online integrated fractionation-hydrolysis of lignocellulosic biomass using suband supercritical water, **Chem. Eng. J.** 308 (2017) 110–125, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.007>.
- C.P. DRASZEWSKI, C.A. BRAGATO, D. LACHOS-PEREZ, D. CELANTE, C.P. FRIZZO, F. CASTILHOS, M.V. TRES, G.L. ZABOT, E.R. ABAIDE, F.D. MAYER, Subcritical water hydrolysis of rice husks pretreated with deep eutectic solvent for enhance fermentable sugars production, **J. Supercrit. Fluids** 178 (2021), <https://doi.org/>
- D. BATISTA MENESES, G. MONTES DE OCA-VASQUEZ, J.R. VEGA-BAUDRIT, M. ROJAS-ALVAREZ, J. CORRALES-CASTILLO, L.C. MURILLO-ARAYA, Pretreatment methods of lignocellulosic wastes into value-added products: recent advances

and possibilities, **Biomass Convers. Biorefinery** (2020), <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00722-0>

D. LACHOS-PEREZ, F. MARTINEZ-JIMENEZ, C.A. REZENDE, G. TOMPSETT, M. TIMKO, T. FORSTER-CARNEIRO, Subcritical water hydrolysis of sugarcane bagasse: an approach on solid residues characterization, **J. Supercrit. Fluids** 108 (2016) 69–78, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.10.019>.

D. LACHOS-PEREZ, G.A. TOMPSETT, P. GUERRA, M.T. TIMKO, M.A. ROSTAGNO, J. MARTÍNEZ, T. FORSTER-CARNEIRO, Sugars and char formation on subcritical water hydrolysis of sugarcane straw, **Bioresour. Technol.** 243 (2017) 1069–1077, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.080>.

E. SCAPIN, M.K.D. RAMBO, G.C.C. VIANA, N. MARASCA, G.E. LACERDA, M.C.D. RAMBO, R. DE M.N. FERNANDES, Sustainable production of furfural and 5-hidroxymethylfurfural from rice husks and soybean peel by using ionic liquid, **Food Sci. Technol.** 40 (2020) 83–87, <https://doi.org/10.1590/fst.04419>.

E.L.N. ESCOBAR, T.A. DA SILVA, C.L. PIRICH, M.L. CORAZZA, L. PEREIRA RAMOS, Supercritical fluids: a promising technique for biomass pretreatment and fractionation, **Front. Bioeng. Biotechnol.** 8 (2020) 1–18, <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00252>.

E.R. ABAIDE, G. UGALDE, M. DI LUCCIO, R. DE F.P.M MOREIRA, M.V. TRES, G.L. ZABOT, M.A. MAZUTTI, Obtaining fermentable sugars and bioproducts from rice husks by subcritical water hydrolysis in a semi-continuous mode, **Bioresour. Technol.** 272 (2019) 510–520, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.075>.

E.R. ABAIDE, M.V. TRES, G.L. ZABOT, M.A. MAZUTTI, Reasons for processing of rice coproducts: reality and expectations, **Biomass Bioenergy** 120 (2019) 240–256, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.11.032>.

E.R. ABAIDE, S.R. MORTARI, G. UGALDE, A. VAL'ERIO, S.M. AMORIM, M. DI LUCCIO, R. DE F.P.M. MOREIRA, R.C. KUHN, W.L. PRIAMO, M.V. TRES, G.L. ZABOT, M.A. MAZUTTI, Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode, **J. Clean. Prod.** 209 (2019) 386–397, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.259>.

F. PATTNAIK, S. NANDA, V. KUMAR, S. NAIK, A.K. DALAI, Subcritical water hydrolysis of *Phragmites* for sugar extraction and catalytic conversion to platform chemicals, **Biomass Bioenergy** 145 (2021), 105965, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.105965>.

F. VEDOVATTO, G. UGALDE, C. BONATTO, S.F. BAZOTI, H. TREICHEL, M.A. MAZUTTI, G.L. ZABOT, M.V. TRES, Subcritical water hydrolysis of soybean residues for obtaining fermentable sugars, **J. Supercrit. Fluids** 167 (2021), 105043, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105043>.

G. DE BHOWMICK, A.K. SARMAH, R. SEN, Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products, **Bioresour. Technol.** 247 (2018) 1144–1154, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.163>.

G. DI LENA, J.S. DEL PULGAR, M. LUCARINI, A. DURAZZO, P. ONDREJČKOVÁ, F. OANCEA, R.M. FRINCUI, A. AGUZZI, S.F. NICOLI, I. CASINI, P. GABRIELLI, R. CAPRONI, I. ˇCERVEN, G. LOMBARDI-BOCCIA, Valorization potentials of rapeseed meal in a biorefinery perspective: focus on nutritional and bioactive components, **Molecules** 26 (2021), <https://doi.org/10.3390/molecules26226787>.

G. NATHIA-NEVES, E. ALONSO, Optimization of the subcritical water treatment from heterosis and general combining ability in spring canola (*Brassica napus* L.), **Field Crop. Res.** 221 (2018) 61–70, <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2018.02.014>.

J. DENG, X. ZHU, P. CHEN, B. HE, S.W. TANG, W. ZHAO, X. LI, R. ZHANG, Z. LV, H. KANG, L. YU, L. PENG, Mechanism of lignocellulose modification and enzyme disadsorption for complete biomass saccharification to maximize bioethanol yield in rapeseed stalks, **Sustain. Energy Fuels** 4 (2020) 607–618, <https://doi.org/10.1039/c9se00906j>.

J.C. GE, S.K. YOON, N.J. CHOI, Using canola oil biodiesel as an alternative fuel in J.M. PRADO, D. LACHOS-PEREZ, T. FORSTER-CARNEIRO, M.A. ROSTAGNO, Sub- and supercritical water hydrolysis of agricultural and food industry residues for the production of reducing sugar, **Mater. Today Proc.** 5 (2018) 23128–23135, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.11.043>

J.M. PRADO, L.A. FOLLEGATTI-ROMERO, T. FORSTER-CARNEIRO, M.A. ROSTAGNO, F.M. FILHO, M.A.A. MEIRELES, Hydrolysis of sugarcane bagasse in subcritical water, **J. Supercrit. Fluids** 86 (2014) 15–22, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.11.018>.

J.P. TEWARI, Decomposition of canola stubble by solid-state fermentation with *Cyathus olla*, **Phytoprotection** 81 (2000) 87–94, <https://doi.org/10.7202/706202ar>.

L.Q. WANG, L.Y. CAI, Y.L. MA, Study on inhibitors from acid pretreatment of corn liquid hot water flow-through pretreatments, **Bioresour. Technol.** 130 (2013) 117–124, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.109>.

M. BAJCAR, G. ZAGUŁA, B. SALETNIK, M. TARAPATSKYY, C. PUCHALSKI, Relationship between torrefaction parameters and physicochemical properties of torrefied diesel engines: a review, **Appl. Sci.** 7 (2017), <https://doi.org/10.3390/app7090881>.

M. GORSKI, C. FORAN, P. UTTERBACK, C.M. PARSONS, Nutritional evaluation of M. ZAHEDI, T. TABARSA, A. ASHORI, M. MADHOUSHI, A. SHAKERI, A comparative study on some properties of wood plastic composites using canola stalk, Paulownia, and nanoclay, **J. Appl. Polym. Sci.** 129 (2013) 1491–1498, <https://doi.org/10.1002/app.38849>.

M.J. COCERO, A. CABEZA, N. ABAD, T. ADAMOVIC, L. VAQUERIZO, C.M. MARTÍNEZ, M.V. PAZO-CEPEDA, Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water, **J. Supercrit. Fluids** 133 (2018) 550–565, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.012>.

M.J. COCERO, A. CABEZA, N. ABAD, T. ADAMOVIC, L. VAQUERIZO, C.M. MARTÍNEZ, M.V. PAZO-CEPEDA, Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water, **J. Supercrit. Fluids** 133 (2018) 550–565, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.012>.

M.S.N. DOS SANTOS, G.L. ZABOT, M.A. MAZUTTI, G.A. UGALDE, K. REZZADORI, M.V. TRES, Optimization of subcritical water hydrolysis of pecan wastes biomasses in a semicontinuous mode, **Bioresour. Technol.** 306 (2020), 123129, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123129>.

N. MOHD THANI, S.M. MUSTAPA KAMAL, F.S. TAIP, A. SULAIMAN, R. OMAR, Effect of sub-critical water hydrolysis on sugar recovery from bakery leftovers, **Food Bioprod. Process.** 117 (2019) 105–112, <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.07.002>.

N. MOSIER, C. WYMAN, B. DALE, R. ELANDER, Y.Y. LEE, M. HOLTZAPPLE, M. LADISCH, Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, **Bioresour. Technol.** 96 (2005) 673–686, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>.

NREL, **National Renewable Energy Laboratory**. <https://www.nrel.gov/>, 2020. (Accessed 27 October 2021).

O.P. FLEIG, E.S. LOPES, E.C. RIVERA, R. MACIEL FILHO, L.P. TOVAR, Concept of rice husk biorefining for levulinic acid production integrating three steps: multi-response optimization, new perceptions and limitations, **Process Biochem.** 65 (2018) 146–156, <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.11.015>.

P. MORALES, J.C. GENTINA, G. AROCA, S.I. MUSSATTO, Development of an acetic acid tolerant *Spathaspora passalidarum* strain through evolutionary engineering with resistance to inhibitors compounds of autohydrolysate of *Eucalyptus globulus*, **Ind. Crop. Prod.** 106 (2017) 5–11, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.023>.

R. LIN, C. DENG, K. RAJENDRAN, A. BOSE, X. KANG, J.D. MURPHY, Competing reactions limit production of sugars in hydrothermal hydrolysis of grass silage: an assessment of the effect of temperature on sugar production and parasitic energy demand, **Front. Energy Res.** 8 (2020) 1–11, <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.575523>.

R. TIMUNG, V.V. GOUD, Subcritical water hydrolysis of spent Java Citronella biomass R.B. NAIR, M. LUNDIN, P.R. LENNARTSSON, M.J. TAHERZADEH, Optimizing dilute phosphoric acid pretreatment of wheat straw in the laboratory and in a demonstration plant for ethanol and edible fungal biomass production using *Neurospora intermedia*, **J. Chem. Technol. Biotechnol.** 92 (2017) 1256–1265,

R.I.S. LADEIRA AZAR, S.E. BORDIGNON-JUNIOR, C. LAUFER, J. SPECHT, D. FERRIER, D. KIM, Effect of lignin content on cellulolytic saccharification of liquid hot water pretreated sugarcane bagasse, **Molecules** 25 (2020), <https://doi.org/10.3390/molecules25030623>.

R.R. HUERTA, M.D.A. SALDAÑA, Pressurized fluid treatment of barley and canola straws to obtain carbohydrates and phenolics, **J. Supercrit. Fluids** 141 (2018) 12–20, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.11.029>.

