

En español

## Evaluación del efecto de la temperatura en la producción de biodiesel con aceite de higuera

Carlos Alberto Guerrero Fajardo<sup>1</sup>, Iván David Osorio León<sup>2</sup> y Fabio Emiro Sierra Vargas<sup>5</sup>.

### RESUMEN

Los conflictos entre los biocombustibles y el uso de alimentos como materias primas han abierto la posibilidad de investigar el uso de materias primas no comestibles para su producción. Este trabajo busca estudiar el efecto que tiene la temperatura sobre la conversión en la producción de biodiesel usando aceite de higuera. La transesterificación del aceite con metanol se realiza vía catálisis básica (0,5 % de NaOH) en un tiempo de 1 hora, usando una relación molar 6:1 de alcohol/aceite, bajo presión atmosférica, y dejando como variable libre la temperatura, a la cual se le asignaron los valores de 20, 30, 40 y 50 °C, llevando a cabo una réplica para cada valor. Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía de gases (CG-FID) para cuantificar la presencia de FAME (metil ésteres de ácidos grasos). Los resultados presentaron dispersiones diferentes dependiendo de la temperatura, encontrando la menor dispersión con el biodiesel obtenido a 50 °C. El análisis por cromatografía de gases demuestra que el contenido de FAME de mayor proporción se alcanza en las muestras de 50 °C, temperatura a la cual fue mayor la conversión del ácido ricinoleico (el de mayor presencia en el aceite de Higuera). La cromatografía también revela que el tiempo de reacción es el adecuado, a las condiciones de proceso establecidas, para lograr una conversión del 94,26% basada en el ácido ricinoleico.

**Palabras clave:** aceite de higuera, biodiesel, transesterificación, catálisis básica.

Recibido: mayo 27 de 2009

Aceptado: junio 20 de 2010

### Introducción

La sustitución parcial del petrodiesel, o diesel derivado del petróleo, por fuentes de energía renovables, es una tendencia que se viene afianzando a nivel mundial, ya que esta sustitución trae consigo efectos ambientales favorables, entre los que se cuentan la reducción de sustancias contaminantes en las ciudades y la disminución de gases de efecto invernadero (Corporación para el Desarrollo Industrial de la Biotecnología y Producción Limpia, Corpodib, 2003).

De las alternativas que mayor desarrollo y atención han recibido se encuentran los biocombustibles, entre los cuales figura el

In English

## Evaluating the effect of temperature on biodiesel production from castor oil

Carlos Alberto Guerrero Fajardo<sup>4</sup>, Iván David Osorio León<sup>5</sup> and Fabio Emiro Sierra Vargas<sup>6</sup>.

### ABSTRACT

Problems arising between biofuels and food as raw materials have led to investigating the use of inedible raw materials for their production. This work was aimed at studying the effect of temperature on converting castor oil in biodiesel production. Oil transesterification with methanol was carried out using an alkaline catalyst (0.5% NaOH - water solution) for 1 hour using a 6:1 alcohol/oil molar ratio, at atmospheric pressure and taking temperature as a free variable. The temperature was evaluated at 68°F, 86°F, 104°F and 122°F. The reaction products were analysed by gas chromatography (CG-FID) for quantifying the fatty acid methyl esters (FAME) present. The results showed different dispersion depending on temperature, finding that 122°F resulted in less dispersion than the others. CG-FID analysis showed that most FAME content was reached at 122°F, such temperature giving the highest ricinoleic acid conversion rate. Gas chromatography also revealed that reaction time was adequate, in process conditions, for obtaining ricinoleic acid-based 94.26% conversion.

