

ELEONICE MOREIRA SANTOS

**QUALIDADE DO BIODIESEL: DEGOMAGEM, PERFIS DE ÁCIDOS  
GRAXOS E MISTURA DE BIODIESEL DE DIFERENTES  
MATÉRIAS PRIMAS**

Tese apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Bioquímica Agrícola, para  
obtenção do título de *Doctor  
Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2011

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S237q  
2011

Santos, Eleonice Moreira, 1981-

Qualidade do biodiesel : degomagem, perfis de ácidos  
graxos e mistura de biodiesel de diferentes matérias primas /  
Eleonice Moreira Santos. – Viçosa, MG, 2011.  
xii, 62f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Maurílio Alves Moreira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Inclui bibliografia.

1. Biodiesel. 2. Matérias-primas. 3. Oxidação. 4. Ácidos  
graxos. 5. Fosfolipídios. 6. Qualidade dos produtos.  
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22. ed. 665.3

ELEONICE MOREIRA SANTOS

**QUALIDADE DO BIODIESEL: DEGOMAGEM, PERFIS DE ÁCIDOS  
GRAXOS E MISTURA DE BIODIESEL DE DIFERENTES  
MATÉRIAS PRIMAS**

Tese apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Bioquímica Agrícola, para  
obtenção do título de *Doctor  
Scientiae*.

APROVADA: 08 de agosto de 2011

---

Newton Deniz Piovesan

---

Prof. Luiz Antônio dos Santos Dias  
(Co orientador)

---

Prof. Maria Helena Araújo

---

Prof. Pedro Ivo V. Good God

---

Prof. Everaldo Gonçalves de Barros  
Presidente da Banca

“O que for a profundidade do teu  
ser, assim será teu desejo.

O que for o teu desejo, assim será  
tua vontade.

O que for a tua vontade, assim  
serão teus atos.

O que forem teus atos, assim será  
teu destino.”

*Brhad Aranyaka Upanishad*

*A Deus,  
A Noemi, José, Grace, Wilhian,  
Álvaro e Prof. Maurílio,  
Dedico.*

## AGRADECIMENTOS

Deus (suspiro)... Amém!

Aos demais, as palavras usadas para expressar a eterna gratidão de mais uma importante conquista são carregadas de emoção, e têm a importante função de descrever como as pessoas, a amizade, o convívio e o trabalho são imprescindíveis.

Minha grande família - somos o que somos, porque temos uns aos outros, e isso nos dá coragem para enfrentar, superar e vencer os desafios - Noemi, José, Grace/Adilson e Wilhian, minha força vem da alegria e do amor de vocês; Álvaro - quem partilha, compreende, apóia, corrige (co orientador nas horas vagas), incentiva e acredita - tenho em você, sinceridade e amor. Aos demais familiares, obrigada pelos motivos para sorrir e celebrar.

Universidade Federal de Viçosa/Programa de Pós Graduação em Bioquímica Agrícola - Aos professores, alunos, técnicos e demais funcionários, engrenagens vivas deste grande centro, sou imensamente grata pela formação humana e profissional.

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais - ao apoio financeiro.

Orientador - Maurílio Alves Moreira: perseverante, reflexo de dedicação à pesquisa - seu apoio e credibilidade foram imprescindíveis para concretização deste trabalho. A você meus sinceros agradecimentos. Levo comigo como “data not shown”, a experiência e o aprendizado da convivência com um grande e visionário pesquisador.

Co-Orientadores - que com a soma dos esforços e competências, confirmaram este trabalho. Prof. Everaldo, sempre presente e atencioso, sou grata pelo apoio, fundamental em diversos momentos deste trabalho, e inquestionável para sua finalização. Prof. Luiz Antônio, sua cordialidade e disponibilidade foram incentivos para alcançar as propostas da pesquisa. Prof. Manuel, obrigada por sua presteza e por partilhar seus conhecimentos.

Colaboradores – pessoas capazes de transformar. Newton, seu empenho, sua paciência e atenção, compõem um método eficaz, de gerar bons resultados científicos. Prof. José Ivo, cordialidade e auxílio nas análises estatísticas. José Carlos, por sua infinita paciência durante a interminável

prensagem dos grãos. Eduardo Monteiro - “ninguém me governa”, por isso é simples agradecê-lo, sua burocracia é o cuidado, generosidade e cordialidade em meio à turbulenta vida acadêmica.

Rede de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Biocombustíveis de MG – grata pelo suporte científico na elaboração e condução do trabalho.

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - parceria fundamental para este trabalho, ao Ênio, Giselle e Olguita nossos agradecimentos.

Agropalma – na pessoa de Joel Buecke, obrigada por ceder as amostras de óleo de dendê.

EMBRAPA – na pessoa de Frederico O. M. Durães, pelo conhecimento adquirido sobre a cultura do dendê e pela troca de experiências em biocombustível.

Laboratório de Análises Bioquímicas – “lar doce lar”. Meus queridos: Solange (que me suporta desde minha chegada na UFV e minha eterna grande amiga) Naldo, Sandra, Rafa, Daniel, Maíra, Gabi, Camila, Gláucia, Marlene, Cássio, entre tantos outros que passaram por aí, a amizade e a convivência com vocês é singular e indescritível.

Juliana, Renata, Carla, Marilú, Elis, Vanelle, Cássia, Laís, Livia, Natália e Simone - irmãs de coração. Nossa amizade, dores, lutas, sonhos, alegrias e companheirismo edificaram parte do que somos hoje. Obrigada.

Amigos - quando a presença não é possível, fica a lembrança dos encontros, e as palavras de apoio. Jianne, Emília, Solange, Aline, Letinho, Myrian, Eliene e Arlindo, Lílian, Zé Luiz, Helaine, Meubles, Ana Paula, Flávia, Cezinha, Igor, Wemerson, Héder, Douglas, Gleidson, Pedro e tantos outros, a vocês minha fiel dedicatória de agradecimento.

Em fim, a tantas pessoas que compartilharam comigo a experiência deste trabalho, em suas considerações, incentivos e instruções, durante esta trajetória com conselhos, palavras de apoio, amizade e companheirismo.

*“Ando devagar, porque já tive pressa e levo esse sorriso, porque já chorei demais. Hoje me sinto mais forte, mais feliz, quem sabe, só levo a certeza, de que muito pouco sei, ou nada sei... Cada um de nós compõe a sua história, cada ser em si, carrega o dom de ser capaz, e ser feliz...” (Almir Sater e Renato Teixeira).*

Muito obrigada, que Deus abençoe todos vocês.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	viii
ABSTRACT .....	x
1. Introdução Geral .....	1
CAPÍTULO 1 .....	5
Degumming as pre-treatment of vegetable oils for use in biodiesel production .....	5
Abstract .....	6
1. Introduction.....	7
2. Materials and Methods .....	10
2.1. Extraction of vegetable oils .....	10
2.2. Degumming .....	10
2.2.1. <i>Water degumming</i> .....	10
2.2.2. <i>Acid degumming</i> .....	10
2.3. Determination of phosphorus content .....	11
2.4. Determination of free fatty acids (FFA) .....	11
2.5. Determination of peroxide value (PV) .....	11
2.6. Statistical analysis .....	11
3. Results and Discussion .....	12
3.1. Variation of phosphorus content: .....	12
3.2. Degumming and FFA.....	14
3.3. Degumming and PV.....	15
4. Conclusion.....	17
5. References .....	18
CAPÍTULO 2 .....	21
Low linolenic soybeans for biodiesel: characteristics, performance and advantages .....	21
Abstract .....	22
1. Introduction.....	23
2. Materials and Methods .....	25
2.1. Vegetable oils extraction for biodiesel production .....	25
2.2. Characterization of soybean .....	25
2.2.1. Oil content.....	25
2.2.2. Protein .....	25
2.3. Characterization of soybean oils.....	25
2.3.1. <i>Free fatty acids (FFA)</i> .....	25
2.3.2. <i>Peroxide Value (PV)</i> .....	26
2.3.3. <i>Tocopherol</i> .....	26

2.3.4. <i>Fatty acids methyl esters (FAME)</i> .....	26
2.4. Biodiesel production.....	26
2.5. Biodiesel characterization .....	27
2.6. Statistical analysis .....	27
3. Results and Discussion .....	28
3.1. Soybean characteristics.....	28
3.2. Oil characteristics .....	29
3.3. Biodiesel characterization .....	32
4. Conclusion.....	34
5. References .....	35
CAPÍTULO 3.....	38
Efeito da mistura do biodiesel de diferentes matérias primas e o conteúdo de ácidos graxos na qualidade do biodiesel: influência nas propriedades estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio .....	38
Resumo .....	39
1. Introdução .....	40
2. Materiais e métodos .....	42
2.1. Materiais .....	42
2.2. Perfil de ácidos graxos.....	42
2.3. Produção de biodiesel .....	43
2.3.1. <i>Pré tratamentos</i> .....	43
2.3.2. <i>Reação de transesterificação</i> .....	43
2.4. Ensaio de misturas .....	44
2.5. Caracterização do biodiesel.....	44
2.6. Delineamento experimental .....	44
3. Resultados e Discussão.....	46
3.1. Perfil de ácidos graxos.....	46
3.2. Análises das amostras de biodiesel.....	47
3.3. Mistura dos biodieseis .....	49
4. Conclusão .....	58
5. Referências .....	59
Conclusões Gerais.....	61

## RESUMO

SANTOS, Eleonice Moreira. D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2011. **Qualidade do biodiesel: degomagem, perfis de ácidos graxos e misturas de biodiesel de diferentes matérias primas.** Orientador: Maurílio Alves Moreira. Co-orientadores: Everaldo Gonçalves de Barros, Luiz Antônio dos Santos Dias e Manuel Gonzalo Hernandez Terrones.

O biodiesel é derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, e é considerado uma potencial fonte renovável para substituição parcial do diesel de petróleo. Quimicamente o biodiesel é definido como mono alquil ésteres de ácidos graxos, produzido por transesterificação. O tamanho da cadeia carbônica e o número de insaturações e ramificações dos ésteres de ácidos graxos influenciam diretamente as propriedades que garantem a qualidade do biodiesel. A estabilidade oxidativa e o ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP) são afetados de modos contrários pelos ácidos graxos. O aumento do conteúdo de ácidos graxos insaturados diminui a estabilidade oxidativa e melhora o CFPP. Além da influencia dos ácidos graxos na qualidade do biodiesel, a presença de fósforo no biodiesel afeta drasticamente o desempenho do catalisador. Para avaliar alguns dos aspectos relacionados com a qualidade do biodiesel, realizou-se um estudo sobre: a importância do pré tratamento dos óleos vegetais para a redução do conteúdo de fósforo; avaliação de uma linhagem de soja com reduzido conteúdo de ácido linolênico para produção de biodiesel; e o uso de misturas com biodieseis de diferentes matérias primas na melhoria da estabilidade oxidativa e CFPP. Na avaliação do uso da degomagem como pré tratamento para redução do conteúdo de fósforo em óleos de soja convencional, soja contendo baixo conteúdo de ácido linolênico e pinhão manso usando degomagem com água e degomagem ácida, os dois métodos testados foram eficientes na redução do conteúdo de fósforo dos óleos e não afetaram a acidez livre. No estudo da performance da soja com baixo linolênico em relação a soja convencional na produção de biodiesel, os resultados mostram que o biodiesel da soja com baixo linolênico apresenta maior estabilidade oxidativa que o de soja convencional e o CFPP é

semelhante. Na avaliação da influência das misturas dos biodieseis de soja convencional e com baixo linolênico em biodieseis de pinhão manso e palma, nas propriedades - estabilidade oxidativa e CFPP – do biodiesel, o conteúdo e perfil dos ácidos graxos apresentam forte correlação com estas propriedades. As modificações do conteúdo dos ésteres de ácidos graxos proporcionadas pelas misturas mostram que o CFPP para as misturas de biodiesel de soja convencional e soja com baixo linolênico em pinhão manso e palma, apresentou comportamento semelhante. Para estabilidade oxidativa os melhores valores foram para as misturas com os biodieseis de soja com baixo linolênico, pinhão manso e palma. Diante dos resultados, melhorias na qualidade do biodiesel podem ser alcançadas com pré tratamento simples, como a degomagem com água para redução do conteúdo de fósforo; modificações genéticas na fração óleo de oleaginosas usadas como matérias primas para a produção de biodiesel; ou ainda por meio de misturas entre diferentes biodieseis, com combinações que favoreçam a melhoria da estabilidade oxidativa e CFPP e outras propriedades.

## ABSTRACT

SANTOS, Eleonice Moreira. D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August 2011. **Biodiesel quality: degumming, fatty acid content, and biodiesel blends of different feedstocks.** Adviser: Maurílio Alves Moreira. Co-advisers: Everaldo Gonçalves de Barros, Luiz Antônio dos Santos Dias and Manuel Gonzalo Hernandez Terrones.

Biodiesel derived from oils crops or animals fats is a potential renewable and alternative to pretroleum fuels. Chemically, biodiesel is monoalkyls esters of fatty acids, produced by transesterification. Structural features of fatty ester molecule that influence the physical and quality fuel properties are carbon chain length, degree insaturation, and branching of the chain. The oxidative stability and cold filter plugging point (CFPP) are affected in opposite ways by fatty acids. The increased unsaturated fatty acids content decreases the oxidative stability and improves the CFPP. Besides influence of fatty acids in biodiesel quality, the presence of phosphorus in biodiesel, drastically affects the catalyst performance. To evaluate some aspects of biodiesel quality, a study was performed about: importance of pre-treatment of vegetable oils for reduction in the phosphorus content; evaluation of a soybean line genetically modified to reduction in the linolenic acid content for biodiesel production; the use of biodiesel blends in the improvement of the oxidative stability and CFPP. In evaluating the use of degumming as pretreatment to reduce of phosphorus content in conventional soybean oil, soybeans containing low content of linolenic acid and jatropa using water degumming and acid degumming, the two tested methods were efficient in the reduction of phosphorus content in oils and did not affect the free acidity. In the evaluate of the low linolenic acid soybean performance for biodiesel production by comparing with conventional soybean, the results show that low linolenic acid soybean biodiesel has a higher oxidative stability that conventional soybean, and the CFPP for both is similar. In the evaluation of influence of biodiesel blends of conventional soybean and low linolenic acid soybean with jatropa and palm biodiesel, in the biodiesel properties - oxidative stability and CFPP - the profile and fatty acid content present strong correlation with these properties. Changes in the fatty acids esters content

provided by blends show that CFPP for biodiesel blends of conventional soybean and low linolenic acid soybean with jatropha and palm have similar behavior. For oxidative stability the best values were for biodiesel blends with low linolenic acid soybean, jatropha and palm. Considering the results, improvements in the biodiesel quality can be achieved by simple pre-treatment, such as water degumming for reduce in the phosphorus content; genetic modifications in the oil fraction for use as feedstock for biodiesel production; or through by biodiesel blends of different feedstocks, obtained combinations that improvement of oxidative stability and CFPP, besides other properties.