S. HUSSAIN, A.U. REHMAN, D.J. LUCKETT, S.M.S. NAQVI, C.L. BLANCHARD, Protease inhibitors purified from the canola meal extracts of two genetically diverse genotypes exhibit antidiabetic and antihypertension properties, **Molecules** 26 (2021), <https://doi.org/10.3390/molecules26072078>.

S. SUNPHORKA, W. CHAVASIRI, Y. OSHIMA, S. NGAMPRASERTSITH, Protein and Sugar Extraction from Rice Bran and De-oiled Rice Bran Using Subcritical Water in a Semi-continuous Reactor: Optimization by Response Surface Methodology, 2012, <https://doi.org/10.1515/1556-3758.2262>.

S.S. HASSAN, G.A. WILLIAMS, A.K. JAISWAL, Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass, **Bioresour. Technol.** 262 (2018) 310–318, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.099>.

T. ADAMOVIC, D. TARASOV, E. DEMIRKAYA, M. BALAKSHIN, M.J. COCERO, A feasibility study on green biorefinery of high lignin content agro-food industry waste through supercritical water treatment, **J. Clean. Prod.** 323 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129110>.

T.C.G. OLIVEIRA, K.E. HANLON, M.A. INTERLANDI, P.C. TORRES-MAYANGA, M.A.C. SILVELLO, D. LACHOS-PEREZ, M.T. TIMKO, M.A. ROSTAGNO, R. GOLDBECK, T. FORSTER-CARNEIRO, Subcritical water hydrolysis pretreatment of sugarcane bagasse to produce second generation ethanol, **J. Supercrit. Fluids** 164 (2020), 104916, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104916>.

T.R. SARKER, S. NANDA, V. MEDA, A.K. DALAI, Process optimization and investigating the effects of torrefaction and pelletization on steam gasification of canola residue, **Fuel** 323 (2022), 124239, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124239>.
under subcritical conditions, **Front. Chem.** 8 (2020) 1–14, <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00024>.

V. ARCHAMBAULT-LEGER, X. SHAO, L.R. LYND, Integrated analysis of hydrothermal flow through pretreatment, **Biotechnol. Biofuels** 5 (2012) 1–10, <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-49>.

W.G. SGANZERLA, G.L. ZABOT, P.C. TORRES-MAYANGA, L.S. BULLER, S.I. MUSSATTO, T. FORSTER-CARNEIRO, Techno-economic assessment of subcritical water hydrolysis process for sugars production from brewer's spent grains, **Ind. Crop. Prod.** 171 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113836>.

X. SHAO, L. LYND, modeling of xylan hydrolysis in co- and countercurrent liquid hot water flow-through pretreatments, **Bioresour. Technol.** 130 (2013) 117–124, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.109>.

CAPÍTULO 5

Neste capítulo estão apresentados estudos relacionados a determinação de ácidos graxos do óleo de canola e a viabilidade da fermentação de hidrolisados da biomassa da canola para conversão em etanol 2G.

CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E OBTENÇÃO DE ETANOL 2G DE HÍBRIDOS DE CANOLA

RESUMO

Em busca de novas fontes alternativas de produção de energia, a canola é uma das principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel, além de estar em expansão no território brasileiro, principalmente no Rio Grande do Sul. Visando a obtenção de métodos alternativos de obtenção de biocombustíveis, este trabalho tem como objetivo a avaliação da qualidade química do óleo de diferentes híbridos de canola e a produção de etanol de segunda geração a partir dos resíduos de sua colheita. O trabalho foi desenvolvido com os híbridos Hyola 433 e Hyola 575 CL, cultivados em três épocas de semeadura, em três safras, 2019, 2020 e 2021. Foi realizada a extração do óleo pela metodologia de Soxhlet e posteriormente foi realizada a determinação dos ácidos graxos por cromatografia gasosa (GC). A biomassa, composta por talos e siliques misturados, foi hidrolisada por meio de hidrólise subcrítica para obtenção de açúcares fermentescíveis. A fermentação foi realizada utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* e a determinação da concentração alcoólica do fermentado determinada por análise de densidade. O óleo de canola apresenta altos teores de ácido palmítico, oleico e linoleico, além de ácidos graxos insaturados. Foram obtidos altos teores de xilose e celobiose em hidrolisados da biomassa, obtendo-se até 31,48% de teor alcoólico dos fermentados, sendo um produto promissor para a produção de biocombustíveis.

Palavras-chave: hidrólise subcrítica, *Brassica napus*, bioetanol.

5.1. INTRODUÇÃO

A canola (*Brassica napus*) é uma das oleaginosas mais importantes na economia mundial, sendo utilizada na indústria alimentícia. É matéria-prima para produção de biocombustíveis (biodiesel e bioquerosene) e seu cultivo vem crescendo a cada ano devido aos bons resultados obtidos em relação à produtividade, além de ser uma excelente alternativa de rotação de culturas (DEMARCO & CANDATEN, 2019).

Embora o sistema energético seja fortemente dependente de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás), a busca por fontes energéticas alternativas vem crescendo pelos efeitos negativos ao meio ambiente que resultam do seu uso. A busca por combustíveis alternativos gerou interesse em biocombustíveis provenientes de biomassas, sendo possível a produção de etanol a partir da fermentação de açúcares obtidos destas fontes de origem vegetal (MARQUES, 2008). Uma destas vias de produção pode ser realizada pela hidrólise de biomassas celulósicas (WYK, 2001).

A tecnologia da hidrólise subcrítica pode ser aplicada na utilização de biomassas residuais, visando a obtenção de novos produtos, como açúcares fermentescíveis para produção de etanol 2G (TIMUNG & GOUD, 2018). A hidrólise promove a abertura da estrutura lignocelulósica, quebrando a celulose e a hemicelulose em açúcares. O principal açúcar, monômero obtido da quebra da celulose, é a glicose, enquanto o da hemicelulose é a xilose e a arabinose (PRADO et al., 2014).

A aplicação da hidrólise sub/supercrítica apresenta vantagens como alta rapidez de reação em comparação à hidrólise enzimática e a não formação de resíduos tóxicos geralmente gerados na hidrólise ácida (OLIVEIRA et al., 2022; ABAIDE et al., 2019c; LACHOS-PEREZ et al., 2017). Com base no exposto, este estudo teve como objetivo determinar o teor de açúcares fermentescíveis e a viabilidade da fermentação alcoólica de hidrolisados obtidos a partir das biomassas de canola. Além disso, determinou-se o teor de óleo presente nos diferentes híbridos e seus ácidos graxos por GCMS.

5.2. METODOLOGIA

5.2.1. Obtenção da biomassa

Os híbridos de canola Hyola 433 e Hyola 575 CL foram cultivados em três safras (2019, 2020 e 2021) na região de Cachoeira do Sul, Brazil (30° 02 ' 20" S, 52° 53' 38" W;

altitude de 125 m acima do nível do mar). Além destes dois híbridos, uma amostra do híbrido Diamond, obtido de uma lavoura comercial, foi utilizado para fins comparativos. A semeadura foi realizada em três épocas no ano de 2019, sendo o cultivo implantado na primeira quinzena de junho, segunda quinzena de junho e primeira quinzena de julho. No ano de 2020, as semeaduras foram realizadas na primeira quinzena de maio, segunda quinzena de maio e primeira quinzena de junho. Em 2021, a semeadura foi realizada na segunda quinzena de abril, primeira quinzena de maio e segunda quinzena de maio. A colheita e a debulha dos grãos foram realizadas manualmente.

5.2.2. Obtenção de óleo e determinação de ácidos graxos

A extração de óleo foi realizada conforme o método de AOAC (1995), utilizando 2 g de amostra de grãos moídos inseridos em cartuchos de papel filtro em um aparelho extrator de Soxhlet. Foi utilizado como solvente de extração 200 mL de n-hexano 95% PA (Dinâmica, Brasil) por 6 h. As amostras foram analisadas em cromatógrafo gasoso GC-2010 Plus acoplado a um detector de ionização de chama (FID) com injetor automático da série AOC-20is, todos da Shimadzu (Kyoto, Japão). A coluna utilizada foi uma Zebron ZB-WAXplus (60 m x 0,25 mm, 0,25 x m de espessura de filme) com 100% polietilenoglicol da Phenomenex (Torrance, CA, EUA). Hélio foi o gás carreador a uma vazão de 1,21 mL min⁻¹. Um volume de 1 µL de amostra foi injetado com uma proporção de divisão de 50:1. A temperatura do injetor foi mantida em 280°C, a temperatura do forno foi aumentada de 50°C para 160°C a uma taxa de 8°C min⁻¹, então a temperatura foi aumentada a uma taxa de 5°C min⁻¹ a 240°C (mantida por 25 minutos) e a temperatura do detector foi mantida em 280°C.

A determinação dos ácidos graxos foi realizada pelo método de Visentainer (2012). Os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) foram identificados pela comparação do tempo de retenção dos padrões de referência (Supelco 37 Component FAME Mix, Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) na mesma condição. Posteriormente, os picos dos FAMES foram quantificados com base no fator de correção FID entre o pico do analito e o metiltricosanoato (Sigma-Aldrich, St. Louis, EUA) utilizado como padrão interno e os resultados foram expressos em porcentagem (p/p). Cada amostra foi analisada três vezes para confiabilidade, e os valores relatados no presente trabalho são a média das triplicatas.

5.2.3. Hidrólise subcrítica

Foi adicionado 10 g da biomassa da canola (talos e síliquas) em reator de hidrólise (FERREIRA et al, 2020). O processo se iniciou com o bombeamento da água (bomba de pressurização Jasco PU-4087) com vazão constante de acordo com a condição estipulada para o reator de hidrólise de acordo com a razão água/sólido desejada. Uma vez que o sistema foi preenchido com água em todas as tubulações, e encontrou-se totalmente pressurizado, a bomba foi desligada. A seguir, o sistema de aquecimento (Controlador de temperatura Coelmo K49E) foi ligado até atingir a temperatura do processo. A bomba de pressurização foi ligada novamente quando a temperatura desejada no interior do reator foi atingida. Para o controle da temperatura do processo foram utilizados o termopar conectado ao reator. Ao atingir a estabilização da temperatura e a pressão desejada, vazão de 4 mL min^{-1} , temperatura de 260°C e pressão de 25 MPa, iniciaram-se as coletas do produto hidrolisado. Os hidrolisados foram coletados em frascos âmbar nos tempos 1, 2, 3, 4, 6, 10, 15, 20, 25 e 30 min. As amostras foram armazenadas em refrigerador para posterior análise.