**Keywords:** castor oil, biodiesel, transesterification, alkaline catalysis.

Received: may 27th 2009

Accepted: jun 20th 2010

### Introduction

The partial substitution of petrodiesel, or petroleum-derived diesel, for renewable energy sources is a worldwide trend and such replacement entails positive environmental effects including the reduction of pollutants in cities and reducing greenhouse gases (CORPODIB, 2003)

Biofuels are amongst the alternatives that further development and attention have brought, including biodiesel as a very promising

<sup>1</sup> Químico. Ingeniero Mecánico. M.Sc., en Ingeniería Ambiental. Ph.D. Sc., en Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. caguerrero@unal.edu.co

<sup>2</sup> Estudiante Ingeniería Química, Facultad de ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. idosoriole@unal.edu.co

<sup>3</sup> Ingeniero Mecánico. Ph.D. Sc., en Ingeniería - Energías renovables, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. fesierav@unal.edu.co

<sup>4</sup> Chemical. Mechanical Engineer. M.Sc., in Environmental Engineering. Ph.D. Sc., in Chemical Engineering, School of Science, Universidad Nacional de Colombia. caguerrero@unal.edu.co

<sup>5</sup> Student Chemical Engineering, School of engineering, Universidad Nacional de Colombia. idosoriole@unal.edu.co

<sup>6</sup> Mechanical Engineer. Ph.D. Sc., in Engineering - Renewable Energy, School of engineering, Universidad Nacional de Colombia. fesierav@unal.edu.co

## En español

biodiesel como una solución bastante prometedora para obtener combustibles líquidos (Conceicao, 2005). El biodiesel ofrece beneficios como combustible, entre los cuales se destacan: funcionar en cualquier motor diesel convencional sin necesidad de modificaciones, poderse usar puro o en mezclas con el diesel, no contiene azufre, reduce las emisiones de CO, no presenta emisiones netas de CO<sub>2</sub> y puede llegar a mejorar la vida útil de los motores (Corpodib, 2007; Guerrero Rodríguez, 2003).

Sin embargo, uno de los principales problemas sociales en los que se ha visto involucrado el biodiesel ha sido la amenaza de la seguridad alimentaria, pues algunas de las materias primas usadas en el proceso son también una parte importante del mercado alimenticio (Guerrero Rodríguez, 2003; Demirbas, 2008).

Como respuesta a esta problemática ha venido cobrando una mayor importancia el uso de materias primas no comestibles para la producción de biocombustibles, y en nuestro caso específico, de biodiesel (Guerrero Rodríguez, 2003). Es así como, la semilla de la higuera ha surgido como una solución bastante atractiva, conteniendo aproximadamente el 40% de su peso en aceite de ricino, caracterizado por tener cerca de un 90% en peso de ácido ricinoleico, lo que hace de este aceite el de mayor proporción de ácidos grasos de todos los aceites vegetales (Conceicao, 2005).

La transesterificación de los ácidos grasos contenidos en el aceite de higuera es un proceso químico mediante el cual se logra reducir la viscosidad del aceite por medio de la formación de metil ésteres de ácidos grasos (para el caso donde los ácidos grasos reaccionan con metanol), y se obtiene un fluido de mejores propiedades para su uso como combustible dentro de motores (Demirbas, 2002), especialmente por la reducción de la viscosidad, que pasa de 239,39 a 13,75 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, según Conceicao (2005). Dentro de las variables que deben controlarse en la reacción de transesterificación de ácidos grasos se ha encontrado que el contenido de agua del aceite, así como el de ácidos grasos libres, tiene repercusiones en la formación de jabones y en consumo del catalizador, reduciendo la efectividad de este último (Isayama, 2003; Demirbas, 2007). Algunas otras variables tratadas en la literatura y con influencia en el desarrollo de la transesterificación de ácidos grasos libres, son el tipo de catalizador (Demirbas, 2007; Demirbas, 2005), tipo de alcohol (Demirbas, 2008) y la relación molar alcohol/aceite (Guerrero Rodríguez, 2003).

Como sucede con todo proceso que tenga impacto sobre la economía y la sociedad, es bastante importante encontrar la manera de optimizarlo para que su implementación sea viable económicamente.