## 1. Introdução Geral

A demanda pela energia rege o desenvolvimento das nações, em todos os seus setores e segmentos [1]. De toda a energia consumida no mundo, a maior parte é proveniente de fontes fósseis como petróleo, carvão e gás natural. Entretanto estas fontes são limitadas e podem ser exauridas num futuro próximo, devido ao crescimento populacional e aos avanços tecnológicos [2]. De encontro ao apelo mundial pelo uso de fontes renováveis de energia, e à limitação futura dos combustíveis fósseis, o biodiesel é uma alternativa. Obtido a partir de fontes renováveis possui uma série de atributos que favorecem a sua utilização [3, 4].

O biodiesel é derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, e é definido como mono-álquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa saturados e insaturados [3, 4]. O uso do biodiesel como combustível vem crescendo, frente aos investimentos e às pesquisas tecnológicas para sua viabilidade comercial. A potencialidade de óleos vegetais a serem usados na produção de biodiesel depende de fatores como a geografia, o clima e a economia de cada país.

Para que o biodiesel possa ser usado como combustível, ele precisa se adequar a uma série de normas especificadas por agências reguladoras. Essas agências estabelecem os limites mínimos e máximos das propriedades físicas e químicas, necessárias para garantir a qualidade do biodiesel. No Brasil, a agência responsável pela regulamentação da qualidade do biodiesel é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), nos Estados Unidos ele é regulamentado pela American Society for Testing and Materials (ASTM) e na União Européia pelo Comité Européen de Normalisation (EN).

As propriedades físicas e químicas do biodiesel são influenciadas pelo conteúdo, e pelo perfil dos ésteres de ácidos graxos. De modo geral, algumas propriedades como número de cetano, calor de combustão, ponto de fusão e viscosidade aumentam com o aumento do tamanho da cadeia dos ésteres de ácidos graxos, e diminuem com o aumento da insaturação. Assim como estabilidade oxidativa, as propriedades a baixas temperaturas

(ponto de névoa e ponto de fluidez), também são influenciadas pela composição dos ácidos graxos, porém, de modos diferentes [5].

As diversas matérias primas que podem ser usadas na produção de biodiesel possuem perfis de ácidos graxos bastante contrastantes, conseqüentemente, rendem biodieseis com propriedades diferentes.

A produção de biodiesel deve levar em conta os aspectos relacionados com a qualidade do produto final. Para isto é importante conhecer os componentes da fração óleo, entre eles, os percentuais e perfis de ácidos graxos, conteúdo de fosfolipídios e de ácidos graxos livres.

Neste trabalho foram avaliados aspectos importantes para a melhoria da qualidade do biodiesel. Para tal, foram selecionadas 4 matérias primas com diferentes perfis de ácidos graxos: óleo de soja convencional, soja contendo baixo conteúdo de ácido linolênico, pinhão manso e palma. A soja foi escolhida por ser um dos principais óleos vegetais no mundo, e a principal matéria prima para a produção de biodiesel no Brasil, Argentina e Estados Unidos, e com percentual menor em outros países [6-8]. O óleo de soja convencional apresenta um elevado percentual de ácidos graxos insaturados. O elevado conteúdo de ácido linoléico e linolênico promovem uma baixa estabilidade oxidativa do biodiesel de soja. Diante disso, uma segunda linhagem de soja foi escolhida, por conter baixo conteúdo de ácido linolênico. O óleo de palma foi selecionado por ser o óleo vegetal, que juntamente com o óleo de soja, são os mais comercializados no mundo. Na Malásia, um dos principais produtores e exportadores do óleo de palma, 5% de biodiesel de palma é adicionado ao diesel de petróleo [9]. Outro aspecto importante para sua escolha se deve a sua boa resistência a oxidação [9, 10]. Por fim, o pinhão manso, escolhido em razão da crescente exploração da cultura, e do potencial produtivo de óleo para biodiesel. Muito utilizado na Índia, juntamente com outros óleos não comestíveis, é apontado como uma planta promissora para a exploração econômica [1, 11, 12].

No primeiro capítulo foi avaliado a importância do pré tratamento para a redução do conteúdo de fósforo em óleos a serem destinados a produção de biodiesel. Sob este aspecto foram analisados os óleos de soja convencional e de baixo conteúdo de ácido linolênico e óleo de pinhão

manso. O óleo de palma não foi inserido nesta avaliação por não apresentar quantidades significativas de fósforo.

No segundo capítulo, em razão do potencial da soja contendo baixo conteúdo de ácido linolênico para a produção de biodiesel, foram apresentadas as principais características desta linhagem, em comparação com a soja convencional. As características apresentadas dizem respeito as vantagens da soja com baixo conteúdo de ácido linolênico em relação a soja convencional, e as alterações sofridas em razão do melhoramento genético para o perfil de ácidos graxos.

O terceiro capítulo apresenta a influência do perfil de ácidos graxos e as modificações em duas das principais e mais divergentes propriedades do biodiesel: a estabilidade oxidativa e o ponto de entupimento de filtro a frio. As modificações destas propriedades foram conseguidas pela mistura de biodiesel de soja convencional e soja contendo baixo conteúdo de ácido linolênico com biodieseis de palma e pinhão manso. A diferença do conteúdo e perfil de ácidos graxos destas matérias primas permitiu avaliar as alterações nessas propriedades.

Assim sendo, o trabalho versa sobre os principais aspectos da qualidade do biodiesel em relação ao perfil de ácidos graxos, a importância do pré tratamento para a produção de biodiesel, bem como a melhoria de algumas propriedades (estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio) conseguida por meio de misturas com biodieseis de diferentes matérias primas.

## Referências

- [1] Sharma Y, Singh B, Upadhyay S. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel* 2008;87:2355.
- [2] Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* 2009;50:14.
- [3] Dunn RO. Oxidative Stability of Soybean Oil Fatty Acid Methyl Esters by Oil Stability Index (OSI). *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2005;82:381.
- [4] Knothe G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science* 2010;36:364.
- [5] Knothe G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* 2005;86:1059.
- [6] ANP. Boletim mensal de biodiesel. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; 2011.
- [7] Balat M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. *Energy Conversion and Management* 2011;52:1479.
- [8] Trostle R. Global Agricultural Supply and Demand: Factors Contributing to the Recent Increase in Food Commodity Prices/WRS-0801. In: Agriculture Do, editor. Washington, DC: USDA - Economic Research Service; July 2008, p. 30.
- [9] Sumathi S, Chai SP, Mohamed AR. Utilization of oil palm as a source of renewable energy in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2008;12:2404.
- [10] Park J-Y, Kim D-K, Lee J-P, Park S-C, Kim Y-J, Lee J-S. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. *Bioresource Technology* 2008;99:1196.
- [11] Sahoo PK, Das LM. Process optimization for biodiesel production from *Jatropha*, *Karanja* and *Polanga* oils. *Fuel* 2009;88:1588.
- [12] Oliveira JS, Leite PM, de Souza LB, Mello VM, Silva EC, Rubim JC, et al. Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy* 2009;33:449.

## CAPÍTULO 1

# **Degumming as pre-treatment of vegetable oils for use in biodiesel production**

## **Abstract**

This chapter evaluates and discusses the degumming as pre treatment of vegetable oils for use in biodiesel production, addressing the principal differences in the literature on the degumming. We evaluated two methods of degumming in jatropha and soybean oils, following the reduction of phosphorus content, and interference proceedings in the free fatty acids and peroxide value content. The water degumming and acid degumming significantly reduced the content of phosphorus in the jatropha and soybean oils. The free fatty acids content is not affected by degumming. However, the water content should be monitored at the end of the process, to avoid compromising the quality of the oil, and transesterification reaction.

## 1. Introduction

The vegetable oils obtained by mechanical expelling or solvent extraction, the so-called "crude oils", are composed by triglycerides (above 95%) and other minor constituents such as sterols, carotenoids, proteins, phytosterols, tocopherols, free fatty acids, phospholipids, among others [1-3].

During the processing of oils, impurities such as seed fragments, solids and insoluble compounds can be easily removed by filtration [2, 4]. The minor constituents should also be removed through physical or chemical refining as they may cause adverse effects in the oil. Among the minor components the main ones that need to be removed are free fatty acids and phospholipids [2, 4, 5]. During biodiesel production the influence of free fatty acids is well characterized [6-8]. Although the removal of phospholipids from refined oil used in the food industry is a well-defined procedure, removal of these compounds by degumming for biodiesel production is not a consensus.

Phosphatides or phospholipids cause several problems in the storage and processing of crude oil. Due to their structure they are considered as good natural emulsifiers, also called gum or lecithin - a term commonly associated to phosphatidylcholine, which represents the major fraction of the phospholipids in the oil [1, 9].

The phospholipids can be classified into hydratable or non-hydratable. The hydratable phospholipids have different hydration velocities. Phosphatidylcholine is rapidly hydrated, even if it is linked to metal ions such as potassium, calcium or magnesium, dragging other phospholipids and encapsulating up to 80% of them. Phosphatidylinositol is also easily hydratable. Phosphatidylethanolamine is hydratable only in the presence of other hydratable phospholipids [10].

During degumming, hydratable phospholipids are easily removed by water, in a process which is temperature dependent. Upon hydration phospholipids lose their lipophilic character and become lipophobic leading to precipitation [11]. The non-hydratable phospholipids should be converted into hydratable. This conversion can be done through degumming agents, such as phosphoric acid, citric acid, among others [2]. The phosphoric acid or citric acid combine with calcium and magnesium salts present in the oil and allow

the transfer of phosphatidic acid from the oil to the aqueous phase, allowing their removal [10]. Phosphatides should be removed from the crude oil because they retain humidity due to their emulsifying properties which may affect the processing of the oil during biodiesel production. Degumming is a step during oil refining for elimination, removal or inactivation of phosphatides – by hydration of hydratable phosphatides, that become insoluble in the oil, and can be separated [12]. Consequently, there is a decrease in humidity and the impurities, minimizing the turbidity of the oil, and making possible the recovery of concentrated phospholipids, usually called lecithin - a byproduct of commercial value - which is a mixture of various phosphatides, mainly phosphatidylcholine [9, 13]. The lecithin has many industrial applications due to its emulsifying action, and the soybean oil is the main commercial source of this product [10, 13].

There are different degumming processes, water degumming, acid degumming, anhydrous acetic acid degumming [3], enzymatic degumming [14], miscella degumming [15], soft degumming or EDTA-degumming [16], among others.

The water degumming is a process widely used in industrial plants, and has two main purposes, the first one is to produce lecithin, and the second one, to control the amount of phosphatides in the oil [3]. This process removes phosphatides or gums by precipitation. When water is added to the crude oil, most of the phosphatides are hydrated and made insoluble in the oil. The temperature used in this process should be kept between 50 and 70 °C. At higher temperatures degumming is not as effective due to the increased solubility of the phosphatides. On the other hand, at lower temperatures the increased viscosity of the oil makes the removal of phosphatides more difficult [12]. The amount of water added in the degumming process should be about the same as the amount of phosphatides present in the crude oil (in general 1-3%). The mixture should be stirred for 20 to 30 min and the hydrated gums can be separated by centrifugation [3, 10, 12].

The presence of phosphatides in the oil drastically affects biodiesel production due to the gums which are formed as a result of hydration of the phosphatides in the presence of water and/or alkaline metal ions [17, 18].

The degumming process is able to remove the phosphatides present in crude oil and consequently improve combustion of diesel engines, by decreasing viscosity and increasing cetane number of the oil [19]. The phosphorous present in the biodiesel is due to the presence of phosphatides in oil and has a strong negative impact during storage, and on emissions from catalyst systems [20], and it is limited to 10mg/Kg (ASTM D 6751).

This chapter discusses the main aspects of degumming as pretreatment in the processing of vegetable oils for biodiesel production. Two degumming methods – water degumming and acid degumming – were evaluated for reducing phosphatides content in jatropha and soybean oils, and the effect of degumming on some oil properties were also determined.

## 2. Materials and Methods

The plant materials used in this study were *Jatropha curcas* and two soybean genotypes. The *Jatropha* seeds were collected at the Unitins Agro Experimental Field, University of Tocantins, Tocantins, Brazil. The soybean genotypes were: Monarca, a conventional cultivar, and A29, a soybean line developed by Dr. Walter Fehr from Iowa State University, with low linolenic acid content.

### 2.1. Extraction of vegetable oils

About 10 kg of seeds from the *jatropha* and from each soybean genotype were pressed in and a continuous mini-press (model Ecirtec MPE-40) for oil extraction. Approximately 1L of oil "in natura", referred to as crude oil was extracted from each sample.

### 2.2. Degumming

The degumming processes tested are simple and can be used for producing high quality biodiesel even in small oil processing plants.

#### 2.2.1. Water degumming

Distilled water was added to samples of the crude oil to a final concentration of 3% (v/v) and the mixture was kept at 65 °C under agitation (230 rpm), for 30 min, and then centrifuged at 9820g by 15 min/25°C [12].

#### 2.2.2. Acid degumming

Citric acid (30%) was added to samples of crude oil to a final concentration of 2% (v/v) and the mixture was kept at 80 °C under agitation (235 rpm) for 20 min. After this period, distilled water was added to a final

concentration of 1% (v/v) and the mixture was kept at 80 °C for 15 min with no agitation and then centrifuged at 9820g by 15 min/25°C.

### 2.3. Determination of phosphorus content

Phosphorus content in the samples was determined before and after the degumming process using the method Ca 12-55 [21].

### 2.4. Determination of free fatty acids (FFA)

FFA content was determined by the method Ca 5a-40 [22].

### 2.5. Determination of peroxide value (PV)

Peroxide value was determined by the method Cd 8-53 [23].