5.2.4. Determinação de açúcares fermentescíveis

O teor de açúcares (glicose, celobiose, xilose e arabinose), inibidores de fermentação (hidroximetilfurfural (HMF) e furfural) e ácidos orgânicos (acético, levulínico e fórmico) foram determinados conforme metodologia relatada em Abaide et al. (2019). Foi utilizado um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC) (Proeminence UFLCXR, Shimadzu, Japão) equipado com um detector de índice refrativo (RID 10A, Shimadzu, Japão), coluna Hi-Plex H (300 mm x 7,7 mm) (Agilent, EUA) a 55°C para a determinação de glicose, celobiose, xilose, arabinose, ácido acético, ácido fórmico e ácido levulínico. Para a determinação dos inibidores (furfural e 5-hidroximetilfurfural (HMF)) foi utilizado o mesmo equipamento HPLC, com um detector de matriz fotodiodo (PDA 20-A, Shimadzu, Japão) e coluna Shim-Pak ODS C18 (Shimadzu, Japão). Das soluções hidrolisadas, a produção de açúcares fermentáveis (Y_{FS}) foi quantificada pela Eq. 1.

$$Y_{FS} = (m_{FS} \div m_f) \times 100 \quad (1)$$

Onde: m_{FS} é a massa (g) de açúcar fermentável na solução hidrolisada composta de glicose, celobiose, xilose e arabinose, m_f é a massa de matéria prima inicial do processo (g).

5.2.5. Composição da biomassa lignocelulósica

A composição das matérias-primas de canola foi determinada pela metodologia padrão (NREL, 2020). Esses métodos são baseados em processos de hidrólise ácida e necessitam de várias etapas sequenciais para fazer a análise da composição total da biomassa.

5.2.6. Fermentação alcoólica

Para fermentação, foram selecionados os hidrolisados com maior concentração de açúcares fermentescíveis conforme resultados reportados por Oliveira et al. (2022). Para estes hidrolisados foram realizadas novas avaliações de açúcares e inibidores de fermentação como descrito anteriormente.

O procedimento para a obtenção do inóculo foi realizado conforme a metodologia proposta por Canabarro et al. (2017). Adequadamente, foi utilizada uma cepa comercial de *Saccharomyces cerevisiae* e fermentações em estado submerso (FES) foram realizadas (10 mL) em meio nutritivo, previamente autoclavado a $121 \pm 1^\circ\text{C}$ e 1,1 atm por 20 minutos, composto por (g L^{-1}): levedura (1,0), sacarose (20,0), extrato de levedura (5,0), K_2HPO_4 (5,0), NH_4Cl (1,5), KCl (1,15) e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,65) e direcionado à incubação em agitador orbital (INNOVA 44R, New Brunswick Scientific), a 30°C e 150 rpm por 24 h. A inoculação ocorreu transferindo-se 90 mL do meio hidrolisado para um frasco Erlenmeyer contendo 10 mL de inóculo. O inóculo foi mantido em agitador orbital a 30°C e 150 rpm por 24 h. As concentrações de glicose, xilose, celobiose, arabinose, ácido acético e etanol foram determinadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). A concentração de álcool foi medida injetando-se 5 mL da solução em um analisador de densidade DMA4500 e Alcoyser Plus (Anton Paar, Áustria), conforme metodologia proposta por He et al. (2014).

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Determinação de ácidos graxos

A composição e a distribuição de ácidos graxos determinam a qualidade do óleo, o valor nutricional, o sabor, a estabilidade oxidativa, o ponto de fusão e a forma de cristalização (YADAV, 1996). As amostras avaliadas demonstraram que, em ambas as safras

e híbridos, os ácidos graxos em maior composição nas amostras são: ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmítico e ácido tricosanoico, chegando em concentrações de 58,67%, 27,27%, 7,83% e 36,34% respectivamente (Tabelas 1, 2 e 3). No estudo de Garcia (2006), 68,9% de ácido oleico, 17,8% de ácido linoleico e 4,8% de ácido palmítico foram obtidos, resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho.

O óleo de canola apresenta o teor mais elevado de ácido alfa-linoleico, sendo cerca de 11% em relação a óleos de outras culturas. Este é um ácido graxo ômega-3 e seu consumo é indicado por reduzir os riscos de ataques cardíacos e infartos (MORRIS, 2000). A composição e o conteúdo destes ácidos graxos podem variar devido a condições climáticas, qualidade das sementes, temperatura, fatores genéticos, localização da semente e estágio de maturação (O'BRIEN, 2010; AI et al., 2014). Os alimentos que contêm ácidos graxos insaturados estão mais susceptíveis à oxidação. Em Maskan e Karatas (1998), o ácido linolênico foi perdido em maior quantidade do que o linoleico durante a oxidação.

Tabela 1 - Teor se ácidos graxos no óleo de canola (% , m/m) para a safra 2019.

Ácido graxo	Nome do composto	Tempo de retenção	Hyola 433 –	Hyola 575	Hyola 433 –	Hyola 575	Hyola 433 –	Hyola 575	Comercial
			1ª época	CL – 1ª época	2ª época	CL – 2ª época	3ª época	CL – 3ª época	
			Ácido graxo (% , m/m)						
Ácido Mirístico	C14:0	22,97	0,09	0,11	0,10	0,11	0,10	0,10	0,06
Ácido Pentadecanoico	C15:0	24,78	0,07	0,07	0,08	0,07	0,08	0,00	0,06
Ácido Palmítico	C16:0	26,64	5,13	6,25	5,73	6,12	5,63	5,41	4,86
Ácido Palmitoleico	C16:1	27,13	0,32	0,39	0,34	0,40	0,37	0,33	0,18
Ácido Estearico	C18:0	30,17	2,71	3,20	3,13	2,69	3,00	2,65	1,68
Ácido Oleico	C18:1n9 cis	30,62	52,72	50,20	50,11	50,29	50,61	49,42	57,39
Ácido Eláidico	C18:1n9 trans	30,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ácido Linoleico	C18:2n6 cis	31,58	19,33	21,21	19,29	22,34	19,09	20,65	17,31
Ácido Linolelaídico	C18:2n6 trans	31,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ácido Linolênico	C18:3n3	32,82	7,65	6,60	6,83	7,63	6,84	6,65	8,18
Ácido Araquídico	C20:0	34,14	0,46	0,92	0,87	0,76	0,88	0,79	0,54
Ácido Eicosenoico	C20:1n9	34,72	0,24	0,80	0,82	0,78	0,83	0,81	1,00
Ácido Behênico	C22:0	39,74	0,58	0,42	0,43	0,34	0,44	0,39	0,28
Ácido Lignocérico	C24:0	48,31	0,17	0,35	0,31	0,26	0,32	0,29	0,12
Ácido Nervônico	C24:1n9	49,64	0,11	0,13	0,13	0,12	0,14	0,15	0,13
Total ag. Saturado			19,74	20,79	22,62	18,56	22,27	22,14	15,96
Total ag. Insaturado			72,05	71,41	69,40	72,63	69,70	70,07	74,69
Total ag. Polinsaturado			8,00	7,53	7,78	8,53	7,81	7,61	9,31

Tabela 2 - Teor se ácidos graxos no óleo de canola (% , m/m) para a safra 2020.

Ácido graxo	Tempo de retenção	Hyola 433 –	Hyola 575 CL	Hyola 433	Hyola 575 CL	Hyola 433	Hyola 575 CL	Comercial	
		1ª época	– 1ª época	– 2ª época	– 2ª época	– 3ª época	– 3ª época		
		Ácido graxo (% , m/m)							
Ácido Mirístico	C14:0	22,9	0,10	0,11	0,11	0,10	0,06	0,16	0,17
Ácido Pentadecanoico	C15:0	24,73	0,04	0,04	0,06	0,02	0,26	0,27	0,04
Ácido Palmítico	C16:0	26,573	5,89	5,72	5,49	4,87	5,06	4,68	7,83
Ácido Palmitoleico	C16:1	27,05	0,34	0,35	0,44	0,28	0,39	0,73	0,50
Ácido Esteárico	C18:0	30,09	1,86	1,99	2,16	1,84	1,86	2,45	2,02
Ácido Oleico	C18:1n9 cis e trans	30,51	44,42	45,16	46,92	57,77	55,49	37,52	44,81
Ácido Linoleico	C18:2n6 cis e trans	31,37	14,69	14,46	13,08	17,92	17,31	12,21	24,45
Ácido Linolênico	C18:3n3	32,67	5,99	6,06	6,67	7,71	7,85	4,32	10,26
Ácido Araquídico	C20:0	34,08	0,40	0,44	0,52	0,43	0,25	0,25	0,35
Ácido Eicosenoico	C20:1n9	34,61	0,31	0,45	0,46	0,53	0,28	0,39	0,55
Ácido eicosapentaenoico	C20:5n3	39,41	0,09	0,12	0,33	0,12	0,03	0,07	0,41
Ácido Behênico	C22:0	39,67	0,07	0,07	0,41	0,12	0,05	0,16	0,16
Ácido Tricosanoico	C23:0	43,38	25,81	25,02	22,53	7,82	10,65	36,34	8,13
Ácido Lignocérico	C24:0	48,22	0,00	0,00	0,55	0,39	0,34	0,22	0,21
Ácido Nervônico	C24:1n9	49,59	0,00	0,00	0,27	0,07	0,11	0,22	0,13
Total ag. Saturado			8,63	8,65	9,33	7,93	8,22	8,76	11,12
Total ag. Insaturado			59,11	59,62	60	75,69	72,8	49,73	69,26
Total ag. Polinsaturado			6,08	6,18	7,27	7,9	7,99	4,61	10,8

Tabela 3 - Teor se ácidos graxos no óleo de canola (% , m/m) para a safra 2021.

