

# OPTIMIZACION DE LA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITE CRUDO DE PALMA AFRICANA (*Elaeis guineensis* Jacq)

## OPTIMIZATION OF THE BIODIESEL SYNTHESIS USING CRUDE AFRICAN PALM OIL (*Elaeis guineensis* Jacq)

Armando Guerrero-Peña<sup>1</sup>, Francisco Anguebes-Franseschi<sup>1,3\*</sup>, Mepivoseth Castelan-Estrada<sup>1</sup>, Victorino Morales-Ramos<sup>2</sup>, Atl V. Córdova-Quiroz<sup>3</sup>, José C. Zavala-Loría<sup>3</sup>, Eusebio Bolaños-Reinoso<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Colegio de Postgraduados, Campus Tabasco. Periférico Carlos A. Molina s/n, 86500. Cárdenas, Tabasco, México. <sup>2</sup>Colegio de Postgraduados, Campus Córdoba. Carretera Federal Córdoba-Veracruz, km 348, Amatlán de los Reyes, 94946. Veracruz, México. <sup>3</sup>Facultad de Química, Universidad Autónoma del Carmen. Calle 56 No. 4 Esquina Avenida Concordia, Colonia Benito Juárez, 24180. Ciudad del Carmen, Campeche, México. (fanguebes@pampano.unacar.mx). <sup>4</sup>Departamento de Investigación y Postgrado, Instituto Tecnológico de Orizaba. No. 852 Colonia Emiliano Zapata, 94320. Orizaba, Veracruz, México.

### RESUMEN

La palma africana (*Elaeis guineensis* Jacq.) es un cultivo usado para producir aceite y ha generado interés para obtener combustibles alternativos al petróleo. El objetivo de este estudio fue determinar las condiciones óptimas de reacción de la metanolisis del aceite crudo de palma africana (ACP), para sintetizar biodiésel en condiciones de laboratorio. Un diseño compuesto central rotatorio y la metodología de superficie de respuesta se usaron para evaluar la eficiencia del proceso. Las variables estudiadas fueron concentración de metanol (entre 40 y 100 % p/p), concentración de catalizador (2 a 4 % p/p), tiempo (40 a 160 min) y temperatura de reacción (50 a 66 °C). Las concentraciones de metanol y de catalizador y el tiempo de reacción tuvieron un efecto significativo. Las condiciones óptimas para la síntesis de biodiésel de palma fueron: concentración de metanol 55 % (p/p), catalizador 2 % (p/p), tiempo de reacción 135 min y 54 °C como temperatura de reacción. Con estas condiciones el rendimiento fue 80.65 % de biodiésel con ACP, en laboratorio, con gasto energético bajo y tiempo cortos de reacción, lo que reduciría los costos operativos y de producción.

**Palabras clave:** catálisis alcalina, *Elaeis guineensis* Jacq, metanolisis, optimización de proceso, superficie de respuesta.

### ABSTRACT

Oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) is a crop used to produce oil and has generated interest to obtain alternative fuels to oil. The objective of this study was to determine the optimal conditions for the methanolysis reaction of crude palm oil (ACP), to synthesize biodiesel in laboratory conditions. A central composite rotatable design and response surface methodology were used to evaluate the efficiency of the process. The variables studied were methanol concentration (between 40 and 100 % p/p), catalyst concentration (2-4 % w/w), reaction time (40-60 min) and reaction temperature (50-66 °C). Methanol and catalyst concentrations and reaction time showed a significant effect. The optimal conditions for the synthesis of palm biodiesel were: methanol concentration 55 % (w/w) catalyst 2 % (w/w), reaction time 135 min and 54 °C as reaction temperature. With these conditions the yield was 80.65 % of biodiesel with ACP, in laboratory, with low energy consumption and short reaction time, which would reduce production and operating costs.

**Key words:** alkaline catalysis, *Elaeis guineensis* Jacq, methanolysis, process optimization, response surface.

### INTRODUCTION

World oil consumption was less than  $1 \times 10^6$  barrels  $d^{-1}$  in 1900, but a century later, with a growth rate of 2 % per year, increased to  $8.5 \times 10^7$  barrels  $d^{-1}$  (Quanlu, 2009). This increase in energy consumption is attributed to the increased number of vehicles

\*Autor responsable ❖ Author for correspondence.

Recibido: febrero, 2013. Aprobado: septiembre, 2013.

Publicado como ARTÍCULO en *Agrociencia* 47: 649-659. 2013.

## INTRODUCCIÓN

El consumo mundial de petróleo era menor a  $1 \times 10^6$  barriles  $d^{-1}$  en 1900, pero un siglo después, con una tasa de crecimiento de 2 % anual, aumentó hasta  $8.5 \times 10^7$  barriles  $d^{-1}$  (Quantu, 2009). Este incremento del consumo de energéticos se atribuye al aumento del número de automotores (Schaub y Vetter, 2008; Silvestrini *et al.*, 2010). Por tanto, en la atmósfera aumenta la concentración de gases con efecto invernadero, como  $CO_2$  (Ryan *et al.*, 2006), óxidos nitrosos (Cetin *et al.*, 2009), monóxido de carbono (Marton *et al.*, 2003), partículas materiales, hidrocarburos no combustiónados e hidrocarburos aromáticos (Hosseinpoor *et al.*, 2005). Antes de la revolución industrial la concentración de  $CO_2$  en la atmósfera era 280 ppm, en el 2010 alcanzó 380 ppm y con un aumento anual de 2 ppm podría alcanzar 450 ppm en el 2040; esto contribuiría a que la temperatura del planeta aumente 2 a 4.5 °C, así como los daños ambientales y sociales (Chauhan *et al.*, 2009).