### 2.6. Statistical analysis

The means of results were evaluated by the Tukey test at level 95% of confidence.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Variation of phosphorus content:

Phosphatide content was determined based on the phosphorous present in the oil. The average phosphatide contents in the crude oils were similar for conventional soybean (CSoy) and jatropha seeds (JC),  $0.105 \pm 0.0005\%$  and  $0.147 \pm 0.0007\%$ , respectively. For soybean line A29 (A29Soy) the phosphatide content was 2.7 times higher than that of CSoy,  $0.285 \pm 0.0021\%$ .

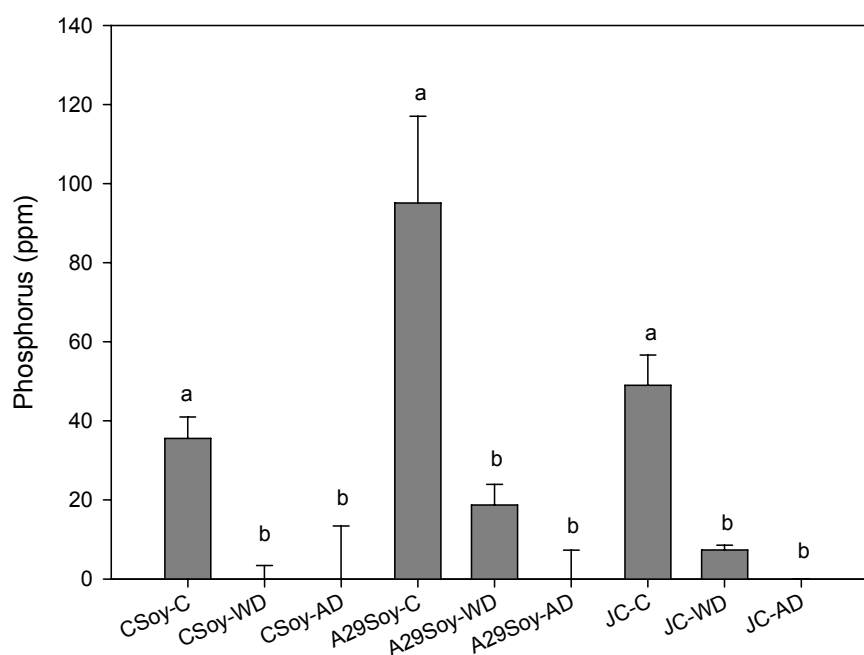


Figure 1: Phosphorus content in soybean (CSoy and A29Soy) and jatropha (JC) oils, in the crude oil (C), after water degumming (WD) and after acid degumming (AD). Bars with the same letter for the same oils are not statistically different at 5% probability by the Tukey test.

The phosphorus content was significantly reduced after both degumming processes tested (water degumming - WD e acid degumming - AD) (Figure 1). There was no significant statistical difference between the degumming treatments for each type of oil. Wang et al. [24], determined the

characteristics of different types of soybean oil at different stages of refining. They showed that water degumming was able to drastically reduce phosphorous content even for an improved soybean cultivar with high oleic acid content, which originally contained five times more phosphatides than conventional soybeans.

The phosphorus content of A29Soy is 2.7 times higher than that of CSoy. Therefore, A29Soy could be a good source for lecithin production. Ceci et al. [13], used water to recover oil and lecithin gums from industrial degummed soybean oil. The quality and stability of these gums were compatible with their use in different industrial processes, after water removal and acetone extraction.

The degumming as pretreatment for vegetable oils for use in biodiesel production is a controversial issue in the literature. It is a consensus that the crude oils must be processed for removal of gums (phospholipids) and impurities for use in diesel engines. Degumming improves viscosity, cetane number, and gummy materials. These parameters can be further improved by transesterification [25]. Degumming was recently suggested as the only process needed for non-edible vegetable oils of karanja, jatropha and putranjiva for use in 20% blends with petroleum diesel [19]. In the case of *Jatropha curcas* oil, the degumming can reduce by 20% the concentration of phorbol esters in oils extracted by solvent, and by 4% in oils extracted by mechanical pressing [26].

Mendow et al. [27], evaluated the balance of phosphorus in the production the biodiesel from non-degummed oils. The results show that 97% of the phosphorus was accumulated in the phase containing glycerin. But this result was only obtained if methanol was evaporated prior to decanting, avoiding soap.

Therefore, independently of the process used for biodiesel production, or even for the direct use of degummed oils in blends with diesel, the phosphorus content needs to be eliminated. The main reason for this is that phosphorus reacts with the catalyst components of the diesel engine poisoning and consequently decreasing the catalytic activity [20, 28].

Although, degumming is an efficient pretreatment to remove the phosphorous content, the presence of water in oils should be monitored. Since, biodiesel is potentially subject to hydrolytic degradation [29].

### 3.2. Degumming and FFA

The FFA content was determined to evaluate the effect of degumming on the acidity of the oil (Table 1). The soybean samples (CSoy and A29Soy) presented less than 1% FFA before and after degumming indicating that this process did not affect FFA content under our procedure. In the case of jatropha oil the FFA values were higher than 3% both before and after degumming. The statistical analysis showed that in this case the mean values of FFA were slightly increased after degumming.

Table 1: FFA content (%) of jatropha and soybean oils, before and after degumming.

	%FFA		
	CSoy	A29Soy	Jatropha
Crude oil	0.237±0.021 <sup>a</sup>	0.227±0.021 <sup>ab</sup>	3.274±0.009 <sup>b</sup>
Water degumming	0.267±0.008 <sup>a</sup>	0.159±0.019 <sup>b</sup>	3.503±0.059 <sup>a</sup>
Acid degumming	0.202±0.010 <sup>a</sup>	0.296±0.047 <sup>a</sup>	3.450±0.111 <sup>a</sup>

<sup>a,b</sup> Means followed by the same letter in a column do not differ by the Tukey test at 5% probability level; ± Standard deviation.

The FFA content is an important parameter for oils destined to biodiesel production because it affects the formation of methyl esters during the transesterification reaction [30]. The production of biodiesel by transesterification using methanol is a common process, and this reaction is carried in the presence of alkaline, acid or heterogeneous catalysts. For alkaline transesterification, due to its low cost and high yield, the FFA content should be less than 2% [8, 30].

In our hands, the use of degumming as pretreatment of oils essentially did not affect the FFA content. The soybean oils due of their low

FFA content can be processed by alkaline transesterification. However, the jatropha oil must have its FFA content decreased before the alkaline transesterification procedure, or processed in two steps, one acid catalysis followed by alkaline catalysis or by other methods.

### 3.3. Degumming and PV

The PV was determined in the oil samples before and after degumming, and in all the samples the average PV increased after degumming (Table 2). For A29Soy the average PV obtained after degumming were statistically higher than the corresponding crude oil value but did not differ between the two degumming treatments. The average PV for CSoy were also statistically higher than the corresponding crude oil value. However, the PV after AD was three times higher than after WD. The peroxide values were negligible in the jatropha crude oil and after AD, but slightly increased after WD.

Table 2: Peroxide value (PV) of jatropha and soybean oils, before and after degumming.

	PV (meq per/kg of oil)		
	A29Soy	CSoy	Jatropha
Crude Oil	3.385±0.309 <sup>b</sup>	1.537±0.001 <sup>c</sup>	- <sup>b</sup>
Water Degumming	5.329±0.643 <sup>a</sup>	3.175±0.180 <sup>b</sup>	1.513±0.019 <sup>a</sup>
Acid Degumming	5.727±0.983 <sup>a</sup>	9.994±0.767 <sup>a</sup>	- <sup>b</sup>

<sup>a,b,c</sup> Means followed by the same letter in a column, do not differ by Tukey test at 5% probability level; ± Standard deviation; (-): trace amounts.

The biodiesel produced from vegetable oils and other feedstocks can be more prone to oxidation than petroleum diesel. The unsaturated fatty acids presented in vegetable oils, principally C18:2 and C18:3, contain the most reactive sites for initiating the auto-oxidation chain reaction sequence. The peroxide is a primary product of the oxidation reaction of materials fatty. The peroxide radicals can form via reaction direct with oxygen at ambient temperature, and cleave to form acids and aldehydes, or they can react with

another fatty acid chain to form a dimer [31]. The oxidation and dimerization of peroxide species are one of mechanisms for molecular weight growth and insoluble formation in biodiesel [32]. Although, after degumming have occurred a slight increase peroxide content in the oils, the values does not are relevant for compromising the biodiesel quality.

#### **4. Conclusion**

Degumming is a simple and efficient process for removal of phosphatides from oils. The slight effect of degumming on FFA content and peroxide value does not compromise biodiesel production. In the case of soybean oil, degumming generates lecithin, a by-product of commercial value, and does not significantly affect the oil properties. For jatropha oil, according to the literature, degumming aids the reduction of the toxic phorbol esters. Despite disagreements in the literature about the use of degumming of vegetable oils for biodiesel production, this work points to some important advantages for employment of this process.

## 5. References

- [1] Cowan JC. Degumming, refining, bleaching, and deodorization theory. *J Am Oil Chem Soc.* 1976;53:344-6.
- [2] Zufarov O, Schmidt Š, Sekretár S. Degumming of rapeseed and sunflower oils *Acta Chim Slovaca.* 2008;1: 321 – 8
- [3] Dijkstra AJ, Segers JC. Production and refining of oils and fats. In: Gunstone FD, Harwood JL, Dijkstra AJ, editors. *The lipid handbook.* 3 ed. New York: CRC Press; 2007. p. 1472.
- [4] Moretto E, Fett R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.* 1 ed. São Paulo: Varela; 1998.
- [5] Verleyen T, Sosinska U, Ioannidou S, Verhe R, Dewettinck K, Huyghebaert A, et al. Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols *J Am Oil Chem Soc.* 2002;79:947-53.
- [6] Moser BR. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant.* 2009;45:229-66.
- [7] Gerpen J. Biodiesel processing and production. *Fuel Process Technol.* 2005;86:1097-107.
- [8] Sharma Y, Singh B, Upadhyay S. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel.* 2008;87:2355-73.
- [9] Weihrauch JC, Son Y-S. The phospholipid content of foods. *J Am Oil Chem Soc.* 1983;60:1971-8.
- [10] Erickson DR. Degumming and Lecithin Processing and Utilization. In: Erickson DR, editor. *Practical Handbook of Soybean Production and Utilization.* Champaign, Illinois: AOCS Press; 1995. p. 584.
- [11] Johnson LA. Recovery, refining, converting, and stabilizing edible fats and oils. In: Akoh CC, Min DB, editors. *Food Lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology.* 3 ed. Boca Raton, Fl: CRC Press; 2008. p. 928.
- [12] Haraldsson G. Degumming, dewaxing and refining. *J Am Oil Chem Soc.* 1983;60:251-6.
- [13] Ceci LN, Constenla DT, Crapiste GH. Oil recovery and lecithin production using water degumming sludge of crude soybean oils. *J Sci Food Agric.* 2008;88:2460-6.
- [14] Dijkstra AJ. Enzymatic degumming. *Eur J Lipid Sci Technol.* 2010;112:1178-89.

- [15] Ribeiro APB, Bei N, Gonçalves LAG, Petrus JCC, Viotto LA. The optimisation of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane. *J Food Eng.* 2008;87:514-21.
- [16] Choukri A, Kinany MA, Gibon V, Tirtiaux A, Jamil S. Improved oil treatment conditions for soft degumming. *J Am Oil Chem Soc.* 2001;78:1157-60.
- [17] Knothe G, Kenar JA, Gunstone FD. Chemical Properties. In: Gunstone FD, Harwood JL, Dijkstra AJ, editors. *The lipid handbook.* 3 ed. New York: CRC Press; 2007. p. 1472.
- [18] Lu H, Liu Y, Zhou H, Yang Y, Chen M, Liang B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. *Comput Chem Eng.* 2009;33:1091-6.
- [19] Haldar SK, Ghosh BB, Nag A. Studies on the comparison of performance and emission characteristics of a diesel engine using three degummed non-edible vegetable oils. *Biomass Bioenergy.* 2009;33:1013-8.
- [20] Kröger V, Hietikko M, Angove D, French D, Lassi U, Suopanki A, et al. Effect of phosphorus poisoning on catalytic activity of diesel exhaust gas catalyst components containing oxide and Pt. *Top Catal.* 2007;42-43:409-13.
- [21] AOCS. AOCS Official Method Ca 12-55. Official methods and recommended practices of the AOCS. Champaign, IL: AOCS; 1999.
- [22] AOCS. AOCS Official Method Ca 5a-40. Official methods and recommended practices of the AOCS. Champaign, IL: AOCS; 1999.
- [23] AOCS. AOCS Official Method Cd 8-53. Official methods and recommended practices of the AOCS. Champaign, IL: AOCS; 1999.
- [24] Wang X, Wang T, Johnson LA. Composition and sensory qualities of minimum-refined soybean oils. *J Am Oil Chem Soc.* 2002;79:1207-14.
- [25] No S-Y. Inedible vegetable oils and their derivatives for alternative diesel fuels in CI engines: A review. *Renew Sust Energ Rev.* 2011;15:131-49.
- [26] Makkar H, Maes J, Greyt W, Becker K. Removal and Degradation of Phorbol Esters during Pre-treatment and Transesterification of *Jatropha curcas* Oil. *J Am Oil Chem Soc.* 2008;86:173-81.
- [27] Mendow G, Monella FC, Pisarello ML, Querini CA. Biodiesel production from non-degummed vegetable oils: Phosphorus balance throughout the process. *Fuel Process Technol.* 2011;92:864-70.
- [28] Mittelbach M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. *Bioresour Technol.* 1996;56:7-11.

[29] Knothe G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Process Technol.* 2007;88:669-77.

[30] Demirbas A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management.* 2008;49:125-30.

[31] McCormick RL, Westbrook SR. Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. *Energy & Fuels* 2010;24:690.

[32] Fang HL, McCormick RL. Spectroscopic study of biodiesel degradation pathways. *SAE Technical Papers* 2006.

## **CAPÍTULO 2**

### **Low linolenic soybeans for biodiesel: characteristics, performance and advantages**

## **Abstract**

Soybean is one of the main raw materials used for biodiesel production. However, the main problem associated with biodiesel is its low oxidative stability, caused by the high polyunsaturated fatty acid content. Therefore, soybean oil modifications with use of low linolenic acid content soybeans improve most divergent properties, oxidative stability and the cold filter plugging point (CFPP) of biodiesel. This chapter presents the main characteristics, advantages and performance of low linolenic acid soybean (LL) in relation the conventional soybean variety (CO) in the biodiesel production. The results show that LL oil and protein contents are similar to those of CO. In the oil, the concentration of phosphatides increases in LL, and total tocopherol content decreases. With respect to performance of LL biodiesel, oxidative stability was much higher than that produced from the CO, and the CFPP did not change even with the improvement in fatty acid profile.