			Hyola 433 – 1ª época	Hyola 575 CL – 1ª época	Hyola 433 – 2ª época	Hyola 575 CL – 2ª época	Hyola 433 – 3ª época	Hyola 575 CL – 3ª época	Comercial
Ácido graxo	Tempo de retenção	% Ácido graxo							
Ácido Mirístico	C14:0 22,9	0,11	0,21	0,15	0,14	0,15	0,19	0,16	
Ácido Pentadecanoico	C15:0 24,73	0,02	0,01	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	
Ácido Palmítico	C16:0 26,573	5,22	4,52	5,71	4,20	4,37	6,28	7,25	
Ácido Palmitoleico	C16:1 27,05	0,30	0,22	0,37	0,19	0,26	0,50	0,48	
Ácido Esteárico	C18:0 30,09	1,91	4,52	2,15	1,85	2,40	1,95	1,48	
Ácido Oleico	C18:1n9 cis e trans 30,51	58,67	53,82	56,82	57,30	55,91	54,57	42,18	
Ácido Linoleico	C18:2n6 cis e trans 31,37	18,11	17,09	18,72	19,79	18,40	19,68	27,27	
Ácido Linolenico	C18:3n3 32,67	9,41	7,43	9,05	8,54	7,94	8,52	13,29	
Ácido Araquídico	C20:0 34,08	0,49	0,30	0,55	0,35	0,28	0,30	0,40	
Ácido Eicosenoico	C20:1n9 34,61	0,65	0,52	0,66	0,59	0,49	0,48	0,62	
Ácido eicosapentaenoico	C20:5n3 39,41	0,11	0,14	0,09	0,08	0,09	0,05	0,05	
Ácido Behênico	C22:0 39,67	0,11	0,25	0,34	0,09	0,12	0,10	0,20	
Ácido Tricosanoico	C23:0 43,38	4,53	10,88	5,00	6,46	9,29	7,07	6,08	
Ácido Lignocérico	C24:0 48,22	0,32	0,04	0,29	0,37	0,25	0,26	0,42	
Ácido Nervônico	C24:1n9 49,59	0,04	0,05	0,06	0,02	0,00	0,01	0,09	
Total ag. Saturado		8,37	9,82	9,26	7,13	7,74	9,51	10,22	
Total ag. Insaturado		76,78	70,91	75,54	77,09	74,31	74,25	69,45	
Total ag. Polinsaturado		9,56	7,61	9,19	8,63	8,034	8,58	13,42	

5.3.2. Determinação dos açúcares fermentescíveis

Com base nas análises dos teores de açúcares fermentescíveis dos híbridos de canola nas diferentes safras, constata que a glicose e xilose são os açúcares encontrados em maior quantidade (Tabela 4). Os dados apresentados estão de acordo com os de Oliveira et al. (2022) em estudo com obtenção de açúcares de biomassa de híbridos de canola. Em estudos com casca de noz pecan, Santos et al. (2020) encontraram 3,5, 2,8, 1,5 e 1,1 g.100g⁻¹ biomassa de xilose, arabinose, celobiose e glicose, respectivamente.

Na cinética da hidrólise subcrítica, podemos observar o aumento abrupto na extração de açúcares nos primeiros 6 min de hidrólise, com um aumento constante até o período de 30 min (Figura 1). Diferente destes resultados, Vedovatto et al. (2021), ao avaliar o perfil cinético de casca e palha de soja, encontrou estabilização na extração de açúcares fermentescíveis em 15 min de hidrólise. De maneira geral, em temperaturas acima de 220°C, há maior taxa de hidrólise de açúcares em celobiose e frutose e glicose, respectivamente (MOHAN et al., 2015). Da mesma forma, a reação de conversão de celulose e hemiceluloses em açúcares ocorre em um curto período (ABAIDE et al., 2019).

Nas Figuras 2 e 3, pode-se observar altos teores de ácido acético nas amostras, sendo observado maior teor no híbrido Hyola 433 de segunda época de cultivo e amostra fornecida de lavoura comercial. Nota-se também que tanto inibidores de fermentação quanto ácidos orgânicos aumentaram de acordo com o período cinético da extração dos hidrolisados. Segundo Mohan et al. (2015), em altas temperaturas, os compostos tendem a sofrer degradação térmica, podendo afetar o teor de açúcares das amostras e outros compostos.

Tabela 4 - Teor de açúcares fermentescíveis dos três híbridos analisados em três safras nos anos 2019, 2020 e 2021.

AÇÚCAR (g 100 g ¹)	HYOLA 433			HYOLA 575 CL			AMOSTRA COMERCIAL		
	2019	2020	2021	2019	2020	2021	2019	2020	2021
Celobiose	0,22	1,21	0,54	0,63	0,56	3,61	0,57	01,12	2,16
Glicose	3,30	2,24	4,21	4,11	1,53	3,52	4,60	01,48	2,17
Xilose	1,73	4,01	2,36	1,98	1,42	3,54	2,89	1,08	3,11
Arabinose	0,47	0,36	0,32	0,64	0,19	0,47	0,92	0,47	0,38

Figura 1 – Cinética do teor de açúcar no hidrolisado da biomassa de canola nas três épocas de cultivo para a safra 2021.

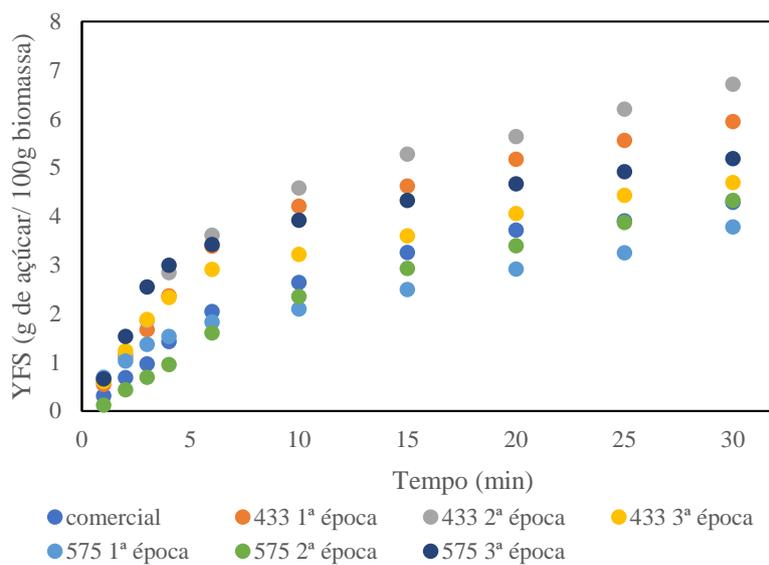


Figura 2 – Teor de ácidos orgânicos em hidrolisados de híbrido Diamond fornecida de lavoura comercial.

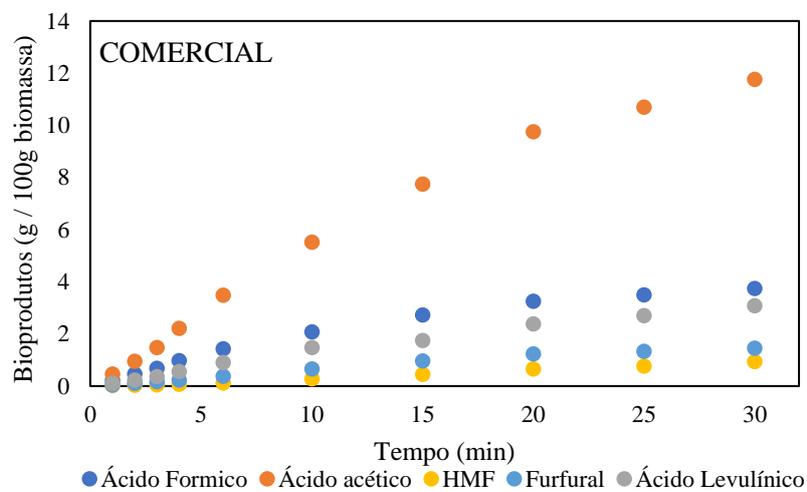
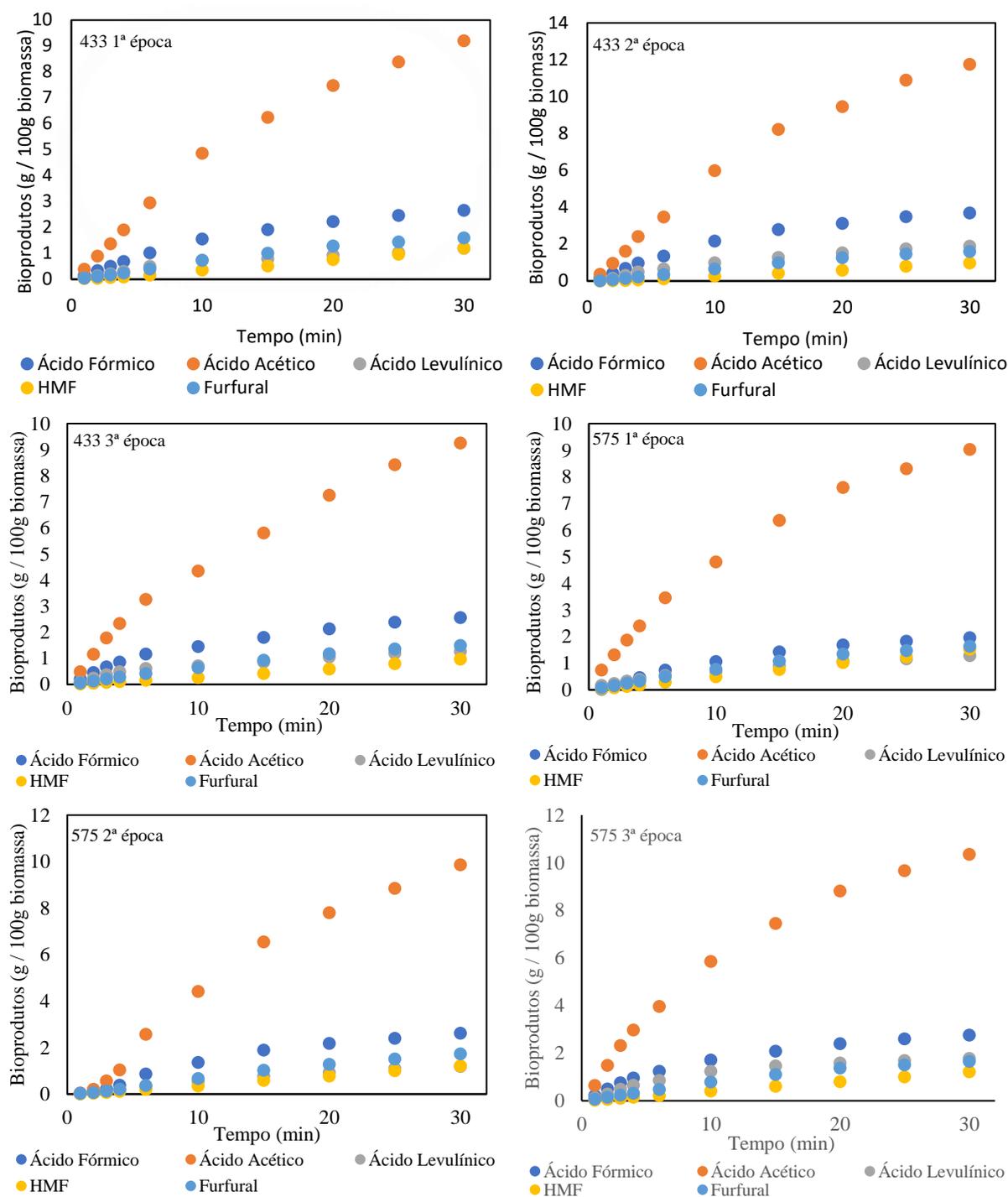


Figura 3 – Teor de ácidos orgânicos em hidrolisados de híbrido Hyola 433 Hyola 575 e nas três épocas de cultivo.