Una alternativa para reducir la emisión de  $CO_2$  a la atmósfera es producir combustibles desde biomasa para sustituir gradualmente el uso de gasolina y diésel. Brasil produce bioetanol con caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.) y EE.UU. con maíz (*Zea mays* L.) (Varfolomeev, 2009), lo que muestra que se puede generar cantidades suficientes de biocombustibles para cubrir la demanda interna en esos países. El consumo de biodiésel aumenta rápidamente. En el 2006 en la UE se usaron  $9.274 \times 10^8$  L y en el 2015 se producirán  $2.649 \times 10^9$  L (Haas *et al.*, 2007). Para cubrir la demanda de biocombustibles a bajo costo se produce biodiésel con aceite vegetal y grasas animales de desecho (Snare *et al.*, 2009), pero su demanda creciente requiere considerar otras fuentes de aceite vegetal.

La palma africana (*Elaeis guinnensis* Jacq.) es una especie productora de aceite y su expansión se debe a su adaptación y rendimiento alto ( $5.5 \text{ t ha}^{-1}$ ) (Fargione *et al.*, 2010). Por tanto, el aceite de palma africana (ACP) es una opción como materia prima para fabricar biodiésel. Otras ventajas de la palma africana es su capacidad para capturar hasta  $4.8 \text{ t de } CO_2 \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$  y sus subproductos se usan para generar electricidad (Reinhardt *et al.*, 2008). Los principales países productores de ACP están en regiones tropicales y producen  $2.442 \times 10^{10}$  L  $\text{año}^{-1}$

(Schaub and Vetter, 2008; Silvestrini *et al.*, 2010). Therefore, the greenhouse gases concentration in the atmosphere increases such as  $CO_2$  (Ryan *et al.*, 2006), nitrogen oxides (Cetin *et al.*, 2009), carbon monoxide (Marton *et al.*, 2003), material particles, unburned hydrocarbons and aromatic hydrocarbons (Hosseinpoor *et al.*, 2005). Before the industrial revolution the  $CO_2$  concentration in the atmosphere was 280 ppm, in 2010 it reached 380 ppm and with an annual increase of 2 ppm it could reach 450 ppm by 2040, this could help to make the global temperature increases, between 2 and 4.5 °C, as well as environmental and social damage (Chauhan *et al.*, 2009).

An alternative to reduce the emission of  $CO_2$  into the atmosphere is to produce from biomass fuels to gradually replace the use of gasoline and diesel. Brazil produces bioethanol from sugar cane (*Saccharum officinarum* L.) and the U.S. with corn (*Zea mays* L.) (Varfolomeev, 2009), showing it is possible to generate sufficient quantities of biofuels to meet domestic demand in these countries. Biodiesel consumption increases rapidly. In 2006 the EU used  $9.274 \times 10^8$  L and in 2015 production will be  $2.649 \times 10^9$  L (Haas *et al.*, 2007). To meet the demand for low-cost biofuels biodiesel is produced with vegetable oil and waste animal fats (Snare *et al.*, 2009), but a growing demand needs to consider other sources of vegetable oil.

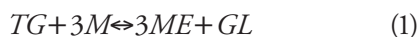
Oil palm (*Elaeis guinnensis* Jacq.) is an oil-producing species and its expansion is due to its adaptation and high yield ( $5.5 \text{ t ha}^{-1}$ ) (Fargione *et al.*, 2010). Therefore, African palm oil (ACP) is an option as raw material for biodiesel production. Other advantages of oil palm is its ability to capture up to  $4.8 \text{ t of } CO_2 \text{ ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$  and its by-products are used to generate electricity (Reinhardt *et al.*, 2008). The main ACP producing countries are in tropical regions and produce  $2.442 \times 10^{10}$  L  $\text{year}^{-1}$  (Johnston and Holloway, 2007). African palm cultivation in Mexico is carried out in the states of Chiapas, Veracruz, Tabasco and Campeche, with 54 434 ha planted in 2010, but there is potential to grow up to 2 million ha, and 400 000 of them in the state of Tabasco (Velázquez and Gomez, 2010).

Biodiesel synthesis is performed by the reaction of triglycerides with low molecular weight alcohol in the presence of a catalyst. The alkaline catalysis is the most widely used industrially, for its low

(Johnston y Holloway, 2007). El cultivo de palma africana en México se realiza en los estados de Chiapas, Veracruz, Tabasco y Campeche, con 54 434 ha sembradas en el 2010, pero hay potencial para sembrar hasta 2 000 000 ha, y 400 000 de ellas en el estado de Tabasco (Velázquez y Gómez, 2010).

La síntesis de biodiésel se realiza por la reacción de triglicéridos con alcohol de peso molecular bajo, en presencia de un catalizador. La catálisis alcalina es la más usada industrialmente, por su costo bajo y eficiencia alta. Los hidróxidos y metóxidos de sodio o de potasio son los más usados porque permiten 100 % de conversión de triglicéridos a metil ésteres en tiempos cortos de reacción (Karmee *et al.*, 2006). En la reacción de transesterificación ocurren cuatro reacciones químicas reversibles complejas porque son sensibles a las variaciones de la concentración del catalizador y del alcohol, la temperatura y el tiempo de reacción. Estas variaciones pueden afectar significativamente el equilibrio químico, y aumentar o reducir el rendimiento de los metil ésteres (Darnoko y Cheryan 2000; Karmee *et al.*, 2006).

#### Reacción global



#### Reacciones intermedias

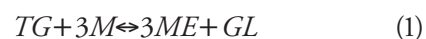


donde *TG*: triglicérido, *DG*: diglicérido, *MG*: monoglicérido, *M*: metanol, *ME*: metil éster, *GL*: glicerol.