## 1. Introduction

Soybean (*Glycine max*) is the most important source of protein and oil in the world [1]. It is widely cultivated in several countries, with the major producers being the U.S. (33%), Brazil (27%), Argentina (21%) and China (7%) (<http://faostat.fao.org/>)[2]. The soybean have desired market value, and is primarily used as feed, with some food applications, while the latter is more broadly incorporated into food, feed, and some industrial applications, especially biodiesel production [3]. As demands increase for soybean oil and protein, the improvement of soybean quality and production through genetic improvement and functional genomics becomes a important issue to meet the requirements of different markets [4, 5].

Among the different characteristics of soybean to be improved, the oil fraction has a special appeal, especially due to its large domestic and industrial use, as well as biodiesel production. Percentages of protein and oil in soybeans average approximately 40% and 20%, respectively [3]. Soybean oil is primarily composed of five fatty acids: palmitic acid (~13%), stearic acid (~4%), oleic acid (~18%), linoleic acid (~55%) and linolenic acid (~10%) [6]. Overall, 80 to 85% of esters are unsaturated, mainly characterized by the high content of linoleic and linolenic acids which are responsible for the low oil oxidative stability [7, 8]. Thus, biodiesel produced from soybean oil has a high tendency to oxidation which makes it difficult to store and consequently affects overall quality [8-11]. In addition to oxidative stability, the composition and structure of fatty acids directly influence the properties of biodiesel, such as cetane number, cold flow, viscosity, lubricity and heat of combustion [7, 12].

To address the problems related mainly to the low oxidative stability of soybean oil, soybean oil quality has been improved. Considerable progress has been achieved by genetic alteration of palmitic, stearic, oleic, linoleic and linolenic acids contents in the seeds. These changes have been achieved through genetic modification of enzyme expression involved in fatty acid biosynthesis [1].

Reduced linolenic acid content and increased oleic acid content are the most well characterized modifications to improve oxidative stability. Low linolenic soybean was the first trait-modified crop introduced by Monsanto and its divisions in 2006. This was achieved through conventional breeding methods using marker assisted selection, where linolenic acid content was reduced to under 3% (Monsanto and Dupont) and 1% (Asoyia). Oils from these seeds were first used in the food industry due to gains in oxidative stability, and due to the extended product shelf life there is no need for hydrogenation [5].

In studies with oils from soybean varieties containing low linolenic acid concentrations, the soybean oils with lower concentrations of this acid presented higher oxidative stability compared to conventional soybean oils [13, 14].

In order to use soybean varieties with modified fatty acids profiles as raw material for biodiesel production, Graef et al. [15, 16] and Tat et al. [16] evaluated a high oleic acid and low palmitic acid soybean cultivar. The results for biodiesel quality were positive and much better than biodiesel produced by conventional soybean.

In Brazil, soybean is responsible for over 80% of all biodiesel produced [17]. In Argentina it corresponds to 100%, in the United States represents about 74% and the European Union only 16% of biodiesel produced [18, 19]. Therefore, soybean is the main source for biodiesel production. However, the main problem associated with soybean biodiesel is its poor oxidative stability due to the concentration of unsaturated fatty acids.

The use of low linolenic acid soybean as raw material for biodiesel production overcomes the drawbacks of the properties of conventional soybean biodiesel. This encourages the development of new cultivars with different fatty acid profiles that may attend the increasingly demanding needs of different market sectors.

The objective this chapter is presents the main characteristics, advantages and performance of low linolenic acid soybean in relation the conventional soybean variety in the biodiesel production.

## 2. Materials and Methods

In this study two soybean genotypes were used: variety Monarca (CO), a conventional linolenic acid cultivar, and A29 (LL), a soybean line developed by Dr. Walter Fehr from Iowa State University, with low linolenic acid content.

### 2.1. Vegetable oils extraction for biodiesel production

About 40 kg of seeds from each soybean variety were pressed in and a mini continuous press (model Ecirtec MPE-40) for oil extraction. The oil was degummed before being submitted to the transesterification reaction.

### 2.2. Characterization of soybean

The soybean seeds (CO and LL) were characterized by:

#### 2.2.1. Oil content

Total oil content was determined by direct extraction in a Soxhlet apparatus, according to 930.39C method 920.39,C of the AOAC [20]

#### 2.2.2. Protein

Determined according to method 991.20 of the AOAC [21].

### 2.3. Characterization of soybean oils

#### 2.3.1. Free fatty acids (FFA)

Determined by AOCS Official Method Ca 5a-40 [22].

### 2.3.2. Peroxide Value (PV)

Determined by AOCS Official Method Cd 8-53 [23].

### 2.3.3. Tocopherol

Determined by AOCS Official Method Ce 8-89 [24]. Due to insufficient separation under HPLC conditions,  $\beta$ -tocopherol was integrated with  $\gamma$ -tocopherol.

### 2.3.4. Fatty acids methyl esters (FAME)

The FAME composition of each oil was determined according to the method adapted of Bubeck et al.[25], and performed by gas chromatograph, model GC-17A Shimadzu, equipped with FID detector using a DB-Wax column - J & W Scientific (30 mx 0.25 mm), with the following chromatographic conditions: injector temperature 245 °C, detector 280 °C and heating the column with programmed temperature of 200 °C with heating rate of 3 °C / min until a final temperature of 225 °C. The carrier gas used was nitrogen with a flow of 1.3 mL. min<sup>-1</sup> and the results were expressed as percentage of relative area of the compound.

## 2.4. Biodiesel production

Biodiesel from soybean oil was obtained by the alkaline transesterification reaction. The reaction was performed at 60°C in a 5L reactor with mechanical agitation, where the molar ratio of methanol to oil was 6:1 along with 1.5% of catalyst – sodium methyolate 30% (NaOCH<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH) obtained from Evonik industries. The total reaction time was 80 min under constant agitation. Subsequently, the content of residual methanol was removed and the glycerin separated by decantation. The biodiesel was dry washed using a polymer resin acid ion exchange – AMBERLITE BD10DRY Dow-Rohm Haas.

## 2.5. Biodiesel characterization

The properties of soybean oil biodiesel were characterized according to the: Cold filter plugging point (ABNT NBR 14747); Oxidative stability EN 14112; % Conversion of the oil in biodiesel was performed using biodiesel analyzer - InfraSpec VFA-IR Spectrometer of Wilks Enterprise, Inc.

## 2.6. Statistical analysis

The means of results were evaluated by the Tukey test at level 95% of confidence.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Soybean characteristics

##### *Fatty acid composition*

The fatty acid profiles of the two soybeans CO (Monarca) and LL (A29) are very different (Table 1). The major differences among fatty acids profiles are the concentrations of oleic acid (C18: 1) and linolenic acid (C18: 3).

The content of C18:1 is greater in the LL and corresponds to  $31.14 \pm 2.23\%$  of fatty acids, while C18:3 content is lower and represents only  $1.14 \pm 0.01\%$ . The fatty acid profile of LL soybean oil is similar to the fatty acids profile of soybean oil developed by Asoyia - Ultra low linolenic (C16: 0 - 11%, C18:0 - 5%, C18:1 - 25%; C18:2 - 58% and C18:3 - 1%), designed primarily to meet the needs of the food industry [5].

Table 1. Fatty acids profile from CO and LL soybeans

Fatty acids(%)	LL	CO
C16:0	$9.88 \pm 0.34$	$11.38 \pm 0.01$
C18:0	$5.06 \pm 0.19$	$4.07 \pm 0.06$
C18:1	$31.14 \pm 2.23$	$17.57 \pm 0.06$
C18:2	$52.77 \pm 1.67$	$58.95 \pm 0.004$
C18:3	$1.14 \pm 0.01$	$8.01 \pm 0.13$
□ saturated (C16:0 + C18:0)	14.94	15.45
□ monounsaturated (C18:1)	31.13	17.57
□ polyunsaturated (C18:2 + C18:3)	53.91	66.96

CX:Y – carbon number: unsaturated number;  $\pm$  Standard deviation.

The increase of C18:1 associated with decrease of C18:3 content has various industrial applications due to high oxidative stability presented by this combination [26]. For the production of biodiesel from low C18:3 content soybean oils, the oxidative stability is improved and the cetane number is also influenced. A low cetane number is associated with high unsaturated fatty acid content, especially C18:2 and C18:3. Oils from conventional

soybean varieties has high amounts of these fatty acids, and therefore a low cetane number is associated to biodiesel produced from these oils [7]. Other biodiesel physical properties influenced by the high unsaturated fatty acids content are heat of combustion, melting point and viscosity. These increase with increasing chain length and decrease with increasing unsaturation [12].

### *Oil and Protein*

Oil content of the LL and CO variety (Table 2) was similar, while the protein content was higher for variety LL. Despite differences, these characteristics are not affected by the improved fatty acid profile of the modified LL soybean.

Especially in the case of biodiesel production, varieties with high oil content are more suitable due to the gain in productivity per hectare. However, there is an inverse relationship between total oil and protein content in soybeans. A 1% reduction in total oil content leads to a 2% increase in total protein content [3]. Nevertheless, considerable advances have been made to obtain better protein and oil contents in soybean yields.

Table 2. Characteristics of the oils from CO and LL soybeans

		LL	CO
Seed	Oil (%)	20.08 ± 0.28 <sup>A</sup>	19.63 ± 1.59 <sup>A</sup>
	Protein (%)	41.08 ± 0.14 <sup>A</sup>	35.27 ± 0.36 <sup>B</sup>
Phosphatides (%)		0.25 ± 0.02 <sup>A</sup>	0.10 ± 0.01 <sup>B</sup>
Oil	Total tocopherols (%)	0.22 ± 0.001 <sup>B</sup>	0.30 ± 0.0001 <sup>A</sup>
	FFA (% C18:1)	0.21 ± 0.014 <sup>B</sup>	0.33 ± 0.007 <sup>A</sup>
	PV (meq Per/1000g of sample)	2.14 ± 0.14 <sup>B</sup>	5.80 ± 0.41 <sup>A</sup>

<sup>A,B</sup> Means followed by the same letter in a line do not differ by the Tukey test at 5% probability level; ± Standard deviation.

### 3.2. Oil characteristics

#### *Phosphatides*

The percentage of phosphatides in oil (Table 2) was slightly greater in the LL soybean. The increase in the phosphatide content has also been observed in a soybean variety modified for high-oleic acid [27].

The increase in phosphatide content also indicates an increase in the phospholipids or lecithin production obtained from LL soybean oil degumming. Soybean is the main source vegetable lecithin and has a variety of applications in the food and pharmaceutical industries [28].

Considering biodiesel production, the presence of phosphatides in oil causes negative impact on biodiesel storage and problems in the emissions from catalytic systems [29]. The phosphorous content in biodiesel is limited to 10mg/Kg - ASTM D 6751.

#### *FFA and PV*

The FFA percentage in soybean oil from the LL and CO varieties (Table 2) do not show considerable variability despite their statistical significance. In general, soybean oils have a low FFA percentage (<0.5%) [27]. Contrarily, the PV was quite contrasting between the two oils. This disparity is mainly due to the difference in linolenic acid content in oils from CO and LL soybeans. Because linolenic acid is the first to be oxidized, due to its lower stability [30], CO oil exhibits a higher tendency for oxidation. For biodiesel production is desirable that the free fatty acid percentage is low (<0.5 wt%). In alkaline transesterification a high FFA content (>2% w/w) results in negative effects, such as soap formation, catalyst consumption, and reduced catalyst effectiveness [31]. Therefore, oils from CO and LL soybean do not necessarily require a pretreatment to reduce the content of free fatty acids prior to biodiesel production via alkaline transesterification.

The decrease in peroxide formation from oil oxidation is also an important factor to be considered. The presence of a considerable fraction of linolenic acid, in function of its high number of double bonds, is more susceptible to oxidation, resulting in a low quality oil [26]. Since the oxidation reaction products are diminished in the oil obtained from LL, the oil quality and biodiesel are therefore preserved for a longer time.

#### *Tocopherols*

Tocopherol content was significantly reduced in the oil from LL (Table 2), where the reduction was significant for all components –  $\alpha$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$  tocopherols (Fig. 1) The total tocopherol content was reduced by 28% in LL

oil in relation to CO oil. Changes in the fatty ester profiles of soybean oil can alter the tocopherol content and composition [32]. In study that compared normal and reduced linolenate varieties with similar genetic backgrounds performed by McCord et al. [33], a decrease of 6.0% was reported in the average total tocopherol content of 1%-linolenate varieties compared with those of normal linolenate concentrations. Varieties with increased oleate and reduced linolenate contents (MO), presented similar total tocopherol content but, altered the relative content of tocopherol components [32]. In the study the authors reported an increase in  $\alpha$ -tocopherol content, increase in  $\delta$ -tocopherol content, and decrease in  $\gamma$ -tocopherol content in MO lines compared with the commercial varieties. Decreases in tocopherol content may affect the stability of soybean oil. Although oxidative stability of soybean oil is determined by the relative amounts of polyunsaturated fatty acids, the content and composition of tocopherols in soybean oil also contribute to oil stability [3]. Despite the decrease in tocopherol content of LL soybean oil, the significant reduction in linolenic acid content ensures the stability necessary for the use of LL soybean oil in biodiesel production (Table 3).

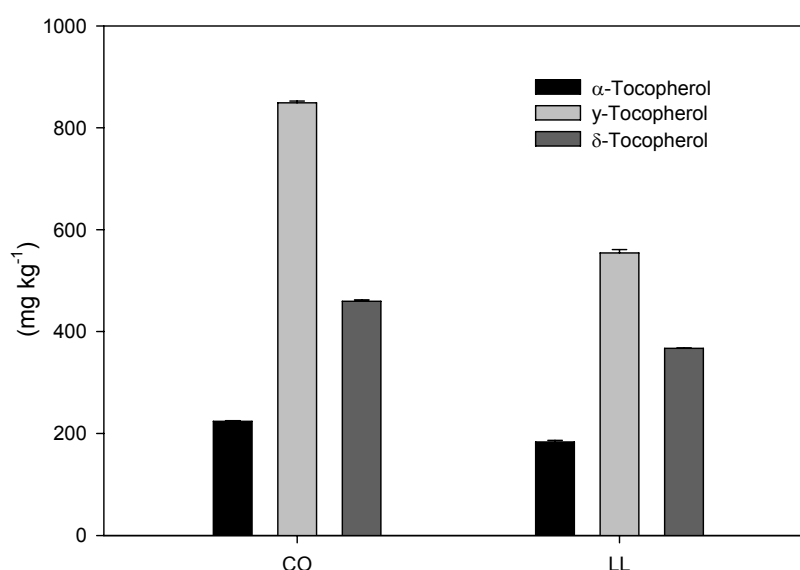


Figure 1:  $\alpha$ ,  $\gamma$  and  $\delta$  tocopherol content in conventional soybean (CO) and low linolenic acid soybean (LL) oils.