5.3.3. Produção de etanol 2G

De forma semelhante aos resultados expressos anteriormente, xilose (Hyola 433 com $0,399 \text{ gL}^{-1}$) e glicose (comercial com $0,456 \text{ gL}^{-1}$) foram os açúcares encontrados em maior quantidade nas amostras da mesma forma que o ácido acético (comercial com $1,99 \text{ gL}^{-1}$)

(Tabela 5). Segundo (VEDOVATTO et al., 2021), o ácido acético pode reduzir a capacidade dos microrganismos de produzir etanol. Quanto aos valores dos polissacarídeos para a biomassa da safra 2021, altos teores de celulose foram identificados nas amostras, com destaque ao híbrido Hyola 575 CL de primeira época de cultivo e Hyola 433 de primeira época de cultivo (Tabela 6). Os valores obtidos para celulose, hemicelulose e lignina foram próximos aos encontrados na literatura (MERCİ et al. 2015; VEDOVATTO et al., 2021).

Tabela 5 - Teores de açúcares e inibidores de fermentação dos hidrolisados fermentados.

	SAFRA 2019	SAFRA 2020	SAFRA 2021
CELOBIOSE (gL⁻¹)			
HYOLA 433	0,026	0,118	0,046
HYOLA 575 CL	0,057	0,05	0,357
COMERCIAL	0,054	0,012	0,205
GLICOSE (gL⁻¹)			
HYOLA 433	0,297	0,202	0,397
HYOLA 575 CL	0,414	0,147	0,351
COMERCIAL	0,456	0,201	0,214
XILOSE (gL⁻¹)			
HYOLA 433	0,166	0,399	0,228
HYOLA 575 CL	0,185	0,136	0,347
COMERCIAL	0,816	0,08	0,315
ARABINOSE (gL⁻¹)			
HYOLA 433	0,041	0,031	0,027
HYOLA 575 CL	0,063	0,014	0,035
COMERCIAL	0,085	0,042	0,025
ÁCIDO FÓRMICO(gL⁻¹)			
HYOLA 433	0,284	0,323	0,405
HYOLA 575 CL	0,299	0,045	0,034
COMERCIAL	0,659	0,055	0,364
ÁCIDO ACÉTICO (gL⁻¹)			
HYOLA 433	0,065	1,06	1,185
HYOLA 575 CL	1,01	0,03	0,04
COMERCIAL	1,999	0,027	1,228
ÁCIDO LEVULÍNICO (gL⁻¹)			
HYOLA 433	0,028	0,229	0,023
HYOLA 575 CL	0,228	0,029	0,012
COMERCIAL	0,428	0,025	0,024

Tabela 6 - Composição mássica da biomassa safra 2021.

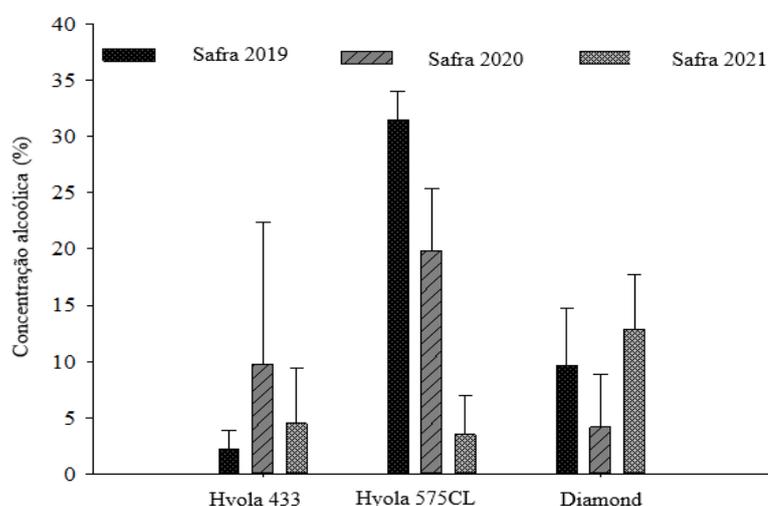
	ÉPOCA 1		ÉPOCA 2		ÉPOCA 3		COMERCIAL
	H433	H 575 CL	H433	H 575CL	H 433	H575CL	
Celulose (%)	26,16Bc	43,32Aa	33,08Bb	44,86Aa	46,04Aa	34,55Bb	25,57
Hemicelulose (%)	6,41Aab	7,90Ab	5,67Bb	11,22Aa	8,37Aa	8,95Ab	5,14
TOTAL	32,56Bc	51,21Ab	38,75Bb	56,08Aa	54,41Aa	43,49Bc	30,70

**Letra maiúscula comparação entre híbridos, letra minúscula comparação entre época de semeadura.

A fermentação alcoólica teve destaque principalmente na safra 2019 e 2020 para o híbrido Hyola 575 CL com concentrações alcoólicas de 31,48 e 19,87% (figura 4). Estes resultados de produção alcoólica podem ser relacionados com o teor de açúcar obtido a partir da celulose e hemicelulose da biomassa, pois para estes, foram encontrados valores de 51, 21 e 56,8% de celulose e hemicelulose nas safras 2019 e 2020 respectivamente. Enquanto para o híbrido Hyola 433, o teor de celulose e hemicelulose foi de 32,56 e 38,75% nas mesmas safras (Tabela 6). De maneira geral, o teor de celulose e hemicelulose das biomassas foi maior na safra 2021, no entanto, esse reflexo não foi observado nos resultados da fermentação alcoólica.

Bringhenti et al., (2007) obtiveram rendimentos de fermentação de 23% em mostos provenientes da hidrólise de amido de farinha de mandioca com melaço, nas concentrações de 0, 5, 10,15 e 20%. Em hidrolisados de bagaço de cana de açúcar, Bazoti et al., (2017) obteve produção de 9,8 gL⁻¹ de etanol em 72 h de fermentação. Artifon et al., (2018) obtiveram produções de etanol de 7,4 gL⁻¹ e 8,3 gL⁻¹ às 48 h e 72 h de fermentação de hidrolisados de bagaço de açúcar de cana, respectivamente.

Figura 4 - Concentração alcoólica dos fermentados.



5.4. CONCLUSÕES

O óleo de canola apresenta alto teor de ácido palmítico, oleico e linoleico encontrado até 12,52, 58,67 e 27,27% respectivamente, sendo considerados ácidos graxos benéfico à saúde. No entanto, pelo alto teor de ácidos graxos insaturados é bastante suscetível à deterioração. Quanto à obtenção de açúcares fermentescíveis, foram obtidas em maiores proporções a xilose e a celobiose, resultando em concentrações de etanol 2G pronunciadas, sendo obtido até 31,48% de álcool no meio fermentado. Esses resultados afirmam a versatilidade da cultura da canola, além de um meio promissor para obtenção de bioenergia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAIDE, E.R., MORTARI, S.R., UGALDE, G., VALÉRIO, A., AMORIM, S.M., LUCCIO, M.D., MOREIRA, R. DE F.P.M., KUHN, R.C., PRIAMO, W.L., TRES, M.V., ZABOT, G.L., MAZUTTI, M.A, 2019^a. Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode. **J. Clean. Prod.** 209, 386-397.

AI, F. F.; BIN, J.; ZHANG, Z.; HUANG, J.; WANG, J.; LIANG, Y.; YU, L.; YANG, Z. Application of random forests to select premium quality vegetable oils by their fatty acid composition. **Food Chemistry**, Filadelfia, v. 143, p. 472-478, 2014.

BRINGHENTI, L.; CABELLO, C.; Urbano, L. H. Fermentação alcoólica de substrato amiláceo hidrolisado enriquecido com melão de cana. **Ciênc. Agrotec. Lavras**, v. 31, n. 2, p. 429-432, mar/abr, 2007.

ARTIFON, W., BONATTO, C., BORDIN, E.R., BAZOTI, S.F., 2018. Bioethanol Production From Hydrolyzed Lignocellulosic After Detoxification Via Adsorption With Activated Carbon and Dried Air Stripping 6, 1–6.

CANABARRO, N. I.; ALESSIO, C.; FOLETTI, E. L.; KUHN, R. C.; PRIAMO, W. L.; MAZUTTI, M. A. Ethanol production by solid-state saccharification and fermentation in a packed-bed bioreactor. **Renewable Energy**, v. 102, p. 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.10.026>

FERREIRA, R. O. ; CUNHA, E. S. L. ; BITENCOURTE, I. P. ; SILVA, J. F. ; MORAIS, J. R. ; SILVEIRA, N. M. ; TEIXEIRA, A. L. ; TRES, M. V. ; ZABOT, G. L. . Montagem, testes operacionais e validação de uma unidade laboratorial para extração de compostos de matrizes vegetais utilizando fluidos pressurizados ou supercríticos como solventes. **Ciência e natureza**, v. 42, p. 22, 2020.

F. VEDOVATTO, G. UGALDE, C. BONATTO, S.F. BAZOTI, H. TREICHEL, M.A. MAZUTTI, G.L. ZABOT, M. V. TRES, hidrólise de água subcrítica de resíduos de soja para

obtenção de açúcares fermentáveis, **J. Supercrit. Fluidos**. 167 (2021) 105043. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105043>.

HE, Y., DONG, J., YIN, H., CHEN, P., LIN, H. AND CHEN, L. (2014), Monitoring of the production of flavour compounds by analysis of the gene transcription involved in higher alcohol and ester formation by the brewer's yeast *Saccharomyces pastorianus* using a multiplex RT-qPCR assay. **J. Inst. Brew.**, 120: 119-126.

J. VISENTAINER. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para Ésteres metílicos de Ácidos graxos em biodiesel e alimentos, *Química Nova* 32(2).(2012) 274–9. Doi:10.1590/525 S0100-40422012000200008
Marques, F.; *Pesquisa FAPESP* **2008**, 149, 20.

MASKAN, M.; KARATAS. Fatty acid oxidation of pistachio nuts stored under various atmospheric conditions and different temperatures. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.77, p. 334-340, 1998

MERCI, A. URBANO, M.V.E. GROSSMANN, S. MALI,C.A. TISCHER, Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion, **Food Res. Int.** 73 (2015) 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.03.020>

MOHAN, M., TIMUNG, R., DESHAVATH, N.N., BANERJEE, T., GOUD, V.V., DASU, V.V., 2015. Optimization and hydrolysis of cellulose under subcritical water treatment for the production of total reducing sugars. **RSC Adv.** 125 (5), 103265-103275.

NREL, Laboratório Nacional de Energia Renovável, (2020). <<https://www.nrel.gov/>> (acessado em 27.10.2021).

O'BRIEN, R. D. Fats and oils: formulating and processing for applications. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2010, 680 p.