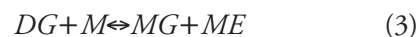
Las cinéticas química de estas reacciones (Ecuaciones 1 a 4) no son lineales (Narvaez *et al.*, 2007) y para determinar las condiciones óptimas de reacción que permitan maximizar el rendimiento de biodiésel es necesario usar la metodología de superficie de respuesta, el diseño experimental y modelos cuadráticos para ajustar los datos experimentales (Gwi-Taek y Park, 2009; Umer *et al.*, 2009).

cost and high efficiency. Hydroxides and sodium methoxides or potassium are the most used because they allow 100 % conversion of triglycerides to methyl esters in short reaction times (Karmee *et al.*, 2006). In the transesterification reaction four reversible complex chemical reactions occur because are sensitive to variations in the concentration of catalyst and alcohol, the temperature and time reaction. These variations can significantly affect chemical equilibrium, and increase or decrease the performance of methyl esters (Darnoko and Cheryan, 2000; Karmee *et al.*, 2006).

#### Global reaction



#### Intermediate reactions



where *TG*: triglyceride, *DG*: diglyceride, *MG*: monoglyceride, *M*: methanol *ME*: methyl ester, *GL*: glycerol.

Chemical kinetics of these reactions (equations 1 to 4) are non-linear (Narvaez *et al.*, 2007) and to determine the optimal reaction conditions to maximize the biodiesel yield it is necessary to use the response surface methodology, experimental design and quadratic models to fit the experimental data (Gwi-Taek and Park, 2009; Umer *et al.*, 2009).

The African palm has expanded as a source of vegetable oil suitable for biodiesel synthesis. Therefore, the objective of this study was to determine optimal conditions in the laboratory for transesterification reaction of crude palm oil and maximize biodiesel production.

## MATERIALS AND METHODS

In this study, methanol, NaOH, phenolphthalein and standard analytical grade of NaOH, Fermont brand were used. ACP was commercial grade, produced by Agroidustrias

La palma africana se ha expandido como una fuente de aceite vegetal adecuada para la síntesis de biodiésel. Por tanto, el objetivo de este estudio fue determinar las condiciones óptimas en laboratorio para la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma y maximizar la obtención de biodiésel.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En el estudio se usó metanol, NaOH, fenolftaleína y estándar grado analítico de NaOH, marca Fermont. El ACP fue de grado comercial, producido por la empresa Agroindustrias de Palenque S. A., México. Las pruebas fueron realizadas en el laboratorio agroindustrial de suelo, planta y agua (LASPA) del Colegio de Postgraduados, Campus Cárdenas, Tabasco, México. Se usó un reactor esférico de vidrio, de 1 L de capacidad, y la temperatura durante la reacción se midió con un termómetro de mercurio (Taylor;  $-20$  a  $150$  °C). El matraz se equipó con un condensador para reducir la pérdida de vapores de metanol. El mezclado de los reactivos se realizó mediante agitación magnética y para calentar los reactivos se usó una mantilla eléctrica (Barnstead-Electrothermal; BI) con un control manual.

### Tratamiento y diseño experimental

La metodología de superficie de respuesta (RSM) y un diseño compuesto central rotatorio (CCRD) se usaron para generar los tratamientos. Los factores fueron: concentraciones de metanol y de catalizador, tiempo de reacción y temperatura; cada uno con cinco niveles. Así hubo 30 tratamientos que se evaluaron por triplicado: 16 del factorial ( $2^4$ ); ocho axiales y seis centrales (Umer *et al.*, 2009). Los niveles de cada factor se establecieron según los resultados de otros autores (Cuadro 1).

La conversión de aceite de palma a biodiésel se favorece con exceso de metanol (Colucci *et al.*, 2005; Park *et al.*, 2008), y se evaluó el intervalo de 40 a 100 % (p/p) de metanol respecto al aceite. La concentración de catalizador influye en la reacción de transesterificación (Narvaez *et al.*, 2007), y se usó 2 a 4 % para neutralizar los ácidos grasos libres y obtener rendimiento máximo de biodiésel. El equilibrio químico para la transesterificación se alcanza entre 90 y 120 min (Darnoko and Cheryan, 2000; Colucci *et al.*, 2005); como en este estudio se usó ACP, el intervalo fue de 40 a 160 min.

La temperatura de reacción estuvo entre 50 y 66 °C y la temperatura mínima de reacción fue 50 °C, pues a menor temperatura aumenta la viscosidad del aceite de palma, lo que limita la transferencia de masa entre los reactivos. La temperatura

de Palenque S. A., Mexico. The tests were performed in the agro-industrial soil plant and water laboratory (LASPA) of the Colegio de Postgraduados Campus Cárdenas, Tabasco, Mexico. A spherical glass reactor of 1 L capacity was used, and the temperature during the reaction was measured with a mercury thermometer (Taylor,  $-20$  to  $150$  °C). The flask was fitted with a condenser to reduce the loss of methanol vapor. The mixing of reagents was done by magnetic stirring and for heating the reagents an electric mantle was used (Barnstead, Electrothermal, BI) with a manual control.

### Experimental design and treatment

The response surface methodology (RSM) and central composite rotatable design (CCRD) were used to generate the treatments. The factors were: methanol and catalyst concentrations, reaction time and temperature, each with five levels. Thus, there were 30 treatments, which were evaluated in triplicate 16 of the factorial ( $2^4$ ), eight axial and six central (Umer *et al.*, 2009). Levels of each factor were established according to the results of other authors (Table 1).

The conversion of palm oil to biodiesel is favored with excess of methanol (Colucci *et al.*, 2005; Park *et al.*, 2008), and the interval between 40 and 100 % (w/w) of methanol regarding oil was evaluated. The catalyst concentration influences the transesterification reaction (Narvaez *et al.*, 2007), so between 2 and 4 % was used to neutralize the free fatty acids and obtain maximum yield of biodiesel. Chemical equilibrium for the transesterification is reached between 90 and 120 min (Darnoko and Cheryan, 2000; Colucci *et al.*, 2005); as in this study ACP was used, the range was 40 to 160 min.