Este trabajo contiene la descripción del procedimiento experimental realizado para transformar el aceite de higuera en biodiesel a las diferentes temperaturas establecidas. Con esta intención, las variables de reacción diferentes a la temperatura se establecen con base en trabajos previos, y la temperatura se fija en cuatro valores diferentes. Dicho procedimiento permite identificar el efecto de esta variable en el desempeño de la reacción. Posteriormente, con base en los análisis cromatográficos de los productos de reacción, se identifica la temperatura que permite obtener una mayor producción de biodiesel. Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo y los agradecimientos respectivos.

## In English

solution for liquid fuels (Conceicao, 2005). Biodiesel fuel involves has benefits, such as working in any conventional diesel engine without modification, can be used pure or mixed with diesel, contains no sulphur, reduces CO emissions and has no net CO<sub>2</sub> emissions but may improve engine life (CORPODIB, 2007; Guerrero Rodríguez, 2003).

However, one of the major social problems involving biodiesel has been food security threat, as some of the raw materials used in the process are also an important part of the food market (Guerrero Rodríguez, 2003; Demirbas, 2008).

Using non-food raw materials for biofuel production has been gaining greater importance in response to this problem, specifically biodiesel (Guerrero Rodríguez, 2003). Castor plant seeds have thus emerged as a very attractive solution as they contain about 40% weight (wt) in castor oil which is characterised by containing about 90% wt ricinoleic acid, thereby making this oil the one having the highest proportion of fatty acids of all vegetable oils (Conceicao, 2005).

Transesterification of fatty acids contained in castor oil is a chemical process reducing the viscosity of the oil through the formation of methyl esters from fatty acids (as fatty acids react with methanol) and better flow properties for use as fuel in engines (Demirbas, 2002), especially by reducing viscosity from 239.39 to 13.75 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, according to Conceicao (2005). Among the variables to be controlled during fatty acids' transesterification reaction it has been found that the water content of oil and free fatty acids have an impact on the formation of soaps and catalyst consumption, thereby reducing its effectiveness (Isayama, 2003, Demirbas, 2007). Some other variables discussed in the literature which influence the development of free fatty acid transesterification are the type of catalyst (Demirbas, 2007, Demirbas, 2005), alcohol (Demirbas, 2008) and molar ratio of oil to alcohol (Guerrero Rodríguez, 2003).

As with any process having an impact on the economy and society it is very important to find ways of optimising it so that its implementation can become economically feasible.

This work contains a description of the experimental procedure carried out to transform castor oil into biodiesel at different temperatures. Reaction conditions different to temperature were thus based on previous work and temperature was changed to four different values. This procedure led to identifying the effect of this variable on reaction performance. The temperature allowing the greatest biodiesel production was then identified based on chromatographic analysis of reaction products.

En español

In English

## Trabajo experimental

El trabajo experimental se efectuó en los laboratorios de Biomasa y Energía del departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia, en Bogotá.

Como materias primas para el estudio se toma aceite de higuera (densidad: 0,957 g/ml), metanol (0,7918 g/ml) al 99,5%, y como catalizador se emplea un 0,5% en peso de NaOH grado comercial. De acuerdo con (Martínez Ávila, 2007), se ha encontrado que la relación molar alcohol/aceite de mejor rendimiento en la reacción, es 6:1. La composición, así como otras propiedades de interés acerca del aceite empleado, se presentan a continuación:

Tabla 1. Composición promedio del aceite de higuera (Conceicao, 2005).

Ácido Graso	% p/p
Ricinoleico	90.2
Linoleico	4.4
Oleico	2.8
Estearico	0.9
Palmitico	0.7
Dihidroxiesteárico	0.5
Araquídico	0.3
Linolenico	0.2

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del aceite de higuera (Conceicao, 2005).

Propiedad	Valor
$\mu$ (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	239,39
% Azufre	0
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,9573
Color ASTM	Amarillo
Flash point (°C)	310

La reacción de transesterificación se realiza en un reactor *batch* de 500 ml fabricado en vidrio, equipado con un condensador vertical a reflujo refrigerado con agua, y con una chaqueta de vidrio por la cual se condujo agua proveniente de un termostato, el cual permite controlar la temperatura dentro del reactor (Figura 1).