OLIVEIRA, M.B, DOS SANTOS M.S.N., POGORZELSKI, E.S., SOUZA, V.L., PFEIFEBERG., VIEIRA,J. DA SILVA, J.F., DRASZEWSKI, C.P., MAYER, F.D., CASTILHOS F., ABAIDE, E.R., ZABOT, G.L., TRES, M.V. Potential of canola feedstocks for fermentable sugars production by subcritical water hydrolysis. *Biomass and Bioenergy* 162 (2022) 106505

TIMUNG, R., GOUD, V.V., 2018. Subcritical water hydrolysis of spent Java Citronella biomass for production of reducing sugar. *Mater. Today-Proc.* 5 (11), 23128-23135.
Wyk, J. P. H. van; *Trends Biotechnol.* **2001**, 19, 172.

CAPÍTULO 6 – SÍNTESE DAS CONCLUSÕES DESTA TESE DE DOUTORADO

6.1. DISCUSSÃO GERAL

Nos últimos anos houve um incremento na área cultivada com canola no Brasil, assim como sua expansão para outras regiões do país, porém, essa expansão ainda é limitada em vista à ampla versatilidade da cultura da canola. Devido ao crescente interesse em rotação de culturas, diversificação da produção e biocombustíveis esse trabalho abre uma gama de possibilidades de difusão de uma cultura no sistema produtivo. Questões relacionadas a épocas de semeadura, resposta dos híbridos em relação às condições ambientais, qualidade de grãos, redução de perdas na colheita e produção de biocombustíveis são quesitos importantes a serem aprofundados a fim de sanar as lacunas do conhecimento sobre a cultura da canola e atingir seus tetos produtivos.

Este estudo indicou que a cultura da canola é extremamente sensível às condições climáticas, afetando não somente a produtividade e aporte de biomassa, mas também a qualidade dos grãos quanto aos teores de óleo e proteína, qualidade e composição do óleo e composição da biomassa lignocelulósica. O melhor desenvolvimento da canola ocorre em regiões de clima ameno e regiões de altitude elevada, em torno de 600 m (TOMM, 2008), desta forma, em Cachoeira do Sul região central do estado do Rio Grande do Sul, com altitude de 125 m, a produtividade da cultura não foi expressiva como a média produzida no Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. De maneira geral, épocas de semeadura nos primeiros períodos do Zoneamento Agrícola de Risco Climático (ZARC), expressam melhor sua produtividade.

Em safra de temperaturas amenas e precipitação bem distribuída durante o ciclo da cultura, favorecem a produtividade de grãos biomassa, qualidade do grão e qualidade do óleo, como pode ser observada na safra de 2020, onde foi verificado os melhores resultados do estudo. Neste ano, foi registrado volume de precipitação próximos aos 700 mm durante o ciclo da cultura, sendo necessários em torno de 500 mm durante o ciclo para bons resultados produtivos (MOHAMMADI et al., 2012). Além disso, foram registradas temperaturas amenas, com poucos picos de temperaturas elevadas em seus períodos críticos, o que favoreceu seu desempenho.

Em relação ao método de colheita, a prática do corte-enleiramento é o método conhecido que resulta em menores perdas na colheita, no entanto, este método foi sendo deixado de uso em função da necessidade de máquinas especiais. O emprego do adjuvante selante veio como

uma tentativa de minimizar as perdas causadas pela deiscência natural da planta e o emprego do adjuvante selante associado ao método de corte-enleiramento é a prática mais eficiente de reduzir perdas na colheita.

Para a transformação da biomassa lignocelulósica da canola em açúcares fermentescíveis, foram realizadas hidrólises com água subcrítica onde foi verificado que temperaturas de 230 e 260 °C é obtido maior rendimento de açúcares. Para análise dos componentes hidrolisados foram determinados os açúcares (glicose, xilose, arabinose, celobiose), ácidos orgânicos (ácido acético e ácido fórmico) e inibidores (HMF e furfural). Os hidrolisados obtidos em condições de maior rendimento de açúcares redutores (260 °C/R-12) foram levados à fermentação pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* por 24 h e então determinado o teor alcoólico do fermentado. Os hidrolisados do híbrido Hyola 575CL apresentaram os maiores teores alcoólicos nas safras 2019 e 2020, sendo obtido até 31,48% de álcool no meio fermentando.

6.2. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesta Tese sobre obtenção e caracterização de óleo, proteína e etanol 2G de híbridos de canola semeados em diferentes épocas pode-se concluir que:

- A canola é uma cultura extremamente sensível às condições climáticas, principalmente a temperatura;
- O atraso na semeadura resulta em redução da produtividade de grãos, redução do teor e qualidade do óleo e redução do aporte de biomassa;
- O teor de proteína não é afetado pela época de semeadura, mas responde às condições de clima da safra;
- O método de colheita por corte-enleiramento com aplicação de adjuvante selante reduz perdas na colheita;
- Talos e síliquas de canola apresentam boa conversão em açúcares fermentescíveis pelo método de hidrólise em água subcrítica;
- Foi possível obter altos níveis de teor alcoólico em fermentados do híbrido Hyola 575 CL (31,48%).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAIDE, E.R., MORTARI, S.R., UGALDE, G., VALÉRIO, A., AMORIM, S.M., LUCCIO, M.D., MOREIRA, R. DE F.P.M., KUHN, R.C., PRIAMO, W.L., TRES, M.V., ZABOT, G.L., MAZUTTI, M.A., 2019. Subcritical water hydrolysis of rice straw in a semi-continuous mode. **J. Clean. Prod.** 209, 386-397.

ANDRADE, T. C. C., SIQUEIRA, L. N., SOUZA, D. A., SILVA, F. V., GUARDA, P. M., GUARDA, E. A. Análise da influência do pré-tratamento químico e físico sob a caracterização das frações celulose e lignina de diferentes biomassas e seu potencial para produção de etanol de segunda geração. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, V.11, n. 3, p. 955-974, 2018.

ANSANELLI, S. L. M.; SENNA, P. P.; RIBEIRO, G.; CAMPOS, D. A. C. Sistemas de inovação ambiental em países em desenvolvimento: uma discussão a partir do desenvolvimento do etanol de segunda geração no Brasil. In: Anais do XXI Encontro Nacional de Economia Política. **Anais...UFABC** – São Bernardo do Campo, junho de 2016.

BARROS, T. D. (2017). **Etanol lignocelulósico**. Agência Embrapa de Informação Tecnológica Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000g63ym1ge02wx5ok0o71pxtm0b852y.html>>. Acesso em: 04 dez. 2019.

BARTHET, V. J. (2015). Qualidade da Canola Canadense Ocidental 2015, Comissão Canadense de Grãos. Disponível em: <<https://www.grainscanada.gc.ca/en/grain-research/export-quality/oilseeds/canola/2015/canola-quality-report-15.pdf>> Acesso em 28 de out. de 2020.

BELL, J.M. 1993. Factor affecting the nutritional value of canola meal: a review. **Canadian Journal of Animal Science**, v. 73(3), p. 679-697.

BELL, J.M., SHIRES, A., 1982. Composition and digestibility by pigs of hull fractions from rapeseed cultivars with yellow or brown seed coats. **Canadian Journal of Animal Science**, v. 62, p. 557-565, 1982.

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social & CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. (2008), **Bioetanol de cana de açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro, BNDES/CGEE.

BOTTEGA E. L.; OLIVEIRA Z, B.; KNIES A. E.; SILVA C. M.; SOUZA I. J.; RODRIGUES L.R.; LINK T. T. Desempenho produtivo de genótipos de canola na região central do rio grande do sul. **Cultura Agrônômica**, Ilha Solteira, v.29, n.1, p.1-10, 2020.

BREMER E, JANZEN HH, ELLERT BH, MCKENZIE RH (2011) Carbon, nitrogen, and greenhouse gas balances in an 18-year cropping system study on the Northern Great Plains. *Soil Sci Soc AmJ* 75:1493–1502.

BROWN, J.; DAVIS, J. B.; LAUVER, M.; WYSOCKI, D. **Canola growers' manual**. [Washington]: U. S. Canola Association; [Moscow, ID]: University of Idaho; [Corvallis]: Oregon State University, 2008. 71 p.

CAMASSOLA, M.; DILLON, A. J. P. Biological pretreatment of sugar cane bagasse for the production of cellulases and xylanases by *Penicillium echinulatum*. **Industrial Crops and Products**, v. 29, n. 2-3, p. 642-647, 2009.

CARVALHO, M. L. **Estudo cinético da Hidrólise Enzimática de celulose de bagaço de cana-de-açúcar**. 2011. 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

CASTRO, A. M. G. de; LIMA, S. M. V.; SILVA, J. F. V. (Ed.). **Complexo agroindustrial de biodiesel no Brasil: competitividade das cadeias produtivas de matérias-primas**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2010. 712 p.

CHAVARRIA, G.; TOMM, G. O.; MULLER, A.; MENDONÇA, H. F.; GONÇALVES, A. C. Índice de área foliar em canola cultivada sob variações de espaçamento e de densidade de semeadura. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.41, n.12, p.2084-2089, 2011.

COCERO, María José et al. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. **The Journal Of Supercritical Fluids**. Spain, p. 550-565, ago,2018.

COCERO, M. J.; CABEZA, A.; ABAD, N.; ADAMOVIC, T.; VAQUERIZO, L.; MARTÍNEZ, C. M.; PAZO-CEPEDA, M. V. Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 550-565, 2018.

COMIN, G. R.; KAWAKAMI, J.; ALMEIDA, J. L.; FOSTIM, M. L.; GUERRA, I. E. Híbridos e época de semeadura afetam a produtividade de canola (*Brassica napus* L.). In: Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia e 73 Semana Oficial da Engenharia e da Agronomia, 2016 Foz do Iguaçu, anais de congresso. v. 73, p. 1-5.

CONAB (2022) **Acompanhamento da safra brasileira**. Safra de grãos 2021/2022, 11º Levantamento <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos>

CONAB (2017). **Conjuntura mensal – Canola**. Disponível em: <www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensaldecanola/item/download/15271_68a93b5feb32130ef3ca1e7e17e22e0b>. Acesso em: 18 de nov. 2019.

CONAB (2020). **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**. V. 7 - Safra 2019/20 n.11. Disponível em: <www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletimdasafraograos/item/download/32838_87577d7fa2076bdc97bf6b96e7498a2f> Acesso em: 28 jun. 2020.

CONAB (2021). **Acompanhamento safra brasileira de grãos**, v.8– Safra 2020/21, n.11 - Décimo primeiro levantamento, Brasília, p. 1-108, agosto 2021. Disponível em: <www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos/item/download/38640_586f9a646213758a4dc6e7c5cf762fe6>. Acesso em: 18 de fev. 2022.

CONFORTIN, T. C, TODERO, I., LUFT, L., UGALDE, G. A., MAZUTTI, M. A., OLIVEIRA, Z. B., BOTTEGA, E. L., KNIES, A. E., 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.

CORTEZ, L.A.B. *Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade*. Luis Augusto Barbosa Cortez (coord). São Paulo: Blucher, 2010.