The reaction temperature was between 50 and 66 °C and minimum reaction temperature was 50 °C, since at lower temperature increases the viscosity of palm oil, which limits the mass transfer between the reactants. The maximum temperature was 66 °C, a value close to the boiling point of methanol (68 °C) in the methanolysis of refined palm oil (Darnoko and Cheryan, 2000).

To obtain the randomized treatments 150 g of ACP were weighed in 250 mL Erlenmeyer flask and it was preheated at the test temperature. In another similar flask catalyst was prepared by reaction of anhydrous methanol with NaOH; the mixture was stirred until the hydroxide total dilution. ACP was transferred to the reactor and then to catalyst, the mixture was heated to the temperature for each treatment (Table 1). After the reaction, the mixture was poured in a separating funnel, washed with deionized water and phases separated. The upper phase was filtered through Whatman # 40 filter paper to remove residual soap and catalyst.

máxima fue 66 °C, valor cercano al punto de ebullición del metanol (68 °C) en la metanólisis de aceite refinado de palma africana (Darnoko y Cheryan, 2000).

Para obtener los tratamientos aleatorizados, se pesaron 150 g de ACP en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y se precalentó a la temperatura de prueba. En otro matraz similar se preparó el catalizador por reacción de metanol anhidro con NaOH; la mezcla se agitó hasta la dilución total del hidróxido. El ACP se transfirió al reactor y luego el catalizador; la mezcla se calentó hasta alcanzar la temperatura para cada tratamiento (Cuadro 1). Finalizada la reacción, la mezcla se vertió en un embudo de separación, se lavó con agua desionizada y se separaron las fases. La fase superior se filtró a través de papel filtro Whatman # 40 para eliminar remanentes de jabón y catalizador.

El rendimiento de biodiésel (% peso) se calculó con la Ecuación 5, propuesta por Kafuku *et al.* (2010):

Biodiesel yield (% weight) was calculated by Equation 5, proposed by Kafuku *et al.* (2010):

$$y = \left[ \frac{\text{Weight of methyl ester (g)}}{\text{ACP weight used in the synthesis of biodiesel (g)}} \right] \times 100 \quad (5)$$

### Chemical analysis

The characterization of biodiesel was done in collaboration with the Chemical Research Center (CIQ) of the Universidad de Morelos, Mexico. The analysis was performed in a 6890 gas chromatograph coupled to a mass selective detector 5973N with ionization, EI at 70 eV (Agilent), equipped with a chromatographic column HP 5MS 5 % diphenyl-95 %

**Cuadro 1. Diseño compuesto central rotatorio (CCRD) con cuatro variables independientes y una variable de respuesta para la transesterificación de aceite crudo de palma en condiciones de laboratorio.**  
**Table 1. Central composite rotatable design (CCRD) with four independent variables and a response variable for the transesterification of crude palm oil under laboratory conditions.**

Prueba	$x_1$ (% peso)	$x_2$ (% peso)	$x_3$ (min)	$x_4$ (°C)	$y$ Experimental	$y$ Estimada
1	55	2.5	70	54	76.51	76.80
2	85	2.5	70	54	78.03	76.06
3	55	3.5	70	54	65.48	64.55
4	85	3.5	70	54	69.83	69.75
5	55	2.5	130	54	79.56	78.53
6	85	2.5	130	54	73.87	73.63
7	55	3.5	130	54	70.14	70.10
8	85	3.5	130	54	70.98	71.15
9	55	2.5	70	62	74.35	74.80
10	85	2.5	70	62	72.86	72.82
11	55	3.5	70	62	64.56	64.72
12	85	3.5	70	62	67.04	68.69
13	55	2.5	130	62	76.44	76.44
14	85	2.5	130	62	68.76	70.31
15	55	3.5	130	62	67.61	70.20
16	85	3.5	130	62	70.37	70.01
17	40	3	100	58	72.01	71.52
18	100	3	100	58	70.68	70.59
19	70	2	100	58	75.89	76.64
20	70	4	100	58	65.41	64.09
21	70	3	40	58	69.23	69.72
22	70	3	160	58	73.82	72.76
23	70	3	100	50	73.88	76.05
24	70	3	100	66	75.65	72.91
25	70	3	100	58	75.02	74.76
26	70	3	100	58	75.47	74.76
27	70	3	100	58	74.52	74.76
28	70	3	100	58	74.31	74.76
29	70	3	100	58	74.72	74.76
30	70	3	100	58	74.54	74.76

$$y = \left[ \frac{\text{peso de metil éster (g)}}{\text{peso de ACP usado en la síntesis de biodiésel (g)}} \right] \times 100 \quad (5)$$

### Análisis químico

La caracterización del biodiésel se hizo en colaboración con el Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México. El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases 6890 acoplado a un detector de masas 5973N con ionización, EI a 70 eV (Agilent), equipado con una columna cromatográfica HP 5MS 5 % difenil-95 % dimetilsiloxano (25 m×0.2 mm×0.33 μm). Helio (1 mL min<sup>-1</sup>) fue el gas acarreador. La temperatura inicial del horno fue 40 °C y la de la columna 250 °C, el aumento lineal de temperatura fue 5 °C min<sup>-1</sup> hasta 250 °C, y se mantuvo por 5 min. El inyector se mantuvo en 250 °C y el detector en 280 °C. Se mezclaron 500 μL de diclorometano con 2 μL de cada muestra, y 1 μL de ésta mezcla se inyectó al cromatógrafo. Los espectros de masa y los tiempos de retención se compararon con la base de datos de la biblioteca NIST (versión 1.7a) para identificar los componentes del biodiésel y determinar su concentración.

La acidez del biodiésel se determinó con el método reportado por Aparecida y Tubino (2012).