Mediante un conducto al ambiente ubicado en la parte superior del condensador a reflujo se garantiza que la presión dentro del sistema sea la barométrica de Bogotá (560 mm Hg). Con el fin de proporcionar agitación y garantizar la mezcla requerida para iniciar la reacción, también se dispone de una plancha calefactora con agitador magnético, sobre la que reposa el reactor descrito.

Previendo inconvenientes indeseados en el transcurso de la reacción, y como medida de seguridad, se procura que la mezcla reaccionante no ocupe todo el volumen del reactor, por lo que se usan cantidades tales que ocupen aproximadamente un 40% (200 ml) del volumen disponible; tales cantidades fueron:

$$V_{\text{metanol}} = 40 \text{ ml}$$

$$V_{\text{aceite}} = 160 \text{ ml}$$

Para determinar el efecto de la temperatura la reacción se desarrolla por un tiempo de una hora a cuatro temperaturas: 20, 30, 40 y 50 °C, haciendo además una réplica de cada valor de temperatura. Al cabo de la hora la reacción se neutraliza con 1 ml de HCl (37% w/w), cantidad requerida para detener la reacción. Dicha cantidad se determina teniendo en cuenta la cantidad de NaOH

## Experimental work

The experimental work was carried out in the Chemistry Department's Biomass and Energy laboratories at the Universidad Nacional de Colombia in Bogotá.

Castor oil (density: 0.957 g/ml) and 99.5% methanol (0.7918 g/ml) were taken as raw materials for the study and 0.5% commercial grade NaOH by weight was used as catalyst. According to Martínez Avila (2007), it has been found that 6:1 is the alcohol/oil molar ratio most improving reaction performance. The oil's composition and other properties of interest are presented below.

Table 1. Average composition of castor oil (Conceicao, 2005)

Fatty acid	% wt
Ricinoleic	90.2
Linoleic	4.4
Oleic	2.8
Stearic	0.9
Palmitic	0.7
Dihydroxystearic	0.5
Arachidic	0.3
Linolenic	0.2

Table 2. Physicochemical properties of castor oil (Conceicao, 2005)

Property	Value
$\mu$ (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	239,39
% Sulphur	0
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,9573
ASTM colour	Yellow
Flash point (°F)	590

The transesterification reaction was performed in a 500 ml glass batch reactor equipped with a water-cooled vertical reflux condenser and a glass jacket which let water flow from a thermostat, thereby controlling the temperature inside the reactor (see Figure 1).

A conduit to the environment located at the top of the reflux condenser ensured that the pressure within the system was the same as Bogotá's barometric pressure (560 mmHg). It also had a heating plate (on which the already-described reactor rested) with magnetic stirrer to provide agitation and ensure the required mixture for initiating the reaction.

The reaction mixture was not intended to occupy the reactor's entire volume, anticipating unwanted difficulties in the course of the reaction and as a security measure; certain amounts for occupying approximately 40% (200 ml) of the available volume were thus used:

$$V_{\text{methanol}} = 40 \text{ ml}$$

$$V_{\text{oil}} = 160 \text{ ml}$$

The reaction was carried out for one hour at four different temperatures to determine the effect of temperature, namely at 68°F, 86°F, 104°F and 122°F. A replica was also made for each temperature. After an hour, the reaction was neutralised with 1 ml HCl (37% wt/wt), this being the quantity needed to stop the reaction. This amount was determined by taking into account the amount of NaOH which acted as a catalyst and which would

## En español

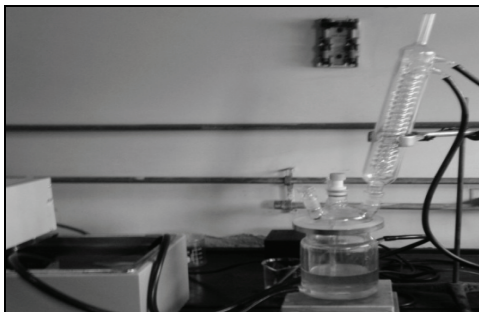
que actúa como catalizador y la que va a neutralizar los ácidos grasos libres, determinados por medio del valor ácido (medición determinada según la norma ASTM D1980-87) (American Society for Testing and Materials, 1998).