COSTA, AC, Caso de Sucesso: **Produção de Etanol (2ª Geração)**. Laboratório de Engenharia de Processos Fermentativos e Enzimáticos (LEPFE) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2014. DATAGRO. Estimativa da frota de veículos de ciclo Otto no Brasil. Relatório técnico. [S.I.]: [s.d.]. Disponível: <<http://goo.gl/ydJkNo>>. Acesso em: 26 de Julho de 2019.

DALMAGO, G. A.; CUNHA, G. R. da; TOMM, G. O.; SANTI, A.; PIRES, J. L. F. Canola. In: MONTEIRO, J. E. B. A. (Org.). **Agrometeorologia dos cultivos: o fator meteorológico na produção agrícola**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - Instituto Nacional de meteorologia, Cap. 8, p. 133-149. 2009.

DAVIN, L.; PATTEN, A. M.; JOURDES, M.; LEWIS, N. G. Lignins: A Twenty-First Century Challenge In: **Biomass Recalcitrance: Deconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy**. Oxford: Blackwell Publishing, p. 213-305, 2008.

DERAKHSHAN, A., BAKHSHANDEH, A., SIADAT, S.A.-A., MORADI-TELAVAT, M.-R., ANDARZIAN, S.B., 2018. Quantifying the germination response of spring canola (*Brassica napus* L.) to temperature. **Ind. Crops Prod.** 122, 195-201.

DIAS, J. C. A. **Canola/colza: alternativa de inverno com perspectiva de produção de óleo comestível e energético**. Pelotas: Embrapa-CPATB, 1992. 46 p. (Embrapa-CPATB. Boletim de Pesquisa, 3). 1992.

DONALDSON, L. A. Lignification and lignin topochemistry – an ultrastructural view. **Phytochemistry**, v. 57, p. 859–873, 2001.

EMBRAPA 20014 **Mercado e comercialização da canola**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, (Embrapa Trigo. Documentos online,149). Disponível em: http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do149_5.htm>. Acesso em: 22 de jun. 2020.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agrícola e Agropecuária. **Canola alternativas para comercialização e agregação de renda**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2011. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/culturas/canola/aspectos_nutricionais.htm>. Acesso em: 25 mai. 2019.

FAO (2021). **World food situation**. Disponível em: <<https://www.fao.org/search/en/?cx=018170620143701104933%3Aqq82jsfba7w&q=pre%C3%A7os%2C+canola&x=0&y=0&cof=FORID%3A9>> Acesso em fev. de 2022.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. 1. ed. New York: Walter de Gruyter Incorporated, 1989.

FERREIRA, P. E. F.; TOMM, G. O.; ANTUNES, J. M.; DE MORI, C. Inovação tecnológica através da transferência de tecnologia na cultura de canola. In: SIMPOSIO LATINO AMERICANO DE CANOLA, 1., 2014, Passo Fundo. **Anais...** Brasília, DF: Embrapa, 2014.

FIGUEIREDO, D. F.; MURAKAMI, E. A.; PEREIRA, S. A. M.; FURLAN, C. A.; TORAL, B. L. F. Desempenho e morfometria da mucosa de duodeno de frangos de corte alimentados com farelo de canola, durante o período inicial. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 32, n. 6, p. 1321-1329, 2003.

GAETÁN, S. A. First outbreak of blackleg caused by *Phoma lingam* in commercial canola fields in Argentina. **Plant Disease**, St. Paul, v. 89, n. 4, p. 435, 2005.

GOODWIN JL, PASTORI GM, DAVEY MR, JONES HD (2005) Selectable markers: antibiotic and herbicide resistance. In: Pena L (ed) *Transgenic plants: methods and protocols*. Humana Press, Totowa, NJ, pp 191–202.

GURGEL, L.V.A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar**. Tese (Doutorado em Química) –Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2010.

HAMELINCK, C. N.; VAN HOOIJDONK, G.; FAAIJ, A. P C. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p.384–410, 2005.

HARRIS, P. J.; STONE, B. A. Chemistry and Molecular Organization of Plant Cell Walls. In: M. E. Himmel. **Biomass Recalcitrance: Deconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy**. Oxford: Blackwell Publishing, p. 61-93, 2008.

HIJAZIN, C. A. H.; SIMÕES, A. T.; SILVEIRA, D. R. Hidrólise ácida, alcalina e enzimática. **Revista Atitude**, v.4, n.7, p.89-83, 2010.

IBGE (2017). **Censo Agropecuário 2017**. Disponível em <https://censoagro2017.ibge.gov.br/templates/censo_agro/resultadosagro/agricultura.html?localidade=43&tema=76448> Acesso em fev. de 2019.

JOVANI DE OLIVEIRA DEMARCO & RENATA CANDATEN. (2019). **Canola: alternativa de cultivo para o inverno na região sul**. Mais soja. Disponível em: <<https://maissoja.com.br/canola-alternativa-de-cultivo-para-o-inverno-na-regiao-sul/>> Acesso em 20 nov. de 2021.

JUDD, W. S.; CAMPBELL, C. S.; KELLOGG, E. A.; STEVENS, P. F.; DONOGHUE, M. J. **Sistemática vegetal: um enfoque filogenético**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 612 p. 2009.

KADLA, J.F.; KUBO, S.; GILBERT; R.D; VENDITTI; R.A; COMPERE, A.L.; GRIFFITH, W.L. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. **Carbon**, V.40(15), p. 2913-2920, 2002.

KRUGER, C. A. M. B.; SILVA, J. A. G. da; MEDEIROS, S. L. P.; DALMAGO, G. A.; SARTORI, C. O.; SCHIAVO, J. Arranjo de plantas na expressão dos componentes da produtividade de grãos de canola. **Pesquisa agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 46, n. 11, p. 1448-1453, nov. 2011.

KRÜGER, CLEUSA ADRIANE MENEGASSI BIANCHI et al. Relações de variáveis ambientais e subperíodos na produtividade e teor de óleo em canola. *Ciência Rural* [online]. 2014, v. 44, n. 9, pp. 1671-1677.

KUMAR, R., SINGH, S, SINGH, O.V. (2008). Bioconversion of lignocellulosic biomass: Biochemical and molecular perspectives. *Journal of Ind Microbiol Biotechnol*. 35: 377 – 391.

LACHOS-PEREZ, D., MARTINEZ-JIMENEZ, F., REZENDE, C.A., TOMPSETT, G., TIMKO, M., FORSTER-CARNEIRO, T. Hidrólise subcrítica da hidrólise da bagaço de cana-de-açúcar: uma abordagem sobre caracterização de resíduos sólidos, *J. Supercrit. Fluidos*. 108 (2016) 69–78.

LIBERALESSO, E.; SCHUMACHER M. V.; LOPES V. G. **Biomassa e nutrientes da canola (*Brassica napus L.*) em um sistema agroflorestal**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, Comunicado Técnico 30) 2011. Disponível em: < https://www.ufsm.br/app/uploads/sites/370/2019/10/Informe_Tecnico_30_2011.pdf > Acesso em 28 de Fev. de 2022.

LORA, J. S.; GLASSER, W. G.; Recent Industrial Applications of Lignin: A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. *Journal of Polymers and the Environment*, V. 10, p. 39-48, 2002.

LORENZI, B. R., ANDRADE, T. H. N. O etanol de segunda geração no brasil: Políticas e redes sociotécnicas. *Revista brasileira de ciências sociais*, V. 34, nº 100, p 1-19, 2019.

LU, J.; SHEAHAN, C.; FU, P. Metabolicengineering of algae for fourth generation biofuels production. *Energy Environ. Sci.*, v. 4, n. 7, p. 2451–2466, 2011.

MARABESI, A. C. **Avaliação dos efeitos de substituição parcial da gordura animal por subproduto de abacaxi e óleo de canola em hambúrguer bovino**. TCC (Ciências dos Alimentos) Escola superior de agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 1-80, 2014.

MARTINS, F. A.; MARTIM, T.; CORRÊA, A. M.; OLIVEIRA, F. F. A produção do Etanol de segunda geração a partir do bagaço da cana-de-açúcar. *Revista Latino-Americana de Inovação e Engenharia de Produção*, [S.l.], v. 2, p. 5-16, 2014.

MELGAREJO. A. M. A; DUARTE JÚNIOR, J. B; COSTA, A. C. T; MEZZALIRA, E. J.; PIVA, A. L.; SANTIN, A. Características agrônômicas e teor de óleo da canola em função da época de semeadura. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 18, n. 9, p. 934-938, 2014.

MELLO, B. T.F.; SILVA, C. Hidrólise do óleo de canola utilizando água subcrítica. In: *Anais... IX Encontro Internacional de Produção Científica*, Maringá. p 4-8. n. 9, 2015.

MENDONÇA, J. A.; RIBOLDI, L. B.; SOARES, C. D. F.; CASTRO, P. R. de C. e; KLUGE, R. A. **Canola (Brassica napus L.)**. Piracicaba: ESALQ, Divisão de Biblioteca, 32 p. (Série Produtor Rural, n. 61) 2016.

MORAES, P.O., GOPINGER, E., CATALAN, A. A., SCHUCH DE CASTRO, M. L., ELIAS, M. C., XAVIER, E. G. **Efeito da alimentação de farinha de canola para codornas japonesas em postura** *Acta Sci. Anim. Sci.*, V. 38, p. 295 – 299. 2015.

MORESCHI, S. R. M.; PETENATE, A. J.; MEIRELES, M. A. A. Hydrolysis of Ginger Bagasse Starch in Subcritical Water and Carbon Dioxide. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 1753-1758, 2004.

NEWKIRK, R. **Farinha de canola: guia da indústria de rações**. In: Newkirk, R. (Ed.), 4ª Ed., Canadian Int. Grains Inst., Canola Council, Winnipeg, Manitoba, Canadá. 2009.

NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal Structure and Hydrogen-Bonding S stem in Cellulose I β from S nchrotron -ray and Neutron Fiber Diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 9074-9082, 2002.

NORTHCOTE, D. R. Chemistry of the plant cell wall. **Annual Review of Plant Physiology**, V. 23, p. 113–132, 1972.

OLIVEIRA, M.; VASCONCELOS, Y. Revolução no canavial: novas usinas, variedades mais produtivas e pesquisas genéticas são as soluções para aumentar a oferta de álcool. **Revista Pesquisa FAPESP**, São Paulo, n. 122, 2006.

PARR, C. K, LIU, Y., PARSONS, C. M, STEIN, H. H. Effects of high-protein or conventional canola meal on growth performance, organ weights, bone ash, and blood characteristics of weanling pigs. **J. Anim. Sci.** V. 93, p.2165 – 2173. 2015.