### 3.3. Biodiesel characterization

Some biodiesel properties obtained from LL and CO are listed in Table 3. Among the various properties listed for biodiesel specification, the oxidative stability and cold filter plugging point are important parameters because of their divergence, and are the parameters that limit the use of conventional soybean oil as biodiesel [6].

Table 3: Properties for LL and CO biodiesel

	Biodiesel		Limits (minimun)		
	LL	CO	ANP	EN	ASTM
CFPP (°C)	-5	-5	-	-	-
Oxidative stability (110°C-h)	8.51±0,04	0.56±0.02	6.0	6.0	3.0
Conversion %	95.4	97		96,5	

± Standard deviation

#### *Oxidative stability*

The oxidative stability measures for CO and LL biodiesel were made without adding any additives or antioxidants. Results indicate that greater oxidation resistance was presented by LL biodiesel compared to CO biodiesel. The considerable value for oxidative stability presented is according to the specifications of ANP (Brazil), ASTM (United States of America) and EN (European Union) standards. High oxidative stability is due to the very low linolenic acid content (Table 1). Oxidative stability values for oils with modified fatty acid profiles (increased of C18:1 content and or decrease C18:3 content), typically have higher resistance to oxidation than oil from conventional soybean varieties [13, 27, 34].

For the conventional soybean biodiesel the oxidative stability values are in the range of 1.0 h to 4.0 h [7, 9, 35]. Thus, as shown in the present study, biodiesel obtained from low linolenic acid soybean oil shows great advantages for biodiesel production. Because oxidative stability is one of the main drawbacks to biodiesel production from conventional soybean oil, the LL soybean line is potentially suitable for this purpose.

*Low temperature operability:*

The cold filter plugging point (CFPP) presented by both biodiesel samples was similar, approximately  $-5^{\circ}\text{C}$ . In general, conventional soybean biodiesel presented CFPP values ranging from  $-3^{\circ}\text{C}$  to  $-5^{\circ}\text{C}$  [7, 9, 36]. Graef et al. [15] evaluating the methyl esters of high oleic soybean, reported properties at low temperatures of  $-5^{\circ}\text{C}$  for the cloud point and  $-9^{\circ}\text{C}$  for the pour point. These values are similar to those obtained for the CFPP from LL biodiesel. Similarity of the CFPP values for LL and CO biodiesel is due to the unsaturated fatty acids percentage, 85.04% and 84.53% respectively. The unsaturated fatty acids percentage shows a good correlation with the CFPP as shown by Park et al. [9]. Although the LL soybean line was improved to change in the fatty acid profile, the unsaturated fatty acid percentage was similar to the profile of conventional soybeans.

#### **4. Conclusion**

LL soybean oil exhibits important features that are very advantages for use in biodiesel production. The main features of seed quality are not affected by the improvement in the fatty acid profile, while the oil has properties relevant to ensure the quality of biodiesel produced. Although the total tocopherol content is reduced, the low linolenic acid content ensures good results for the two main properties: oxidative stability and CFPP. The relevant values obtained for these properties reinforce the good performance of biodiesel from LL soybean.

## 5. References

- [1] Cahoon EB, Shmid KM. Metabolic Engineering of the Content and Fatty Acid Composition of Vegetable Oils. In: Ltd. E, editor. *Advances in Plant Biochemistry and Molecular Biology*; 2008, p. 161.
- [2] FAO. FAOSTAT - Production Crops. In: Nations FaAootU, editor: [faostat.fao.org](http://faostat.fao.org); 2011.
- [3] Clemente TE, Cahoon EB. Soybean Oil: Genetic Approaches for Modification of Functionality and Total Content. *Plant Physiology* 2009;151:1030.
- [4] Wang G, Xu Y. Hypocotyl-based Agrobacterium-mediated transformation of soybean (*Glycine max*) and application for RNA interference. *Plant Cell Rep* 2008;27:1177.
- [5] Wilkes RS. Low linolenic soybeans and beyond. *Lipid Technology* 2008;20:277.
- [6] Kinney A, Clemente T. Modifying soybean oil for enhanced performance in biodiesel blends. *Fuel Processing Technology* 2005;86:1137.
- [7] Ramos MJ, Fernández CM, Casas A, Rodríguez L, Pérez Á. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology* 2009;100:261.
- [8] Dunn RO. Oxidative Stability of Soybean Oil Fatty Acid Methyl Esters by Oil Stability Index (OSI). *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2005;82:381.
- [9] Park J-Y, Kim D-K, Lee J-P, Park S-C, Kim Y-J, Lee J-S. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. *Bioresource Technology* 2008;99:1196.
- [10] Imahara H, Minami E, Saka S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition☆. *Fuel* 2006;85:1666.
- [11] Knothe G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology* 2007;88:669.
- [12] Knothe G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* 2005;86:1059.
- [13] Gerde J, Hardy C, Fehr W, White PJ. Frying Performance of No-trans, Low-Linolenic Acid Soybean Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2007;84:557.

- [14] Santos EM. Avaliação da estabilidade oxidativa de óleo de soja contendo concentrações contrastantes de ácido linolênico durante o processamento. *Bioquímica e Biologia Molecular*. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa; 2008, p. 92.
- [15] Graef G, LaVallee BJ, Tenopir P, Tat M, Schweiger B, Kinney AJ, et al. A high-oleic-acid and low-palmitic-acid soybean: agronomic performance and evaluation as a feedstock for biodiesel. *Plant Biotechnology Journal* 2009;7:411.
- [16] Tat ME, Wang PS, Van Gerpen JH, Clemente TE. Exhaust emissions from an engine fueled with biodiesel from high-oleic soybeans. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2007;84:865.
- [17] ANP. Boletim mensal de biodiesel. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; 2011.
- [18] Balat M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. *Energy Conversion and Management* 2011;52:1479.
- [19] Trostle R. Global Agricultural Supply and Demand: Factors Contributing to the Recent Increase in Food Commodity Prices/WRS-0801. In: Agriculture Do, editor. Washington, DC: USDA - Economic Research Service; July 2008, p. 30.
- [20] AOAC. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists -Method 920.39 C. Association of official analytical chemists. Arlington, VA: AOAC; 1995, p. 10.
- [21] AOAC. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists - Method 991.20 Association of official analytical chemists. Arlington, VA: AOAC; 1995, p. 10.
- [22] AOCS. AOCS Official Method Ca 5a-40. Official methods and recommended practices of the AOCS. Champaign, IL: AOCS; 1999.
- [23] AOCS. AOCS Official Method Cd 8-53. Official methods and recommended practices of the AOCS. Champaign, IL: AOCS; 1999.
- [24] AOCS. AOCS Official Method Ce 8-89. Official methods and recommended practices of the AOCS. Champaign, IL: AOCS; 1999.
- [25] Bubeck DM, Fehr W, Hammond EG. Inheritance of palmitic and stearic acid mutants of soybean. *Crop Science* 1989;29:652.
- [26] Lee J-D, Bilyeu KD, Shannon JG. Genetics and Breeding for Modified Fatty Acid Profile in Soybean Seed Oil. *Journal of Crop Science and Biotechnology* 2007;10:201.

- [27] Wang X, Wang T, Johnson LA. Composition and sensory qualities of minimum-refined soybean oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2002;79:1207.
- [28] van Nieuwenhuyzen W, Tomás MC. Update on vegetable lecithin and phospholipid technologies. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2008;110:472.
- [29] Kröger V, Hietikko M, Angove D, French D, Lassi U, Suopanki A, et al. Effect of phosphorus poisoning on catalytic activity of diesel exhaust gas catalyst components containing oxide and Pt. *Topics in Catalysis* 2007;42-43:409.
- [30] Fatemi SH, Hammond EG. Analysis of oleate, linoleate and linolenate hydroperoxides in oxidized ester mixtures. *Lipids* 1980;15:379.
- [31] Qiu F, Li Y, Yang D, Li X, Sun P. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. *Applied Energy* 2011;88:2050.
- [32] Baumgartner RM, Fehr WR, Wang T, Wang G. Tocopherol Content of Soybean Lines with Mid-oleate and 1%-Linolenate. *Crop Science* 2010;50:770.
- [33] McCord KL, Fehr WR, Wang T, Welke GA, Cianzio SR, Schnebly SR. Tocopherol Content of Soybean Lines with Reduced Linolenate in the Seed Oil. *Crop Science* 2004;44:772.
- [34] Waner K. Oxidative and flavor stability of tortilla chips fried in expeller pressed low linolenic acid soybean oil. *Journal of Food Lipids* 2009;16:113.
- [35] Sarin R, Sharma M, Sinharay S, Malhotra R. Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. *Fuel* 2007;86:1365.
- [36] Tang H, Salley S, Simonng K. Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy-, cottonseed-, and poultry fat-based biodiesel blends. *Fuel* 2008;87:3006.

## **CAPÍTULO 3**

**Efeito da mistura do biodiesel de diferentes matérias primas e o conteúdo de ácidos graxos na qualidade do biodiesel: influência nas propriedades estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio**

## Resumo

Os óleos vegetais usados na produção de biodiesel possuem perfis de ácidos bastante diversificados. Essa diferença no perfil de ácidos graxos está relacionada com, diferenças entre as propriedades físicas e químicas dos biodieseis. O tamanho da cadeia carbônica e o número de insaturações influenciam diretamente as propriedades do biodiesel. Entre as propriedades afetadas a estabilidade oxidativa e o ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP) são as mais divergentes. O aumento do conteúdo de ésteres de ácidos graxos saturados favorece o aumento da estabilidade oxidativa, porém, desfavorece as propriedades a baixas temperaturas. Uma das alternativas para obtenção de um B100 com melhores propriedades seria promover um aumento do conteúdo de ésteres de ácidos graxos saturados e diminuição dos poliinsaturados. A mistura entre biodieseis de diferentes matérias primas é uma das formas de se modificar o conteúdo dos ésteres de ácidos graxos. O objetivo deste capítulo foi avaliar o efeito do conteúdo de ácidos graxos nas propriedades – estabilidade oxidativa e CFPP – do biodiesel, em misturas de biodiesel de soja convencional (CO) com pinhão manso (PM) e palma (PA) e de soja com baixo conteúdo de ácido linolênico (LL) com biodiesel de PM e PA. Os resultados mostram que a combinação entre diferentes biodieseis por meio de misturas, fornece resultados importantes para a investigação do comportamento do biodiesel, em função do perfil de ácidos graxos. Os ácidos graxos saturados, mirístico e esteárico, apresentaram uma alta correlação positiva  $< 0,9$  para CFPP. Os ácidos graxos insaturados, linoléico e linolênico influenciaram negativamente a estabilidade oxidativa segundo a análise de correlação. As misturas com biodiesel de LL, PM e PA apresentaram melhores resultados para estabilidade oxidativa do que as misturas com biodiesel de CO, PM e PA. Para CFPP o comportamento nas misturas de CO com PM e PA e de LL com PM e PA foi semelhante, pois embora o biodiesel de LL tenha um menor conteúdo de ácido linolênico, o percentual de ácidos graxos saturados do biodiesel de LL é muito semelhante ao de CO.

## 1. Introdução

Os óleos vegetais são compostos principalmente por triglicerídeos. Quimicamente os triglicerídeos são ésteres de ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol. A molécula de triglicerídeo contém diferentes ácidos graxos em sua estrutura. Esses diferentes ácidos graxos compõem o perfil do óleo vegetal. Os ácidos graxos presentes no óleo vegetal podem ser saturados e insaturados. Os ácidos graxos saturados mais comuns são palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0). Similarmente oléico (C18:1) e linoléico (C18:2) são os insaturados mais comuns. Muitos óleos apresentam também uma quantidade significativa de ácido linolênico (C18:3) [1]. Em geral os ácidos graxos insaturados possuem baixo ponto de fusão, enquanto os saturados possuem alto ponto de fusão. Desse modo os óleos que contém uma grande quantidade de compostos insaturados são líquidos, e os que são ricos em ácidos saturados são sólidos, à temperatura ambiente [2]. Como o biodiesel é produzido a partir de óleos ou gorduras, os ésteres formados durante a reação de transesterificação, possuem o mesmo perfil de ácidos graxos da matéria prima de origem [3, 4], uma vez que, o processo de transesterificação não afeta o perfil e a composição dos ácidos graxos [5].

Diversos tipos de óleos vegetais são usados na produção de biodiesel, e estes apresentam perfis de ácidos graxos característicos. Entre as fontes de óleos vegetais comestíveis mais estudadas e cotejadas a nível mundial para a produção de biodiesel, destacam-se a soja, a colza, a palma e o girassol [3, 5, 6]. A produção de biodiesel de soja é feita principalmente nos EUA e América do Sul, de colza e girassol, principalmente na Europa, e de palma na Ásia [7]. Entre as fontes de óleos vegetais não comestíveis, o pinhão manso vem ganhando destaque, principalmente no cenário indiano [3].

Um dos principais problemas associados ao uso do biodiesel está relacionado a sua pouca resistência a baixas temperaturas, indicado por parâmetros como ponto de névoa e ponto de fluidez [8]. Em baixas temperaturas ocorre à formação de núcleos de cristais de cera sólidos, e a

diminuição da temperatura faz com que esses cristais aumentem de tamanho. A estabilidade oxidativa é outro parâmetro relevante, principalmente durante a estocagem extensa do biodiesel, sendo influenciada por parâmetros como presença de luz, calor, ar, água, traços de metal, peróxidos, microrganismos, entre outros [9, 10]. A composição dos ésteres de ácidos graxos, o tamanho da cadeia e a presença de insaturação afetam diretamente a estabilidade oxidativa [11]. Os compostos di e tri insaturados como os ésteres de ácidos graxos linoléico e linolênico, possuem maior susceptibilidade a oxidação, por conterem sítios reativos para a iniciação da reação de oxidação [10, 12].