Tabla 3. Relación de ensayos realizados. Condiciones de trabajo: 1 h de reacción, catalizador al 0,5% en peso, relación molar alcohol/aceite 6:1 y presión atmosférica.

Ensayo	Temperatura (°C)
1	20
2	20
3	30
4	30
5	40
6	40
7	50
8	50

Los productos que se obtienen en la reacción se llevan a un embudo de decantación y se dejan allí por un tiempo aproximado de 12 horas, al cabo del cual se observa la separación de dos fases, donde la fase de mayor proporción (la liviana), es la fase biodiesel, y la otra es glicerina (fase pesada).

Figura 1. Reactor encaquetado con condensador a reflujo. Al lado izquierdo se encuentra el termostato.



La glicerina presente en el embudo se separa de la fase biodiesel, y esta última se somete a un proceso de lavado (consistente en una extracción líquido-líquido), en la que el agente de lavado es una solución acuosa de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  al 10% w/w y 20 °C, la cual se aplica en una proporción volumétrica 2:1 con relación al biodiesel. Éste se somete a 3 lavados con agitación suave por 5 minutos, según los trabajos de Martínez Ávila (2007).

El biodiesel lavado se caracteriza por medio de la medición de constantes físicas tales como densidad e índice de refracción (tabla 4).

Finalmente, se hace una caracterización por medio de cromatografía de gases (GC-FID) con el objeto de identificar el grado de conversión de la reacción como una función de la presencia de FAME en tales productos (Guerrero, 2009).

## Resultados

Los resultados obtenidos para cada ensayo se muestran en la tabla 5, la cual presenta el contenido porcentual de FAME de cada ácido en las diferentes muestras de biodiesel.

## In English

neutralise free fatty acids, determined by means of acid value measured according to American Society for Testing and Materials (ASTM D1980-87, 1998).

Table 3. List of tests performed. Working conditions: 1 h reaction, 0.5% wt catalyst, 6:1 alcohol to oil molar ratio and atmospheric pressure.

Test	Temperature (°F)
1	68
2	68
3	86
4	86
5	104
6	104
7	122
8	122

The products obtained in the reaction were led to a decantation funnel and left there for a period of about 12 hours, after which there was separation into two phases where the higher percentage phase (light phase) was the biodiesel phase and the other was glycerine (heavy phase).

Figure 1. Jacketed reactor with reflux condenser. The thermostat is on the left hand side



The glycerine present in the funnel was separated from the biodiesel phase and the latter was washed (consisting of liquid-liquid) with 10% wt/wt  $\text{CH}_3\text{COOH}$  aqueous solution as washing agent at 68°F, applied in a 2:1 volumetric ratio regarding biodiesel. This was subjected to three washes with gentle stirring for 5 minutes, according to Martínez Ávila (2007).

After washing, the biodiesel was characterised by measuring physical constants such as density and refractive index (Table 4).

Gas chromatography (GC-FID) characterisation was used for identifying the degree of reaction conversion as a function of FAME presence in such products (Guerrero, 2009).

## Results

Table 5 shows the results obtained for each test, representing the percentage content of FAME for each acid in the biodiesel samples.

En español

In English

Tabla 4. Constantes físicas para muestras pares.