PAYVASTEGAN, S. FARHOOMAND, P. DANESHYAR, M. GHAFFARI, M. Avaliação de diferentes níveis de farelo de canola no desempenho, peso dos órgãos, expressão do gene da desidrodinase hepática e morfologia da tireoide em frangos de corte **J. Poult. Sci.**, V.54 , p. 282 – 291. 2017.

PEDERSEN, T. F, LIU, Y., STEIN, H. H. Effects of diet energy concentration and an exogenous carbohydrase on growth performance of weanling pigs fed diets containing canola meal produced from high protein or conventional canola seeds. **J. Anim. Sci.** V. 94, p. 5206 – 5218. 2016.

PEREIRA, S. C.; MAEHARA, L.; MACHADO, C. M. M.; FARINAS, C. S. 2G ethanol from the whole sugarcane lignocellulosic biomass. **Biotechnology for Biofuels** 2015, 8, 44

PIETROBON, V.C. **Hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido e álcali utilizando enzimas microbianas comerciais**. Dissertação (Mestrado) -Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

POLITI, E. **Química**. 3. edição São Paulo: Moderna, 1982.

POURALI, O.; ASGHARI, F. S.; YOSHIDA, H. Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials. **Food Chemistry**, v.115, p. 1-7, 2009.

RAD-SPICE, M. ROGIEWICZ, A. JANKOWSKI, J. SLOMINSKI, B. A. **Yellow-seeded B. napus and B. juncea canola. Part 1. Nutritive value of the meal for broiler chickens** *Animal Feed Science and Technology*, V.240, p. 66-77. 2018.

RAPOSO, R. W. C.; TOMM, G. O.; SILVA, S. I. A. da; RAPOSO, A. E. S. Épocas de semeadura de genótipos de canola (*Brassica napus* L. Var. Oleifera) em três anos de cultivo no estado da Paraíba. In: CONGRESSO TÉCNICO CIENTÍFICO DA ENGENHARIA E DA AGRONOMIA, 2016. **Anais...**Foz do Iguaçu. A engenharia a favor do Brasil: mudanças e oportunidades: 2016. Disponível em: <[http://www.confea.org.br/media/contecc2016/agronomia/%C3%A9pocas%20de%20semeadura%20de%20gen%C3%B3tipos%20de%20canola%20\(brassica%20napus%20l.%20var.%20oleifera\)%20em%20tr%C3%AAs%20anos%20de%20cultivo%20no%20estado%20da%20para%C3%ADba.pdf](http://www.confea.org.br/media/contecc2016/agronomia/%C3%A9pocas%20de%20semeadura%20de%20gen%C3%B3tipos%20de%20canola%20(brassica%20napus%20l.%20var.%20oleifera)%20em%20tr%C3%AAs%20anos%20de%20cultivo%20no%20estado%20da%20para%C3%ADba.pdf)>. Acesso em: 24 jan. 2020.

REDA, S. Y.; **Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico.** Dissertação (Mestrado Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

REDDY, R. Advanced in stabilised enzymes for leather. SLTC, AS Convention. June 2007.

REIS, M. **Química Integral:** Volume Único. 1. ed. São Paulo: Bela Vista, 1993.

RIGON C. A.G.; GOERGEN A. B.; BORDIN A.; PILLA R. B.; ZANATTA T. P.; SILVA V.R.; Tomm G.O. Características agronômicas, rendimento de óleo e proteína de canola em diferentes épocas de semeadura. **Revista Brasileira de Tecnologia Agropecuária** |FW| v. 1 | n. 2 | p. 124-132| 2017.

ROCHA, G. J. M. et al. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. **Industrial Crops and Products**, v. 35, n. 1, p. 274–279, 2012.

ROGALINSKI, T.; HERRMANN, S.; BRUNNER, G.; Production of amino acids from bovine serum albumin by continuous sub-critical water hydrolysis. **J. Supercrit. Fluids**, V. 36, p. 49-58, 2005.

ROSTAGNO, H. S.; ALBINO, L. F. T.; HANNAS, M. I.; DONZELE, J. L.; SAKOMURA, N. K.; PERAZZO, F. G.; SARAIVA, A.; ABREU, M. L. T.; RODRIGUES, P. B.; OLIVEIRA, R. F.; BARRETO, S. L. T.; BRITO, C. O. **Tabelas Brasileiras para aves e suínos: composição de alimentos e exigências nutricionais.** 4a Ed, 2017.

SÁNCHEZ, C. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 185-194, 2009.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha da cana-de-açúcar para a produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SARKO, A. Cellulose: how much do we know about its structure. In: KENNEDY, J. F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A.; HORWOOD, E. Wood and celluloses: industrial

utilization: biotechnology, structure and properties. New York: John Wiley e Sons, p. 55-70. 1997.

SCHILLINGER, W. F., WERNER, S. J. Horned lark damage to pre-emerged canola seedlings. **Industrial Crops and Products**. V. 89; p 465–467, 2016.

SLOMINSKI, B. A., CAMPBELL, L. D. Nonstarch polysaccharides of canola meal: quantification, digestibility in poultry and potential benefit of dietary enzyme supplementation. **J. Sci. Food Agric**. V.53, p.175-184. 1990.

SLOMINSKI, B.A., CAMPBELL, L.D., GUENTER, W. Carbohydrates and dietary fiber components of yellow-and brown-seeded canola. **J. Agric. Food Chem**, V. 42, p. 704-707. 1994.

TAGOL, S. A. A. **Colza: Manual de cultura**. Lisboa: Ed. Sovena, 26p., 2006

THOMAS, P. **Canola growers manual**. 2003. Disponível em: <<https://www.canolacouncil.org/canola-encyclopedia/>>. Acesso em: 28 de jun. 2020.

TOMM, G. O. Canola: alternativa de renda e benefícios para os cultivos seguintes. **Revista Plantio Direto**, v.15, n. 94, p. 4-8, jul./ago. 2006.

TOMM, G. O. FERREIRA, P. E. P.; AGUIAR, J. L. P. de. ; CASTRO, A.; M. G. de; LIMA, S. M. V.; DE MORI, C. **Panorama atual e indicações para aumento de eficiência da produção de canola no Brasil**. Passo Fundo: **Embrapa Trigo**, 2009. (Embrapa Trigo. Documentos Online, 118). Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do118.htm>. Acesso em 25. mai. 2019.

TOMM, G. O. Situação em 2005 e perspectivas da cultura de canola no Brasil e em países vizinhos. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2005. (**Embrapa Trigo. Boletim de pesquisa e desenvolvimento online**, 26). Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/bp/p_bp26.htm>. Acesso em: 25 mai. 2019.

TOMM, G. O. **Situação atual e perspectivas da canola no Brasil**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, (Embrapa Trigo. Comunicado técnico online, 58). 2000. Disponível em: <http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/p_co58.htm> Acesso em: 15 mar. 2020.

TOMM, G. O.; EASTON, A.; LUFT, A. Possible sources of canola germplasm and cultivars for the growing conditions of Brazil and Paraguay. In: SIMPOSIO LATINO AMERICANO DE CANOLA, 1., 2014, Passo Fundo. Anais... Brasília, DF: Embrapa, 2014. 1 CD-ROM. Trabalho 4.

TOMM, G. O.; RAPOSO, R. W. C. **Tropicalização da canola**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2008. In: I Simpósio sobre Inovação e Criatividade na Embrapa, Brasília, DF, 2008.

TOMM, G. O.; SMIDERLE, O.; RAPOSO, R. W. C. Which is the lowest latitude for canola production? In: INTERNATIONAL CROP SCIENCE CONGRESS, 6., 2012, Bento Gonçalves. [Proceedings...]. [S. l.: International Crop Science Society, 2012]. 1 pen drive. Oral presentation, Resumo 3198.

TOMM, G.O. **Sistema de Produção: Cultivo de Canola**. Embrapa trigo, 2007. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/canola/cultivodecanola/epoca_semeadura.html>. Acessado em: 22 mai. 2019.

TRIPATHI, M. K, MISHRA, A. S. Glucosinolatos em nutrição animal: uma revisão. **Anim. Feed Sci. Technol.** V.132, p.1 – 27. 2007.

VEDOVATTO, F., UGALDE, G., BONATTO, C., BAZOTI, S.F., TREICHEL, H., MAZUTTI, M.A., ZABOT, G.L., TRES, M. V. Hidrólise de água subcrítica de resíduos de soja para obtenção de açúcares fermentáveis, **J. Supercrit. Fluidos.** 167 (2021) 105043.

VIEIRA, H. B., BUSCHINELLI, C. C. A., RAMOS, N. P., TOMM, G. O., FORTES, L. P., RODRIGUES, I. P. Gestão ambiental em propriedade rural dedicado a produção de canola para geração de biodiesel na região de Passo Fundo (RS). In: 5° CONGRESSO INTERNACIONAL DE BIOENERGIA, Curitiba, PR, 2010. **Anais...** Curitiba, 2013. Disponível em: <chrome-extension://oemmnadbldboiebfnladdacbdm/adm/http://canolabr.com/system/filemanager/files/tecnologias_anexos_2_67_91_1537375502.pdf>. Acesso em: 22 de jun. 2020.

VILLELA, T. G.; DALLACORT, R.; SANTI, A.; BARBIERI, J. D.; FARIA JÚNIOR, C. A. Aptidão agroclimática da cultura da canola no Mato Grosso. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 11, n. 21, 158 p. 212-219, 2015.

WANG, X.; WANG, H.; WANG, J.; SUN, R.; WU J.; LIU, S. The genome of the mesopolyploid crop species *Brassica rapa*. **Nature Genetics**. New York, v.43, p.1035–1039, 2011.

WIBOONSIRIKUL, J.; HATA, S.; TSUNO, T.; KIMURA, Y.; ADACHI, S. Production of functional substances from black rice bran by its treatment in subcritical water. **LWT-Food Sci. Technol**, V. 40, p.1732-1740, 2007.

WICKRAMASURIYA, S. S., YI, Y. J., KIM, J. C., YOO, J., KANG, N. K., HEO, J. M. Uma revisão da farinha de canola como ingrediente alternativo para a alimentação dos patos. **J. Anim. Sci. Technol**, V. 57, p. 1 – 9, 2015.

YANG, G. Z., ZHOU, X. B., LI, C.F., NIE, Y. C., ZHANG, X. L. Cotton stubble mulching helps in the yield improvement of subsequent winter canola (*Brassica napus* L.) crop. **Industrial Crops and Products**. V. 50; p 190–196, 2013.

ZHU, Y.M.; LI, Y. D.; COLBACH, N.; MA, K. P.; WEI, W.; MI, X. C. Seed losses at harvest and seed persistence of oilseed rape (*Brassica napus*) in different cultural conditions in Chinese farming systems. **Weed Research**, United Kingdom, v.52, p.317-326, 2012.

ZHU, Z. et al. Recovery of reducing sugars and volatile fatty acids from cornstalk at different hydrothermal treatment severity. **Bioresource Technology**, 2015.