Em síntese, a estabilidade oxidativa e o comportamento do combustível a baixas temperaturas são duas propriedades que apresentam características distintas a respeito da composição e conteúdo de ácidos graxos, e são alvos de intensas pesquisas [2, 13]. Biodieseis que apresentam quantidade significativa de ésteres insaturados são mais suscetíveis à oxidação do que aqueles que apresentam quantidade relativa de ésteres saturados [4, 10]. De modo inverso, biodieseis contendo alto conteúdo de metil ésteres insaturados apresentam melhores propriedades a baixas temperaturas (ponto de névoa e fluidez) [5, 9].

Assim, uma forma razoável de obter biodiesel B100 com melhores propriedades, seria por meio do enriquecimento dos ésteres de ácidos graxos monoinsaturados e diminuição dos poliinsaturados. Uma forma de realizar o aumento ou diminuição da concentração dos metil ésteres, é pela mistura entre biodieseis produzidos de diferentes óleos vegetais, com diferentes composições e perfis de ácidos graxos.

O objetivo deste capítulo foi avaliar o efeito do conteúdo de ácidos graxos nas propriedades de estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel, usando misturas de biodiesel de soja com baixo conteúdo de ácido linolênico e de soja normal, com biodieseis de palma e pinhão manso.

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Materiais

Neste estudo foram usados óleos vegetais de palma, pinhão manso e soja, escolhidos em razão dos perfis de ácidos graxos bastante distintos (Tabela 1) e por serem matérias primas cotejadas para a produção de biodiesel. *Óleo de palma (PA) – 12L*: cedido pela empresa Agropalma S/A – Belém/Brasil. *Óleo de pinhão manso (PM)*: as sementes de pinhão manso ( $\pm$  60 kg) foram cedidas pela Unitins Agro – Universidade de Tocantins – Tocantins/Brasil. A fração óleo das sementes foi extraído por prensagem mecânica, utilizando uma mini prensa contínua (modelo MPE-40 – Ecirtec) e rendeu 11L. *Óleo de soja convencional (CO) e com baixo conteúdo de ácido linolênico (LL)*: as sementes de soja convencional da variedade comercial Monarca ( $\pm$  40 kg) e as sementes da variedade melhorada ( $\pm$  40 kg) para diminuição do conteúdo de ácido linolênico A29 (linhagem desenvolvida pelo Dr. Walter Fehr da Iowa State University) foram cedidas pelo Programa de Melhoramento da Soja para a Agroindústria da Universidade Federal de Viçosa – Viçosa/Brasil. As sementes foram prensadas usando uma mini prensa contínua (modelo MPE-40 – Ecirtec) para a obtenção do óleo e renderam cerca de 5L cada.

### 2.2. Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos de cada óleo foi determinado por cromatografia gasosa, segundo o método adaptado de Bubeck et al. [14]. As análises foram feitas utilizando um cromatógrafo gasoso, Shimadzu, modelo GC-17A, equipado com detector FID, coluna DB-Wax – J&W Scientific (30m x 0,25mm). Condições cromatográficas: Temperatura do injetor 245 °C, do detector 280 °C, aquecimento da coluna programado com temperatura inicial de 200 °C com elevação de 3 °C/min, até a temperatura final de 225 °C. o gás de arraste utilizado foi o nitrogênio, com fluxo de 1,3 mL. min<sup>-1</sup>, e os

resultados foram expressos em porcentagem de área relativa dos compostos.

## 2.3. Produção de biodiesel

### 2.3.1. *Pré tratamentos*

Os óleos de soja CO e LL e de PM foram degomados antes de serem destinados à produção de biodiesel. A degomagem com água foi realizada para reduzir o conteúdo de fosfolípidios presentes no óleo de soja. Para a degomagem, 3% (v/v) de água destilada foi adicionado às amostras de óleo bruto, a temperatura de 65°C, sob agitação de 230 rpm por 30 min, e em seguida centrifugadas a 9820g por 15 a 25°C. O óleo de pinhão manso foi degomado por meio de degomagem ácida. 2% (v/v) de ácido cítrico 30% foi adicionado às amostras de óleo bruto, aquecidas a 80°C, sob agitação a 235 rpm por 20 min. Após este período, foi adicionado 1% (v/v) de água destilada mantendo a temperatura a 80°C por mais 15 min sem agitação, e então, centrifugadas a 9820g. O óleo de palma não foi degomado, em razão de não conter quantidades significativas de fosfolípidios que inviabilizassem a reação para obtenção de biodiesel.

Os óleos de PM e PA foram neutralizados para redução do teor de ácidos graxos livres. A neutralização foi feita segundo Erickson [15]. Foi adicionado ao óleo uma solução de NaOH 8%, sob agitação por 20 min a temperatura de 60°C, em seguida, elevou-se a temperatura a 80°C por cinco min, e procedeu a centrifugação. O precipitado foi reservado e o sobrenadante foi submetido a duas lavagens. A primeira lavagem foi realizada com 10% de água a 60°C, seguido de decantação, e a segunda lavagem com 10% de solução de ácido cítrico 0,5%.

### 2.3.2. *Reação de transesterificação*

Após os tratamentos iniciais, degomagem e/ou neutralização, 4 litros de óleo de soja CO e de LL e 8 litros de óleo de PM e de PA foram processados em uma Usina Didática – Biominas (Itaúna-MG/Brasil) para

produção de biodiesel. O biodiesel foi obtido por transesterificação alcalina usando metanol. A reação foi feita em um reator de 10L, com agitação mecânica e temperatura de  $55\pm 1^\circ\text{C}$  para os óleos de CO, LL e PM e  $65\pm 1^\circ\text{C}$  para PA. A razão molar (metanol: óleo) foi de 6:1 e 1,5% (m/m) de metilato de sódio a 30% ( $\text{NaOCH}_3$  em  $\text{CH}_3\text{OH}$  – marca Evonik) como catalisador. O tempo de reação foi de 80 min sob constante agitação (2.000 rpm). Após o término da reação, a glicerina foi separada por decantação (30 min para separação das fases) e o conteúdo de metanol removido por destilação ( $90 \pm 2^\circ\text{C}$ ), seguido por uma segunda decantação para separação da glicerina residual (120 min para separação das fases). O biodiesel foi lavado a seco, usando uma coluna preenchida com resina polimérica ácida de troca iônica - AMBERLITE BD10DRY Dow-Rohm Haas.

#### 2.4. Ensaio de misturas

As misturas entre os biodieseis foram feitas em dois grupos. O primeiro grupo sendo biodiesel de CO, PM e PA, e o segundo grupo sendo biodiesel de LL, PM e PA. As proporções entre as misturas foram: 100:0:0, 75:25:0, 75:0:25, 50:25:25, 25:50:25, 25:25:50, 0:100:0, 0:75:25, 25:75:0, 0:0:100, 0:25:75, 25:0:75, 0:50:50, 50:0:50, 50:50:0.

#### 2.5. Caracterização do biodiesel

O biodieseis foram caracterizados segundo os padrões:  
Ponto de entupimento de filtro a frio (ASTM D6371/ABNTNBR 14747);  
Estabilidade oxidativa (EN 14112);  
% Conversão do óleo em biodiesel foi feita usando um analisador de biodiesel - InfraSpec VFA-IR Spectrometer da Wilks Enterprise, Inc.

#### 2.6. Delineamento experimental

O experimento para cada um dos grupos de misturas foi montado em esquema fatorial 3 x 5, sendo 3 níveis para biodieseis (CO, PM e PA/ LL, PM e PA) e 5 níveis para misturas (0, 25, 50, 75 e 100% v/v) em delineamento

de blocos casualizados, com duas repetições por tratamento. As análises estatísticas foram feitas usando o programa Minitab 14.0 – DOE: Mixture Design.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos das amostras de soja (CO e LL), pinhão manso (PM) e palma (PA) são apresentados na Tabela 1, a seguir.

**Tabela 1.** Perfil de ácidos graxos da soja convencional (CO), soja contendo baixo conteúdo de ácido linolênico (LL), pinhão manso (PM) e palma (PA)

Ácidos graxos(%)	LL	CO	PM	PA
C14:0	-	-	-	0,88 ± 0,01
C16:0	9,54 ± 0,02	10,96 ± 0,07	14,52 ± 0,01	41,54 ± 0,05
C16:1	-	-	0,80 ± 0,01	-
C18:0	4,83 ± 0,005	4,00 ± 0,002	7,43 ± 0,03	4,72 ± 0,004
C18:1	33,11 ± 0,06	18,82 ± 0,02	43,44 ± 0,16	44,01 ± 0,05
C18:2	51,4 ± 0,13	58,83 ± 0,08	33,78 ± 0,19	8,83 ± 0,01
C18:3	1,12 ± 0,03	7,38 ± 0,13	-	-
□ Saturados (C14:0 + C16:0 + C18:0)	14,94	15,45	21,95	47,14
□ Monoinsaturados (C18:1 + C16:1)	31,13	17,57	44,24	44,01
□ Poliinsaturados (C18:2 + C18:3)	53,91	66,96	33,78	8,83

CX:Y – número de carbonos:número de insaturações; ± desvio padrão.

C14:0 – ácido mirístico; C16:0 – ácido palmítico; C16:1 – ácido palmitoléico;

C18:0 – ácido oléico; C18:2 – ácido linoléico; C18:3 – ácido linolênico.

O óleo de PA apresenta o maior percentual de ácidos graxos saturados, seguido por PM e soja. O óleo de soja convencional (CO) apresenta o menor conteúdo de ácidos graxos monoinsaturados entre as amostras. O conteúdo de poliinsaturados apresenta uma grande variabilidade entre todas as amostras. Os óleos de soja com baixo conteúdo de ácido linolênico (LL) e CO são compostos principalmente por ácido linoléico. No óleo de PM, as frações de ácido oléico e linoléico correspondem às maiores frações. O óleo de PA, ao contrário dos demais, possui praticamente quantidades equivalentes de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo as maiores frações de ácido palmítico e oléico. A

diversificação do perfil de ácidos graxos tem relação direta com as propriedades dos combustíveis gerados. Essa grande variabilidade auxilia no reconhecimento das características dos combustíveis e fornece dados para melhoria de suas propriedades.

### 3.2. Análises das amostras de biodiesel

As análises das amostras de biodiesel são apresentadas na Tabela 2. O método semi-industrial usado para a reação de transesterificação garantiu a conversão dos óleos em biodiesel em torno de 96,5%. Os parâmetros investigados, pontos de entupimento de filtro a frio (CFPP) e estabilidade oxidativa foram bem divergentes para as amostras. O biodiesel de PA apresentou o maior valor para resistência a oxidação, seguido pelo biodiesel de LL. O valor da estabilidade oxidativa apresentado por eles se encontra dentro dos limites estabelecidos pelas normas da ANP, EN e ASTM. Isso significa que essas amostras, mesmo sem a adição de antioxidantes, apresentam boa resistência à oxidação. O biodiesel de pinhão apresentou uma estabilidade oxidativa acima do limite mínimo estabelecido pela ASTM, e próxima do limite recomendado pela ANP e EN. O biodiesel de soja CO apresentou o pior valor de estabilidade oxidativa, muito abaixo dos limites estabelecidos.

Tabela 2: Análise dos biodieseis de soja convencional, soja com baixo conteúdo de ácido linolênico, pinhão manso e palma

	LL	CO	PM	PA	Limites (mínimo)		
					ANP	EN	ASTM
CFPP (°C)	-5	-5	-2	10,5	19*	-	
Est. Oxidativa (110°C-h)	8,51	0,56	5,53	11,9	6,0	6,0	3,0
Conversão (%)	96	97,1	97	96,2	96,5	96,5	

\*Limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões.

Os valores encontrados neste trabalho para estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel de CO, PM e PA são semelhantes aos de outros

trabalhos [5, 16, 17]. A concordância destes valores pode ser também relacionada com o percentual de ácidos graxos insaturados, como mostra a análise de correlação entre os ácidos graxos presentes nos biodieseis e a estabilidade oxidativa (Tabela 3). Os ácidos oléico, linoléico e linolênico são os principais ácidos graxos insaturados relacionados com a estabilidade oxidativa. Pela análise, os ácidos linoléico e linolênico têm correlação negativa com a estabilidade oxidativa, e os ácidos mirístico e oléico correlação positiva. Isso significa que o aumento do conteúdo dos ácidos linoléico e linolênico, principalmente ácido linolênico, promovem diminuição na estabilidade oxidativa e o aumento do conteúdo de ácidos mirístico e oléico aumentam a estabilidade oxidativa. Desta forma, o menor percentual de ácidos graxos insaturados (52,84%) e a maior estabilidade oxidativa são apresentados pelo biodiesel de PA. O biodiesel de PM apresenta 78,02% de ácidos graxos insaturados e estabilidade oxidativa menor que o biodiesel de PA. No entanto, os biodieseis de soja CO e LL, embora, apresentem percentuais de ácidos graxos insaturados semelhantes, 84,53% e 85,04%, respectivamente, exibem valores para estabilidade oxidativa muito diferentes. Este comportamento é explicado pela diminuição significativa no conteúdo de ácido linolênico em LL, ocasionando uma melhora significativa na estabilidade oxidativa. Como apontado em outros trabalhos, os ésteres de ácido linolênico exibem uma maior taxa de oxidação, seguido por linoléico e oléico [4, 5, 11, 16].

Tabela 03: Coeficientes de correlação entre as variáveis quantificadas

	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Est. Oxidativa	0,290*	0,227	0,267	-0,019	0,492*	-0,320*	-0,647**
CFPP	0,945**	0,973**	-0,250	-0,140	0,526**	-0,913**	-0,414*

\*Significativo a 5% de probabilidade

\*\* Significativo a 1% de probabilidade pelo teste “t”.