Table 4. FAME percentage from each acid in the samples analysed by CG-FID

Muestra	% FAME's							
	Palmitico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolenico	Araquidico	Ricinoico	Dihidroxiestearico
Sample	Palmitic	Stearic	Oleic	Linoleic	Linolenic	Arachidic	Ricinoic	Dihydroxystearic
1 (20 °C)	1.8304	1.1757	5.2475	6.0563	0.7696	0.4615	83.7654	0.6936
2 (20 °C)	1.5053	0.9673	4.8158	5.6064	0.6030	0.4269	85.3516	0.7236
3 (30 °C)	1.6367	1.0441	5.1925	6.0572	0.7269	0.4506	84.1471	0.7448
4 (30 °C)	1.5633	0.9915	4.9616	5.7887	0.6961	0.4357	84.9064	0.6567
5 (40 °C)	1.7987	1.1088	5.1853	6.0432	0.7803	0.4926	83.8799	0.7112
6 (40 °C)	1.6100	1.0109	5.0583	5.9044	0.6435	0.4724	84.5274	0.7731
7 (50 °C)	1.5504	0.9722	4.8669	5.6934	0.6297	0.4925	85.0200	0.7750
8 (50 °C)	1.5401	0.9778	4.8468	5.6835	0.6439	0.5261	85.0407	0.7411

Adicionalmente, se ofrece el cromatograma del aceite de higuera en su estado inicial, apreciándose que al inicio de la reacción el contenido de metil ésteres es prácticamente nulo en el reactor (Figura 2). Además, se exponen los cromatogramas de dos muestras de biodiesel obtenidas a 30 y 50 °C (Figuras 3 y 4, respectivamente), donde se puede ver la conversión de los ácidos grasos en metil ésteres por medio de los picos de cromatografía.

A chromatogram of castor oil in its initial state is presented which allows observing that methyl ester content was practically zero inside the reactor at the beginning of the reaction (Figure 2). The chromatograms for two biodiesel samples obtained at 86 and 122°F are also presented (Figures 3 and 4 respectively) showing the chromatography peaks for converting fatty acids to methyl esters.

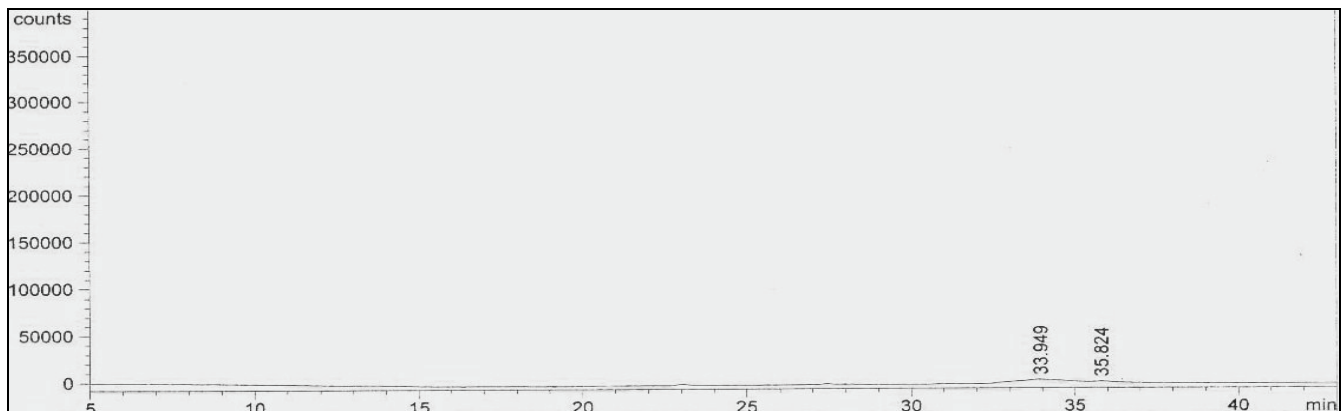


Figura 2. Contenido de FAME de aceite de higuera antes de la reacción (materia prima)

Figure 2. FAME content in Castor oil before reaction (raw material)