### Análisis estadístico

Para el análisis estadístico de los datos del rendimiento de biodiésel se usó el programa STATISTICA V. 7 de StatSoft, Inc. Para determinar el efecto de los factores sobre el rendimiento de biodiésel se realizó un ANDEVA y para construir el modelo de predicción se usó un modelo de segundo orden (Ecuación 6):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i,i>j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + e \quad (6)$$

donde  $y$ : rendimiento de biodiésel en porcentaje en peso;  $x_i$  y  $x_j$ : factores o variables independientes, tal que  $i, j=1..4$ ;  $\beta_0, \beta_p, \beta_{ii}$  y  $\beta_{ij}$ : parámetros modelo;  $e$ : error experimental. La significancia de cada factor y sus interacciones dobles se determinaron para valores de factores ( $p<0.05$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores del ANDEVA (Cuadro 2) mostraron que los factores con mayor contribución al rendimiento de biodiésel fueron los términos

dimetilsiloxano (25 m×0.2 mm×0.33 μm). Helium was used (1 mL min<sup>-1</sup>) as carrier gas. The initial oven temperature was 40 °C and that of the column 250 °C, the linear increase in temperature was 5 °C min<sup>-1</sup> to 250 °C and maintained for 5 min. The injector was maintained at 250 °C and the detector at 280 °C. 500 μL of dichloromethane were mixed with 2 μL of each sample, and 1 μL of this mixture was injected to the chromatograph. Mass spectra and retention times were compared with the database of the NIST library (version 1.7a) to identify the components of biodiesel and determine its concentration.

Biodiesel acidity was determined by the method reported by Aparecida and Tubino (2012).

### Statistical analysis

For statistical analysis of yield data of biodiesel the software STATISTICA V.7 StatSoft, Inc was used. To determine the effect of factors on the biodiesel yield an ANOVA was performed and to build a prediction model a second order model (Equation 6) was used:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i,i>j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + e \quad (6)$$

where  $y$ : yield of biodiesel in percentage in pesos;  $x_i$  and  $x_j$ : factors or independent variables, such that  $i, j=1..4$ ;  $\beta_0, \beta_p, \beta_{ii}$  and  $\beta_{ij}$ : model parameters;  $e$ : experimental error. The significance of each factor and their double interactions were determined for values of factors ( $p<0.05$ ).

## RESULTS AND DISCUSSION

The values of ANOVA (Table 2) showed that the factors that contributed most to biodiesel yield were the quadratic terms of: methanol and catalyst concentration and reaction time; and interactions methanol concentration×catalyst concentration, methanol concentration×reaction time and catalyst concentration×reaction time. The yield of biodiesel was not linear due to quadratic effects of reaction time, concentration of methanol and the catalyst, and to the established values of the intervals for each of the factors studied, in addition, because the transesterification reaction is governed by reaction kinetics of second order (Darnoko and Cheryan, 2000; Narvaez *et al.*, 2007). ANOVA showed that reaction temperature did not affect the synthesis of biodiesel in the range 50 to 66 °C, which agrees with

**Cuadro 2. Análisis de varianza del modelo cuadrático.**  
**Table 2. Analysis of variance of the quadratic model.**

Efecto	SS	Grados de libertad	MS	F	P
$x_1$	2.86539	1	2.86539	1.22050	0.29
$x_1^2$	23.46329	1	23.46329	9.99404	0.006
$x_2$	3.10115	1	3.10115	1.32091	0.27
$x_2^2$	33.10691	1	33.10691	14.10168	0.001
$x_3$	1.97768	1	1.97768	0.84238	0.37
$x_3^2$	21.23566	1	21.23566	9.04519	0.009
$x_4$	0.00752	1	0.00752	0.00320	0.96
$x_4^2$	0.13400	1	0.13400	0.05708	0.81
$x_1x_2$	35.31331	1	35.31331	15.04148	0.001
$x_1x_3$	17.28481	1	17.28481	7.36235	0.01
$x_2x_3$	14.64976	1	14.64976	6.23997	0.02
$x_1x_4$	1.53141	1	1.53141	0.65229	0.43
$x_2x_4$	4.74151	1	4.74151	2.01961	0.17
$x_3x_4$	0.00681	1	0.00681	0.00290	0.96
Error	35.21593	15	2.34773		

cuadráticos de la concentración de metanol y catalizador y del tiempo de reacción; y las interacciones concentración de metanol×concentración de catalizador, concentración de metanol×tiempo de reacción y concentración de catalizador×tiempo de reacción. El rendimiento de biodiésel no fue lineal debido a los efectos cuadráticos del tiempo de reacción, de la concentración de metanol y del catalizador, y a los valores de los intervalos establecidos para cada uno de los factores estudiados; además, porque la reacción de transesterificación está gobernada por cinéticas de reacción de segundo orden (Darnoko y Cheryan, 2000; Narvaez *et al.*, 2007). El ANDEVA mostró que la temperatura de reacción no afectó la síntesis de biodiésel en el intervalo 50 a 66 °C, lo que concuerda con los resultados de Darnoko y Cheryan (2000) y Narvaez *et al.* (2007) con aceite refinado de palma africana.

El coeficiente de determinación entre los valores observados y predichos por el modelo (Ecuación 7) fue altamente significativo ( $R^2=0.92$ ), lo que indica que una proporción alta de la respuesta es atribuible a los cuatro factores predictivos, mientras que 8.05 % de  $Y$  es atribuible a factores no controlados. Hubo correlación alta ( $r=0.96$ ) entre el

the results of Darnoko and Cheryan (2000) and Narvaez *et al.* (2007) with refined African palm oil.