O maior valor do CFPP (Tabela 2) foi apresentado pelo biodiesel de PA, enquanto que os demais biodieseis apresentaram valores muito menores. A ordem do CFPP foi: PA > PM > LL = CO. Comparando os

valores do CFPP com o percentual de ácidos graxos saturados das amostras (Tabela 1), observa-se que quanto maior o percentual de ácidos graxos saturados, maior o CFPP. Esta relação é explicada pela alta correlação positiva entre os ácidos mirístico (C14:0), e esteárico (C16:0) e também correlação negativa para linoléico (C18:2). A relação entre o conteúdo de ácidos graxos saturados e o CFPP também é suportada pelos trabalhos de Knothe [9], Imahara et al. [2] e Park et al. [16]. O CFPP é um parâmetro importante para avaliar o comportamento do biodiesel em baixas temperaturas, e de acordo com a literatura, ele é influenciado principalmente pelo conteúdo de ácidos graxos saturados. [9] [2] [16].

Os altos valores de correlação encontrados para CFPP neste trabalho evidenciam o aumento nos valores de CFPP com o aumento do conteúdo de ácidos graxos saturados. Desta forma, o biodiesel de PA devido ao alto valor de CFPP, não é indicado para uso como B100 em locais ou regiões de clima frio. Seu uso torna-se limitado a temperaturas médias superiores a 15°C. Os demais biodieseis (CO, LL e PM) têm uso limitado apenas em temperaturas inferiores a 0°C.

### 3.3. Mistura dos biodieseis

#### *Misturas binárias: melhoria na estabilidade oxidativa e CFPP*

A Figura 1 mostra o comportamento da estabilidade oxidativa e do CFPP na mistura entre os biodieseis.

Quando biodiesel de PM foi misturado com biodiesel de CO, a estabilidade oxidativa e o CFPP aumentaram com o aumento do percentual de PM na mistura (Fig. 1A). Na mistura entre biodiesel de PM e LL, o CFPP diminuiu com a diminuição do percentual de biodiesel de PM na mistura, enquanto que, a estabilidade oxidativa aumentou quando a adição de biodiesel de PM em LL foi abaixo de 25% (Fig. 1B). Na comparação das misturas de PM com os biodieseis de soja CO e LL, o comportamento do CFPP em ambas foi semelhante (Fig. 1A e B).

Quando biodiesel de PA foi misturado com biodiesel de CO, a estabilidade oxidativa aumentou com o aumento do percentual de biodiesel de PA na mistura. O maior valor de estabilidade (12h) é alcançado quando se tem 100% de biodiesel de PA. A diminuição do percentual de biodiesel de

PA na mistura com biodiesel de CO promoveu a melhoria no CFPP do biodiesel de PA (Fig. 1C). O mesmo comportamento para CFPP foi percebido com a diminuição de PA na mistura com o biodiesel de LL (Fig. 1D). O comportamento da estabilidade oxidativa da mistura de PA com LL, foi contrário ao observado para PA e CO. A estabilidade oxidativa de PA diminuiu com o aumento do biodiesel de LL na mistura (Fig. 1D). Entretanto, apesar da diminuição os valores para estabilidade oxidativa dessas misturas, eles não foram inferiores às 6h.

Na mistura do biodiesel de PM com biodiesel de PA, o CFPP aumentou com o aumento do percentual de biodiesel de PA na mistura (Fig. 1E). A estabilidade oxidativa do biodiesel de PA diminuiu com o aumento do percentual de biodiesel de PM na mistura. Os menores valores para estabilidade oxidativa (< 4h) foram para as misturas com 50: 50 e 25: 75% (v/v), de PM e PA, respectivamente (Fig. 1E).

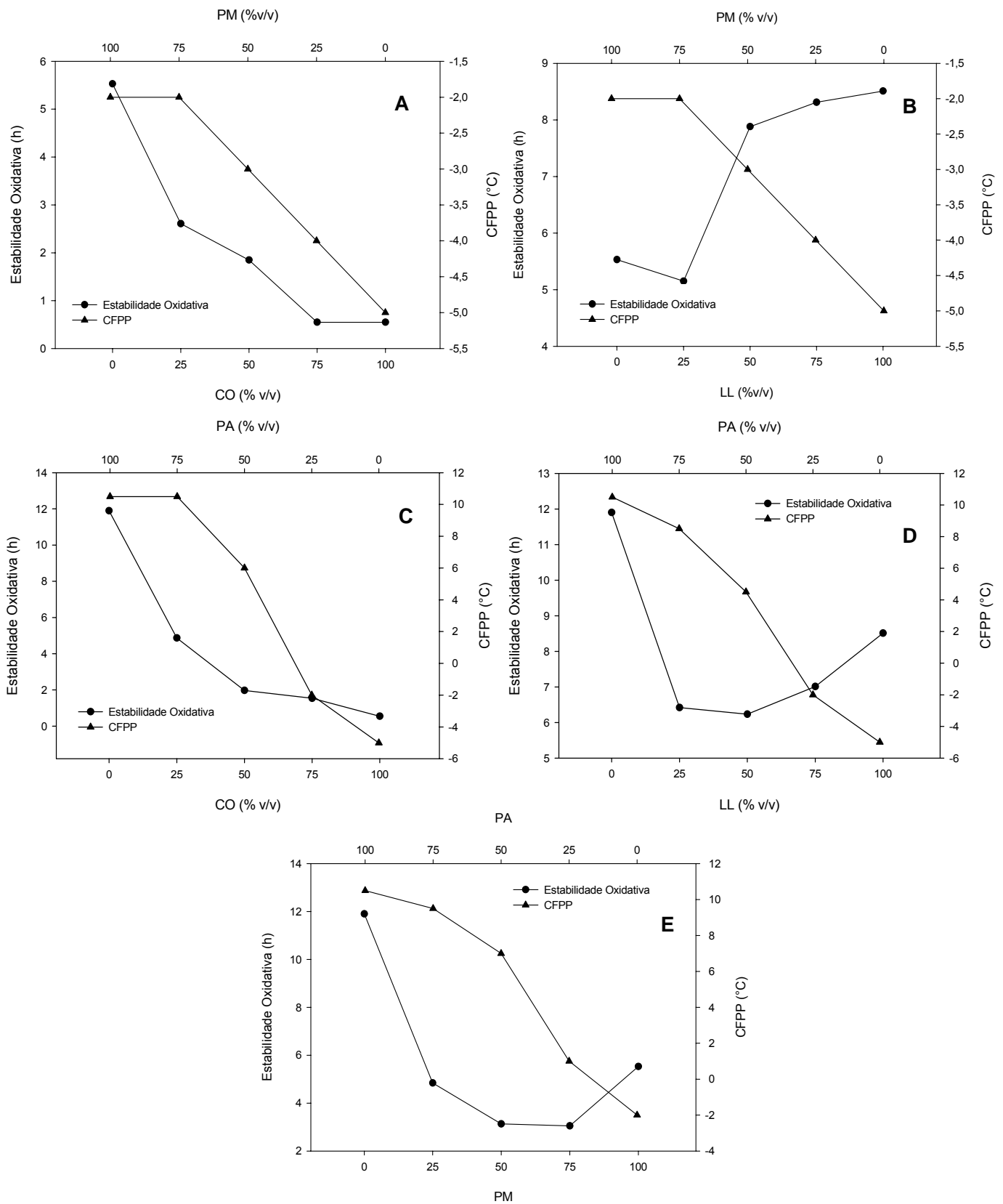


Figura 1: Estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio (CFPP) das misturas binárias entre os biodieseis de soja convencional (CO), soja com baixo linolênico (LL), pinhão manso (PM) e palma (PA).

Os efeitos das misturas com diferentes biodieseis ainda são muito pouco descritos na literatura. O primeiro estudo com misturas entre biodieseis foi descrito por Sarin et al. [17]. Neste estudo a mistura de biodiesel de palma com biodiesel de pinhão manso atuou de forma positiva na melhoria das propriedades a baixas temperaturas e na estabilidade oxidativa. As propriedades a baixas temperaturas (ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio) do biodiesel de palma foram melhoradas com a adição de biodiesel de pinhão manso. Em contrapartida, a estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão manso foi aumentada com a adição de biodiesel de palma. Park et al. [16] avaliaram misturas de biodiesel de palma, canola e soja, e a dependência da composição dos ácidos graxos com a estabilidade oxidativa, e CFPP. Os resultados indicam uma contribuição favorável do aumento do percentual de biodiesel de soja ou canola na melhoria de CFPP do biodiesel de palma. De modo inverso, a melhoria da estabilidade oxidativa dos biodieseis de soja e canola é conseguida com o aumento da adição de biodiesel de dendê. Chen et al. [18] avaliando misturas entre biodiesel de soja, palma e pinhão manso também apresentam em seus resultados uma relação favorável para a melhoria do CFPP por meio a adição de biodiesel de soja ou pinhão manso em biodiesel de palma. No entanto, para os resultados de estabilidade oxidativa, a tendência mais coerente observada é a diminuição da estabilidade oxidativa do biodiesel de palma pelo aumento do percentual de biodiesel e soja ou pinhão manso.

Diante disto, os resultados encontrados neste trabalho, para CFPP das misturas entre os biodieseis de CO ou LL, em biodiesel de PM e PA são coerentes com os resultados encontrados para os trabalhos até então já realizados. A mistura de biodiesel de PA em biodiesel de CO e PM apresenta uma relação positiva para o aumento da estabilidade oxidativa, condizente com as observações até então descritas na literatura. No entanto as observações para estabilidade oxidativa das misturas dos biodieseis de LL e PA são divergentes das demais misturas. O comportamento esperado para a mistura de LL e PA era um aumento expressivo na estabilidade oxidativa, visto que as composições puras (B100) dessas amostras apresentam os maiores valores para estabilidade oxidativa (Tabela 2).

Uma melhoria significativa nos valores para CFPP do biodiesel de PA é conseguida pelo aumento do percentual dos biodieseis de CO, LL e PM. Os melhores valores para CFPP ( $\leq 0^{\circ}\text{C}$ ) foram obtidos para misturas com quantidades acima de 75% de biodiesel de CO, LL ou PM em biodiesel de PA. Esses resultados possibilitam a utilização de biodiesel de PA em baixas temperaturas, desde que adicionado biodiesel de soja, pinhão manso ou de matérias primas com baixo conteúdo de ácidos graxos saturados.

### *Misturas ternárias*

As misturas entre os três diferentes biodieseis de cada grupo (grupo I: CO, PM e PA, e grupo II: LL, PM e PA) apresentam diferentes resultados para estabilidade oxidativa e CFPP, devido às razões das misturas (Fig. 2). O triângulo equilátero representa geometricamente as composições das misturas investigadas, juntamente com as respostas médias obtidas para estabilidade oxidativa e CFPP de cada mistura.

Para estabilidade oxidativa da mistura ternária do grupo I - CO, PM e PA (Fig. 2A), as interfaces entre o biodiesel de PA e PM (tons verde mais escuros) apresentam valores  $\geq 6\text{h}$ , que atendem ao limite mínimo estabelecido pelas normas para a qualidade do biodiesel – ANP, ASTM e EN.

Na análise de regressão para estas misturas, os coeficientes de regressão significativos, estimados pelo modelo quadrático, fornecem a seguinte equação:

$$\hat{Y} = 0,88x_1 + 5,44x_2 + 10,94x_3 - 5,62x_1x_2 - 14,26x_1x_3 - 20,90x_2x_3 \quad R^2 = 93,92\%$$

Sendo  $x_1$  – percentual de biodiesel de CO,  $x_2$  – percentual de biodiesel de PM e  $x_3$  – percentual de biodiesel de PA.

O alto valor do coeficiente  $\beta_3$ , evidencia que o biodiesel de PA é o principal componente para o aumento da estabilidade oxidativa das misturas. Coerentemente, devido ao seu perfil de ácidos graxos, principalmente pelo alto conteúdo de ácido oléico (44%) e baixo conteúdo de ácido linoléico (8,83%), confirmam ainda, a correlação encontrada entre a estabilidade oxidativa e estes ésteres de ácidos graxos (Tabela 3).

Para as misturas do grupo II, biodieseis de LL, PM e PA, uma maior estabilidade oxidativa é alcançada para a maioria das misturas, como mostrado na representação (Fig. 2B). A maior parte da área do triângulo apresenta valores para estabilidade oxidativa  $\geq 6h$  (tons verde mais escuros), o que significa que a maioria das misturas atendem os padrões da ANP, EN e ASTM. A análise de regressão neste caso, estimada pelos coeficientes significativos do modelo quadrático, fornece a equação:

$$\hat{Y} = 8,78x_1 + 4,95x_2 + 10,81x_3 - 13,88x_1x_3 - 17,21x_2x_3 \quad R^2 = 84,81\%$$

Sendo  $x_1$  – percentual de biodiesel de LL,  $x_2$  – percentual de biodiesel de PM e  $x_3$  – percentual de biodiesel de PA.

Para essas misturas observa-se que os maiores coeficientes são apresentados por  $\beta_1$  e  $\beta_3$ , mostrando que o biodiesel de LL e de PA são os principais responsáveis pelas maiores médias obtidas para estabilidade oxidativa nas misturas. Embora o perfil de ácidos graxos de LL e PA sejam bastante diferentes (Tabela1). O baixo conteúdo de ácido linolênico (1,1%) e o elevado conteúdo de ácido oléico (33,1%) garantem o aumento da estabilidade oxidativa, uma vez que o ácido linolênico possui a maior correlação negativa (Tabela 3) para estabilidade oxidativa entre os ácidos graxos avaliados.

Os valores de CFPP para as misturas entre CO, PM e PA e LL, PM e PA, de acordo com a representação do triângulo das misturas (Fig. 2 C e D), são semelhantes. Essa semelhança é explicada pelo comportamento similar de CFPP para os biodieseis de CO e LL nas misturas com PM ou PA (Fig. 1). Valores para CFPP  $\leq 0^\circ\text{C}$  são encontrados para as combinações de misturas próximas aos vértices de CO e PM. Na análise de regressão para estas misturas os coeficientes de regressão significativos, estimados pelo modelo quadrático, fornecem as equações:

$$\hat{Y} = -5,77x_1 - 2,27x_2 + 11,86x_3 \quad R^2 = 94,69\%$$

Sendo  $x_1$  – percentual de biodiesel de CO,  $x_2$  – percentual de biodiesel de PM e  $x_3$  – percentual de biodiesel de PA, para o lote I de misturas (CO, PM e PA).

$$\hat{Y} = -5,35x_1 - 2,45x_2 + 12,04x_3 \quad R^2 = 94,49\%$$

Sendo  $x_1$  – percentual de biodiesel de LL,  $x_2$  – percentual de biodiesel de PM e  $x_3$  – percentual de biodiesel de PA, para o lote II de misturas (LL, PM e PA).