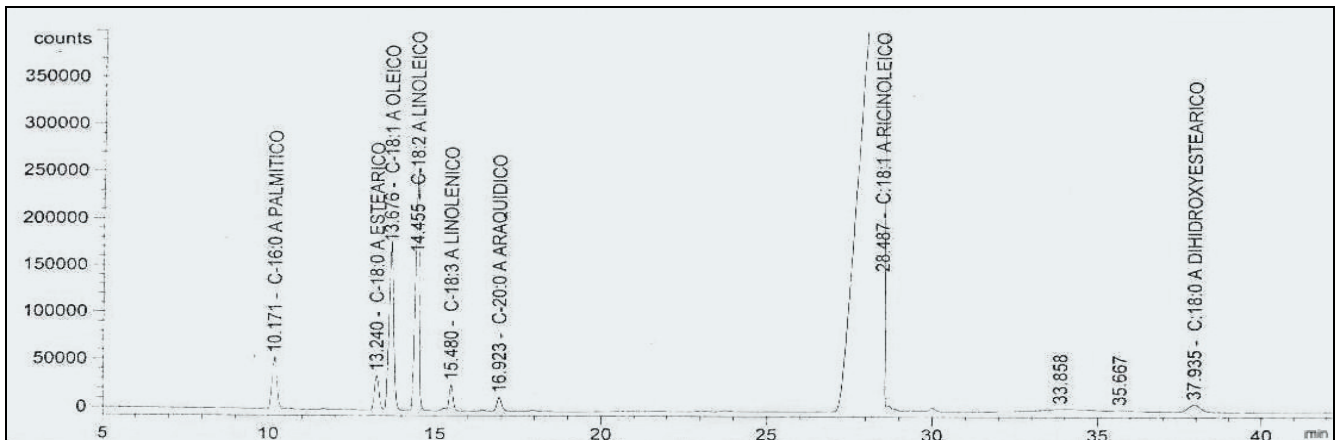


Figura 3. Contenido de FAME en biodiesel producido a 30 °C.

Figure 3. FAME content in biodiesel produced at 86°F

En español

In English

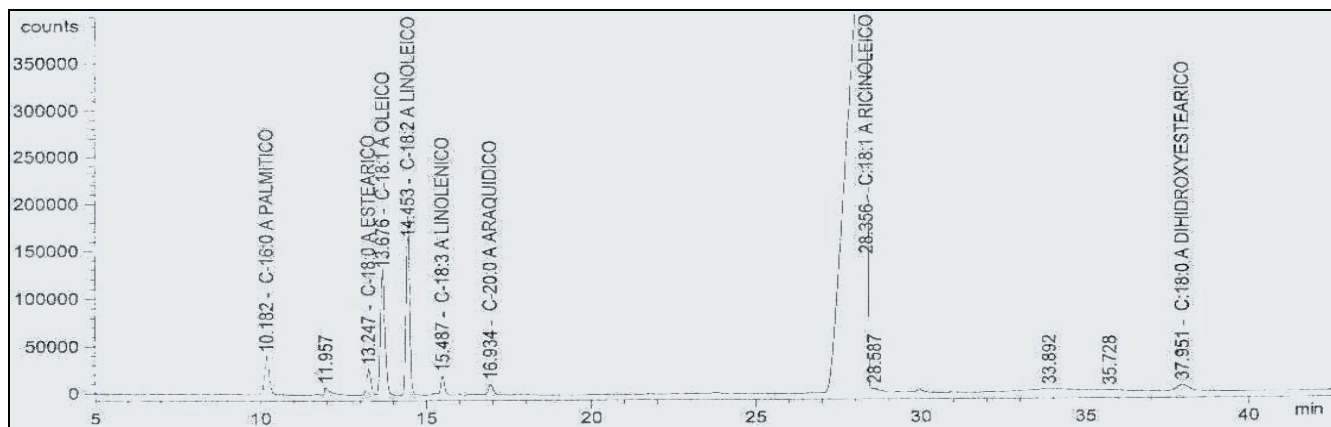


Figura 4. Contenido de FAME en biodiesel producido a 50 °C.