The coefficient of determination between values observed and predicted by the model (Equation 7) was highly significant ( $R^2=0.92$ ), indicating that a high proportion of the response is attributable to the four predictors, while 8.05 % of  $Y$  is attributable to uncontrolled factors. There was a high correlation ( $r=0.96$ ) between the experimental yield and data estimated by the model, indicating that the model has a good predictive ability.

$$\begin{aligned}
 Y = & 89.3755 + 0.4958x_1 - 0.0041x_1^2 - 15.9419x_2 \\
 & - 4.3946x_2^2 + 0.20116x_3 - 0.00098x_3^2 - 0.12825x_4 \\
 & - 0.00437x_4^2 + 0.1989x_1x_2 - 0.0023x_1x_3 \\
 & + 0.0638x_2x_3 - 0.00516x_1x_4 + 0.2722x_2x_4 \\
 & - 0.00017x_3x_4
 \end{aligned}$$

(7)

#### Effect of the factors on the synthesis of palm biodiesel

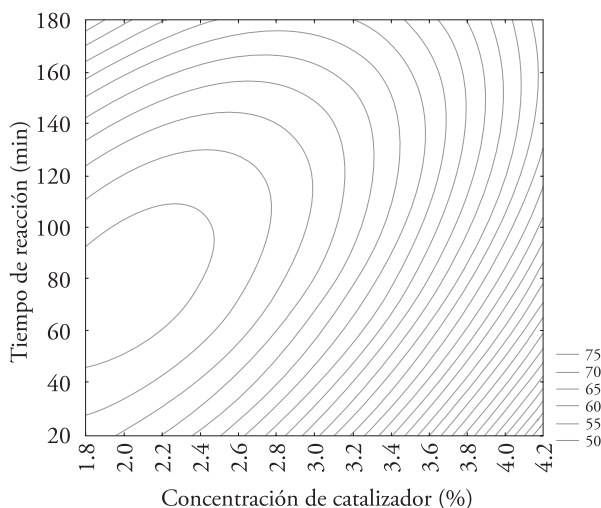
At 2 % of catalyst and increase of time favor synthesis of methyl ester and increase of biodiesel

rendimiento experimental y los datos estimados por el modelo, lo que indica que el modelo tiene buena capacidad predictiva.

$$\begin{aligned}
 Y = & 89.3755 + 0.4958x_1 - 0.0041x_1^2 - 15.9419x_2 \\
 & - 4.3946x_2^2 + 0.20116x_3 - 0.00098x_3^2 - 0.12825x_4 \\
 & - 0.00437x_4^2 + 0.1989x_1x_2 - 0.0023x_1x_3 \\
 & + 0.0638x_2x_3 - 0.00516x_1x_4 + 0.2722x_2x_4 \\
 & - 0.00017x_3x_4
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

### Efecto de los factores sobre la síntesis de biodiésel de palma

Con 2 % de catalizador e incremento del tiempo se favorecen la síntesis de metil ésteres y el incremento del rendimiento de biodiésel (Figura 1). Para concentraciones altas de NaOH disminuye el rendimiento de biodiésel, porque se favorece la saponificación de los triglicéridos y de los ácidos grasos libres. La formación de jabones de sodio con polaridad alta favorece la solubilidad de metil ésteres en el glicerol, limita la transferencia de masa entre los reactivos y disminuye el rendimiento de biodiésel. Este fenómeno también fue observado



**Figura 1. Superficie de contorno que representa del rendimiento de biodiésel en función de la concentración de catalizador y el tiempo de reacción.**

**Figure 1. Contour surface which represents biodiesel yield according to catalyst concentration and reaction time.**

yield (Figure 1). For high concentrations of NaOH the yield of biodiesel is reduced, because they favor saponification of triglycerides and free fatty acids. The formation of sodium soaps with high polarity favors the solubility of methyl esters of glycerol, limits mass transfer between the reactants and decreases the yield of biodiesel. This phenomenon was also observed in the transesterification of *Brassica carinata* oil (Vicente *et al.*, 2005).

Methanol concentration below than 60 % and reaction times greater than 120 min had a positive effect on the yield of biodiesel because under these conditions the formation of methyl esters is favored. High concentrations of methanol and longer reaction time generated opposite effect, since it favors the reversibility of the reactions and decreases the yield of biodiesel (Figure 2). This effect was also observed by Kot *et al.* (2009) in synthesis of biodiesel with refined African palm oil.

Contour surface for the concentration of catalyst and reaction time indicated that the optimum concentration of catalyst is 2 % (Figure 1), the methanol concentration 55 % and the reaction time of 135 min (Figure 2). In the laboratory extra tests were performed under optimized conditions and the average yield was 80.65 % (w/w) of biodiesel. This result is similar to palm biodiesel yield obtained (79.6 %) by Kansedo *et al.* (2009) with 4 % montmorillonite KSF, oil molar relationship: 1:10 methanol, temperature and reaction time of 150 °C and 120 min. Wan and Hammeed (2011) obtained a 76.0 % yield using calcium oxide as a catalyst, but Kok *et al.* (2009) reported 72 % palm biodiesel, synthesized in supercritical conditions: reaction temperature 360 °C, oil molar relationship: methanol 1:30 and 20 min of reaction time.

Chromatographic analysis (Table 3) of biodiesel showed that it contained 100 % of methyl esters, which confirmed that the conversion of triglycerides to methyl esters was complete and that with the reaction conditions chemical equilibrium was reached, so maximum biodiesel yield was obtained. Biodiesel acidity was 0.08 mg KOH g<sup>-1</sup>, and this value complies with what is established by the UE in the standard 14214. In the palm biodiesel there were four components with the highest concentration (Table 3): 1) ester hexadecanoate of methyl, identified at 34.003 min in proportion

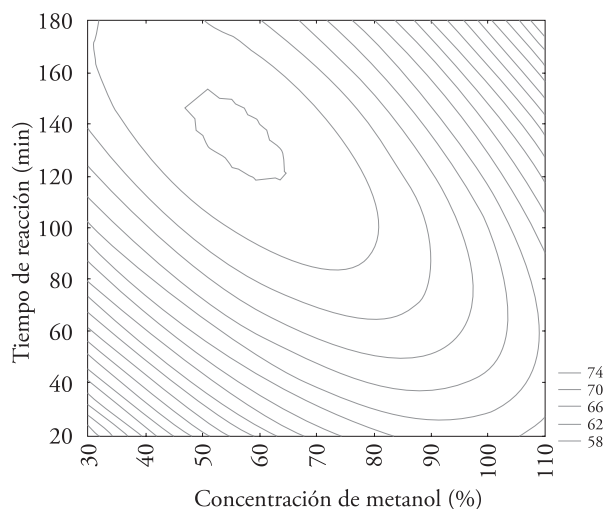


en la transesterificación de aceite de *Brassica carinata* (Vicente *et al.*, 2005).