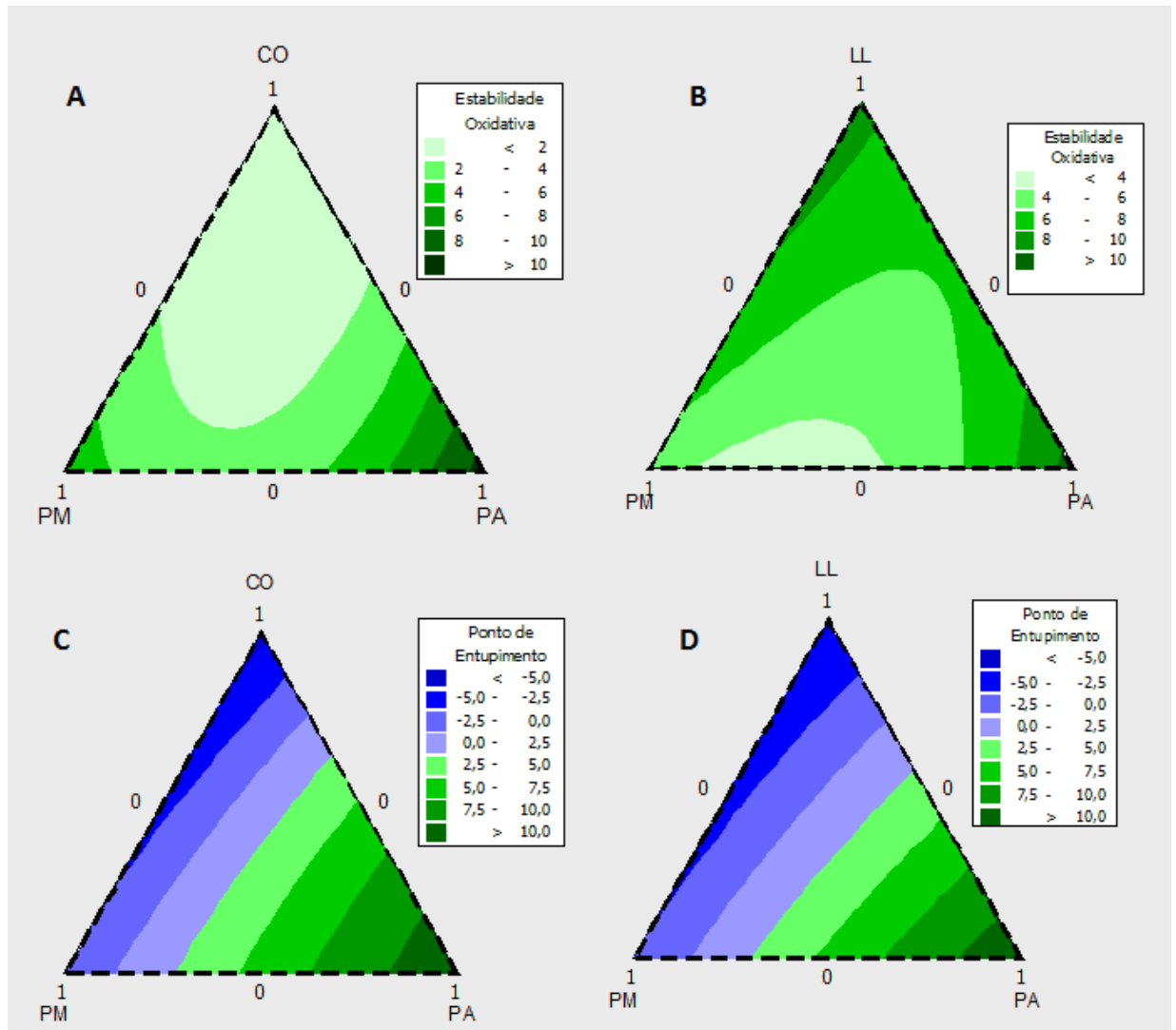


Figura 2: Representação geométrica das composições das misturas. **(A)** estabilidade oxidativa das misturas entre os biodieseis de soja convencional (CO), pinhão manso (PM) e palma (PA); **(B)** estabilidade oxidativa das misturas entre os biodieseis de soja com baixo conteúdo de ácido linolênico (LL), PM e PA; **(C)** ponto de entupimento de filtro a frio das misturas entre os biodieseis de CO, PM e PA; **(D)** ponto de entupimento de filtro a frio das misturas entres os biodieseis de LL, PM e PA.

De acordo com a análise dos coeficientes estimados para o modelo quadrático, a melhoria do CFPP das amostras dos dois grupos de misturas, é indicado pelos baixos valores dos coeficientes  $\beta_1$  e  $\beta_2$ . Uma vez que a melhoria do CFPP se refere à obtenção de valores baixos para o CFPP das amostras. Desta forma os biodieseis de LL, CO e PM são fundamentais para a diminuição do CFPP das amostras. O baixo conteúdo de ésteres de ácidos graxos saturados dessas amostras, principalmente o conteúdo de ésteres de ácido palmítico (9,54%-LL; 10,9%-CO e 14,5%-PM) reforçam juntamente com os altos coeficientes de correlação obtidos para o CFPP e os ésteres de ácido palmítico (Tabela 3) a significância dos coeficientes  $\beta_1$  (CO e LL) e  $\beta_2$  (PM).

A relação entre misturas ternárias descritas por Park et al. [16] usando biodiesel de soja convencional, canola e palma, e por Chen et al. [18] usando soja convencional, palma e pinhão manso são semelhantes aos resultados obtidos para CFPP deste trabalho. O biodiesel de soja convencional e de palma foram comuns nos trabalhos citados acima, e o comportamento para a estabilidade oxidativa das misturas entre eles corroboram com os resultados encontrados neste trabalho. Desta forma atribui-se ao biodiesel de palma os piores valores para CFPP e os melhores valores para estabilidade oxidativa.

Os valores obtidos de estabilidade oxidativa para as demais misturas deste trabalho apresentam algumas diferenças com os estudos com misturas entre biodieseis relacionados por Park et al. [16] e Chen et al. [18]. O comportamento observado para algumas misturas contradiz a estimativa esperada em função do perfil de ácidos graxos, de que o aumento do percentual de ácidos graxos saturados e diminuição dos insaturados favorecem o aumento da estabilidade oxidativa.

A medida da estabilidade oxidativa utilizando Rancimat (método EN 14112 e ASTM D 6751), fornece resultados razoáveis para o período de tempo em que o biodiesel resiste à oxidação [19]. No entanto, na padronização deste método, não é incluído o número dos metil ésteres comumente encontrados no biodiesel, os efeitos do tamanho da cadeia e a localização ou orientação das duplas ligações [19]. Essas afirmações podem esclarecer, em parte, o comportamento da estabilidade oxidativa contrário de

algumas misturas tanto deste trabalho (Fig. 1) como no trabalho de Chen et al. [18]. Moser et al. [19], verificaram que a adição de metil ésteres de ácidos graxos saturados, com cadeias inferiores a 14 átomos de carbono, em metil ésteres de óleo de soja, diminuiu a estabilidade oxidativa dos metil ésteres do óleo de soja. Este comportamento não era esperado, já que os ácidos graxos saturados possuem maior resistência a oxidação. Segundo os autores, a temperatura de 110°C usada no teste, favorece a evaporação excessiva dos compostos graxos menores. Dunn [20] investigando o efeito da temperatura na medida da estabilidade oxidativa de metil ésteres de soja, indica que a temperatura máxima a ser usada no bloco de aquecimento é de 80°C. Canacki et al. [21] também afirmam que a temperatura de 110°C não é recomendada para análise de biodiesel derivado de matérias primas com alto conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados.

É consenso na literatura que o aumento do conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados e diminuição dos saturados, diminuem a estabilidade oxidativa dos materiais graxos. Entretanto, a predição da estabilidade oxidativa em função do conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados ou saturados, nem sempre é satisfeita utilizando a padronização atual para o Rancimat [19].

Nos estudos de misturas com biodieseis de diferentes matérias primas, para explicar o comportamento da estabilidade oxidativa, deve-se levar em conta além do perfil de ácidos graxos, os constituintes menores da fração óleo, entre eles os tocoferóis e os beta carotenos. Estes compostos fenólicos são lipossolúveis e atuam como antioxidantes naturais, que inibem a oxidação dos lipídeos [22]. No entanto, existem poucas informações na literatura sobre os efeitos dos antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel [23].

#### **4. Conclusão**

Misturas entre diferentes biodieseis configuram uma importante forma de se investigar e conhecer o comportamento dos biodieseis em função do perfil de ácidos graxos.

O CFPP do biodiesel de PA foi favorecido pelas misturas com CO ou LL e PM e a estabilidade oxidativa foi diminuída. Contudo, as combinações das misturas entre os biodieseis de LL, PM e PA apresentaram melhores resultados para estabilidade oxidativa.

A relação íntima entre as propriedades de estabilidade oxidativa e CFPP com o perfil e conteúdo dos ácidos graxos permite obter misturas entre biodieseis com melhores propriedades. No entanto, para uma melhor compreensão da estabilidade oxidativa, componentes menores da fração óleo (carotenos, tocoferóis e tocotrienóis) devem ser considerados. O CFPP e a estabilidade oxidativa são parâmetros importantes para o bom desempenho do motor a diesel. Os problemas apresentados para altos CFPPs e baixa estabilidade oxidativa podem ser resolvidos pela mistura entre biodieseis.

Baseando-se nos resultados deste trabalho, estudos como este favorecem pesquisas para o melhoramento genético do perfil de ácidos graxos de plantas, e no desenvolvimento de novos processos para modificação da composição dos ácidos graxos.

## 5. Referências

- [1] Demirbas A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management* 2008;49:125.
- [2] Imahara H, Minami E, Saka S. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition☆. *Fuel* 2006;85:1666.
- [3] Sharma Y, Singh B, Upadhyay S. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel* 2008;87:2355.
- [4] Knothe G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology* 2007;88:669.
- [5] Ramos MJ, Fernández CM, Casas A, Rodríguez L, Pérez Á. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology* 2009;100:261.
- [6] Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* 2009;50:14.
- [7] Demirbas A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion and Management* 2006;47:2271.
- [8] Dunn RO, Knothe G. Alternative diesel fuels from vegetable oils and animal fats. *Journal of Oleo Science* 2001;50:415.
- [9] Knothe G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* 2005;86:1059.
- [10] McCormick RL, Westbrook SR. Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. *Energy & Fuels* 2010;24:690.
- [11] Frankel EN. *Lipid Oxidation*. Dundee, Scotland: The Oil Press; 2005.
- [12] Knothe G. Structure Indices in FA Chemistry. How Relevant Is the Iodine Value? *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2002;79:847.
- [13] Knothe G, Dunn RO. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and Presence of Metals. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2003;80:1021.
- [14] Bubeck DM, Fehr W, Hammond EG. Inheritance of palmitic and stearic acid mutants of soybean. *Crop Science* 1989;29:652.

- [15] Erickson DR. Neutralization. In: Erickson DR, editor. Practical Handbook of Soybean Production and Utilization. Champaign, Illinois: AOCS Press; 1995, p. 184.
- [16] Park J-Y, Kim D-K, Lee J-P, Park S-C, Kim Y-J, Lee J-S. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. *Bioresource Technology* 2008;99:1196.
- [17] Sarin R, Sharma M, Sinharay S, Malhotra R. Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. *Fuel* 2007;86:1365.
- [18] Chen Y-H, Chen J-H, Luo Y-M, Shang N-C, Chang C-H, Chang C-Y, et al. Property modification of jatropha oil biodiesel by blending with other biodiesels or adding antioxidants. *Energy* 2011;36:4415.
- [19] Moser BR. Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2009;86:699.
- [20] Dunn RO. Effect of temperature on the oil stability index (OSI) of biodiesel. *Energy & Fuels* 2008;22:657.
- [21] Canakci M, Monyem A, Van Gerpen JH. Accelerated oxidation processes in biodiesel. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 1999;42:1565.
- [22] Becker EM, Nissen LR, Skibsted LH. Antioxidant evaluation protocols: Food quality or health effects. *European Food Research and Technology* 2004;219:561.
- [23] Dunn RO. Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2008;2:304.

## **Conclusões Gerais**

No estudo sobre a qualidade do biodiesel constatou-se que:

A degomagem é um pré tratamento simples e eficiente na remoção do conteúdo de fósforo dos óleos vegetais. O conteúdo de ácidos graxos livres e peróxidos nos óleos não é afetado e um co produto de valor comercial, no caso da soja, é obtido com este tratamento. A utilização da degomagem se faz importante, uma vez que a presença de fósforo no biodiesel afeta drasticamente o desempenho do catalisador.

A soja geneticamente modificada para a redução do conteúdo de ácido linolênico possui grandes vantagens como matéria prima para produção de biodiesel. A melhoria significativa na estabilidade oxidativa e no ponto de entupimento de filtro a frio atestam, a boa performance do biodiesel proveniente desta soja.

A alteração no conteúdo e perfil dos ácidos graxos por meio de misturas entre diferentes biodieseis é uma ferramenta importante, para se investigar e conhecer o comportamento do biodiesel, monitorando a qualidade do mesmo por meio de suas propriedades físicas e químicas.

O ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel de palma foi favorecido pela adição dos biodieseis de soja convencional, com baixo conteúdo de ácido linolênico e pinhão manso. Em contrapartida a estabilidade oxidativa do biodiesel de palma foi diminuída.

Valores para o ponto de entupimento de filtro a frio inferiores a 0°C podem ser conseguidos com misturas de biodiesel de soja convencional e soja com baixo conteúdo de ácido linolênico com biodiesel de pinhão manso

e palma, desde que a fração do biodiesel de palma não ultrapasse o percentual de 25% do volume total da mistura.

O aumento na estabilidade oxidativa dos biodieseis de pinhão manso e soja convencional pode ser feito pela adição de biodiesel de palma. No entanto, ganhos significativos no aumento da estabilidade são encontrados nas misturas entre biodiesel de soja com baixo conteúdo de ácido linolênico, pinhão manso e palma. A maioria das combinações entre estes biodieseis possuem estabilidade oxidativa superior a 6h.

Estudos como este favorecem ainda o desenvolvimento de novos processos para uma modificação assertiva do conteúdo e perfil de ácidos graxos no biodiesel, além de servir como base para pesquisas em melhoramento genético de oleaginosas, visando melhoria no perfil de ácidos graxos para a indústria do biodiesel.