Concentraciones de metanol menores a 60 % y tiempos de reacción mayores a 120 min tuvieron efecto positivo en el rendimiento de biodiésel porque en estas condiciones se favorece la formación de metil ésteres. Concentraciones altas de metanol y tiempos largos de reacción generaron el efecto contrario, ya que se favorece la reversibilidad de las reacciones y disminuye el rendimiento de biodiésel (Figura 2). Este efecto también fue observado por Kot *et al.* (2009) en la síntesis de biodiésel con aceite refinado de palma africana.

La superficie de contorno para la concentración del catalizador y el tiempo de reacción indicaron que la concentración óptima del catalizador es 2 % (Figura 1), la concentración de metanol 55 % y el tiempo de reacción de 135 min (Figura 2). En el laboratorio se realizaron pruebas extra en condiciones optimizadas y el rendimiento promedio fue 80.65 % (p/p) de biodiésel. Este resultado es similar al rendimiento de biodiésel de palma obtenido (79.6 %) por Kansedo *et al.* (2009) con montmorillonita KSF al 4 %, relación molar de aceite:metanol de 1:10, temperatura y tiempo de reacción de 150 °C y 120 min. Wan y Hammeed (2011) obtuvieron rendimiento de 76.0 % usando óxido de calcio como catalizador, pero Kok *et al.* (2009) reportaron 72 % de biodiésel de palma, sintetizado en condiciones supercríticas: temperatura de reacción 360 °C, razón molar de aceite:metanol de 1:30 y 20 min de tiempo de reacción.

El análisis cromatográfico (Cuadro 3) de biodiésel mostró que contenía 100 % de metil ésteres, lo que confirmó que la conversión de triglicéridos a metil ésteres fue completa y que con las condiciones de reacción se alcanzó el equilibrio químico, por lo que se obtuvo rendimiento máximo de biodiésel. La acidez del biodiésel fue 0.08 mg KOH g<sup>-1</sup>, y con este valor se cumple lo establecido en la norma EU 14214. En el biodiésel de palma hubo cuatro componentes con mayor concentración (Cuadro 3): 1) éster hexadecanoato de metilo, identificado a los 34.003 min en proporción de 39.1 %; 2) 9,12-octadecadienoato de metilo, detectado a los 37.100 min en proporción de 5.8 %; 3) éster 9-octadecenoato de metilo, identificado a los 37.397 min en proporción de 44.4 %; 4) éster octadecanoato de metilo, identificado a 37.680 min en proporción de 9.6 %.



**Figura 2. Superficie de contorno que representa el rendimiento de biodiésel en función de la concentración de metanol y tiempo de reacción.**

**Figure 2. Contour surface which represents biodiesel yield according to methanol concentration and reaction time.**

of 39.1 %, 2) 9, 12-octadecadienoate of methyl, detected at 37.100 min in proportion of 5.8 %; 3) ester 9-octadecenoate of methyl, identified at 37.397 min in proportion of 44.4 %; 4) ester octadecanoate of methyl, identified at 37.680 min in proportion of 9.6 %.

## CONCLUSIONS

The response surface methodology and the central composite rotatable design are useful to determine optimum conditions for transesterification of ACP, which maximizes the yield of biodiesel. The factors having a significant effect on the yield of biodiesel were quadratic terms of the methanol ( $x_1$ ), catalyst ( $x_2$ ) concentration and reaction time ( $x_3$ ) and interactions methanol concentration  $\times$  catalyst concentration, methanol concentration  $\times$  reaction time and catalyst concentration  $\times$  reaction time. Optimal conditions were 55 % methanol, 2 % catalyst, 135 min reaction time and 54 °C for the reaction; with which the biodiesel yield was 80.65 %.

—End of the English version—



**Cuadro 3. Composición química del biodiésel sintetizado a partir de la transesterificación de ACP.****Table 3. Chemical composition of biodiesel synthesized from transesterification of ACP.**

Componentes	Tiempo de retención (min)	Peso (%)
Dodecanoato de metilo	25.119	0.293
Tetradecanoato de metilo	29.641	1.357
Pentadecanoato de metilo	31.789	0.049
9-Hexadecenoato de metilo	33.391	0.209
Hexadecanoato de metilo	34.003	37.109
Hexadecanoato de etilo	35.123	0.032
Ciclopropanooctanoato de 2-hexilmetilo	35.321	0.037
Heptadecanoato de metilo	35.756	0.171
9,12-Octadecadienoato de metilo	37.100	5.755
9-Octadecenoato de metilo	37.397	44.378
Octadecanoato de metilo	37.680	9.592
11-Eicosenoato de metilo	40.679	0.215
Eicosanoato de metilo	41.101	0.702
Docosanoato de metilo	44.462	0.101

## CONCLUSIONES

La metodología de superficie de respuesta y el diseño compuesto central rotatorio son útiles para determinar las condiciones óptimas para la transesterificación de ACP, lo que permite maximizar el rendimiento de biodiésel. Los factores con efecto significativo en el rendimiento de biodiésel fueron los términos cuadráticos de la concentración de metanol ( $x_1$ ), de catalizador ( $x_2$ ) y del tiempo de reacción ( $x_3$ ) y las interacciones concentración de metanol  $\times$  concentración de catalizador, concentración de metanol  $\times$  tiempo de reacción y concentración de catalizador  $\times$  tiempo de reacción. Las condiciones óptimas fueron 55 % de metanol, 2 % de catalizador, 135 min tiempo de reacción y 54 °C para la reacción; con las que el rendimiento de biodiésel fue 80.65 %.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Carmen y al PROMEP proyecto PROMEP/103.5/09/4363 y a la Línea de Investigación 3 Energía Alterna y Biomateriales del Colegio de Postgraduados, por los fondos para el desarrollo de este proyecto. Al Centro de Investigaciones Químicas (CIQ), de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos por los análisis cromatográficos del biodiésel.

## LITERATURA CITADA

- Aparecida, J., and M. Tubino. 2012. A green and simple visual method for the determination of the acid-number of biodiesel. *Fuel* 95: 659-661.
- Cetin, M., F. Yüksel, and H. Kus. 2009. Emission characteristics of a converted diesel engine using ethanol as fuel. *Energ. Sust. Dev.* 13: 250-254.
- Chauhan, S. K., S. Gangopadhyay, and N. Singh. 2009. Environmental aspects of biofuels in road transportation. *Environ Chem. Lett.* 7: 289-299.
- Colucci, J. A., E. E. Borrero, and F. Alape. 2005. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82(7): 525-530.
- Darnoko, D., and M. Cheryan. 2000. Kinetics of palm oil transesterification in batch reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77(12): 1263-1267.
- Fargione, J. E., R. J. Plevin, and J. D., Hill. 2010. The ecological impact of biofuels. *Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst.* 41: 351-377.
- Gwi-Taek, J., and D. H., Park. 2009. Optimization of biodiesel production from castor oil using response surface methodology. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 156: 431-441.
- Haas, M. J., K. M. Scott, T. A. Foglia, and W. N., Marmer. 2007. The general applicability of in situ transesterification for the production of fatty acid esters from a variety of feedstocks. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 84: 963-970.
- Hosseinpour, A. R., M. H. Forouzanfar, M. Yunesian, F. Asghari, K. H. Naieni, and D. Farhood. 2005. Air pollution and hospitalization due to angina pectoris in Theran. *Environ. Res.* 99: 126-131.
- Johnston, M., and T. Holloway. 2007. A global comparison of national biodiesel production potentials. *Environ. Sci. Technol.* 41(32): 7967-7973.
- Kafuku, G., L. Keat-Teong, and M. Mbarawa. 2010. The use of sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for heterogeneous

- transesterification of *Jatropha curcas* oil. *Chem. Papers* 64(6): 734-740.
- Kansedo, J., L. Keat-Teong, and S. Bhatia. 2009. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. *Biomass and Bioenergy* 33: 271-276.
- Karmee, S. K., D. Chandna, R. Ravi, and A. Chadha. 2006. Kinetics of base-catalyzed transesterification of triglycerides from pongamia oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83(10): 873-877.
- Kot, T. T., L. Keat-Teong, and M. A. Rahman. 2009. Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology. *Biomass and Bioenergy* 33: 1096-1099.
- Martonen, T. B., and J. D., Schoeter. 2003. Risk assessment dosimetry model for inhaled particulate matter: I human subjects. *Toxicol Lett.* 138: 119-132.
- Narvaez, P. C., S. M. Rincón, and F. J. Sánchez. 2007. Kinetics of palm oil methanolysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 84: 971-977.
- Park, J. Y., D. K. Kim, Z. M. Wang, P. Lu, S. C. Park, and J. S. Lee. 2008. Production and characterization of biodiesel from Tung oil. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 148: 109-117.
- Quanlu, W. M., and H. Hong. 2009. Transportation: meeting the dual challenges of achieving energy security and reducing greenhouse gas emissions. *Front. Energy Power Eng. China* 3(2): 212-215.
- Reinhard, G. A., N. Rettenmaier, and J. Münch. 2008. Ökologische optimierungspotenziale der energetischen Nutzung von Palmöl. *Umweltwiss. Schadst. Forsch.* 20: 180-188.
- Ryan, L., F. Convery, and S. Ferreira. 2006. Stimulating the use of biofuels in the European Union: Implications for climate change policy. *Energy Policy* 34: 3184-3194.
- Schaub, G., and A. Vetter. 2008. Biofuels for automobiles. *Chem. Eng. Tech.* 31(5): 721-729.
- Silvestrini, A., S. Monni, M. Pregernig, A. Barbato A., J. F. Dallemand, E. Croci, and F. Raes. 2010. The role of cities in achieving the EU targets on biofuels for transportation: The cases of Berlin, London, Milan and Helsinki. *Transportation Research Part A* 44: 403-417.
- Snáre, M., P. Maki A., I. L. Simakova, J. Myllyoja, and D. Y. Murzin. 2009. Overview of catalytic methods for production of next generation biodiesel from natural oils and fats. *Russ. J. Chem. B* 3(7): 1035-1043.
- Umer, R., A. Farooq, M. A. Tariq, A., Muhammad, and A. Mushtaq. 2009. Optimization of alkaline transesterification of rice bran oil for biodiesel production using response surface methodology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84: 1364-1370.
- Varfolomeev, S. D., I. I. Moiseev, and B. F. Myasoedov. 2009. Energy carriers from renewable sources: Chemical aspects. *Herald of the Russ. Academy Sci.* 79(4): 334-344.
- Velázquez, J. R., y A. Gómez. 2010. Palma Africana en Tabasco: Resultados de Investigación. Colección José N. Roviroso, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Villahermosa, Tabasco, México.
- Vicente, G., Martínez M., and J. Aracil. 2005. Optimization of *Brassica carinata* oil methanolysis for biodiesel production. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82(12): 899-904.
- Wan Z., and B. H., Hameed. 2011. Transesterification of palm oil to methyl ester on activated carbon supported calcium oxide catalyst. *Bioresour. Technol.* 102: 2659-2664.