## Análisis y discusión

Como primera observación de los resultados obtenidos, debe destacarse el mayor porcentaje del éster metílico del ácido ricinoleico (84,58% en promedio) en todas las muestras analizadas; en segundo lugar, el FAME del ácido linoleico (5,85% en promedio); y en tercer lugar, el FAME del ácido oleico (5,02% en promedio). De otra parte, no se observa una diferencia significativa en la producción de los FAME con la temperatura, por tal razón se evalúa la diferencia entre la dispersión de los resultados de una temperatura a otra, con el propósito de mejorar la correlación y establecer con precisión el efecto de la temperatura sobre la producción de los FAME. El resultado de este tratamiento de datos se muestra en las figuras 5 a 12, obteniendo a las temperaturas de 20 y 40 °C las mayores dispersiones, y a las restantes (30 y 50 °C) la menor dispersión entre resultados. Es importante hacer mención sobre este comportamiento de los datos, pues la dispersión es un sinónimo de la confiabilidad de los resultados, siendo más precisa la determinación en cuanto menor sea la dispersión de los valores. De acuerdo con lo anterior, se aprecia que los resultados correspondientes a los ensayos a 30 y 50 °C son los que proporcionan una mayor precisión y por tanto confiabilidad, siendo esta última temperatura la que presentó la menor dispersión entre ensayos. Sin embargo, con el ánimo de poder comparar los diferentes ensayos y observar las tendencias en su comportamiento, las parejas de valores obtenidos para cada temperatura se promediaron.

El análisis de estas gráficas deja en evidencia varios aspectos interesantes. En primer lugar, se aprecia que el mayor contenido de FAME de cada ácido fue diferente para cada una de las temperaturas trabajadas. Por ejemplo, para los ácidos palmítico, oleico, linoleico y linolénico (que se denominan grupo 1), la mayor presencia de FAME se presenta en las muestras trabajadas a 40 °C; no obstante, para ácidos como el araquídico, el ricinoleico y el dihidroxiesteárico (que se denominan grupo 2), el mayor contenido de FAME se alcanzó con las muestras a 50 °C. Esta observación sugiere dos posibles opciones térmicas<sup>7</sup> para llevar a cabo la reacción: trabajar a 40 °C, favoreciendo la transesterificación de los ácidos del grupo 1, o hacerlo a 50 °C,

<sup>7</sup> Una tercera opción es la de trabajar a 20 °C, temperatura a la cual es máximo el contenido de estearato de metilo; sin embargo, se deja de lado, pues esta temperatura beneficia únicamente al ácido esteárico, que se encuentra en baja proporción en el aceite de higuera.

Figure 4. FAME content in biodiesel produced at 122°F

## Analysis and Discussion

The high percentage of ricinoleic acid methyl ester (84.58% on average) in all samples analysed here is worth noting as is the FAME for linoleic acid (5.85% on average) and FAME for oleic acid (5.02% on average). No significant difference in FAME production with temperature was seen. An assessment was thus made on the difference between the dispersion of results from one temperature to another to improve correlation and establish more precisely the effect of temperature on FAME production. Figures 5 to 12 show that the highest temperature dispersions were obtained at 68°F and 104°F and the remaining temperatures (86°F and 122°F) had the lowest dispersion. It is worth mentioning this data pattern since dispersion is a synonym for the reliability of results, determination precision being better as the dispersion of the results becomes lower. According to the above, it can be seen that the results for tests at 86°F and 122°F were those providing greater accuracy and therefore reliability, the latter temperature having the least dispersion between tests. However, pairs of values were averaged for each temperature to make comparisons between tests and observe trends in behaviour.

Analysing these graphs revealed several interesting points. It was seen that the highest FAME content for each acid was different for each temperature used. For example, there was increased FAME presence in samples subjected to 104°F for palmitic, oleic, linoleic and linolenic acids (named group 1); however, highest FAME content was achieved in samples at 122°F for arachidic, ricinoleic and dihydroxysteáric acid (group 2). This observation suggested two possible options for a thermal reaction to be carried out,<sup>8</sup> namely working at 104°F favoured fatty acid transesterification in group 1 or working at 122°F favoured the formation of methyl esters in acids from group 2.

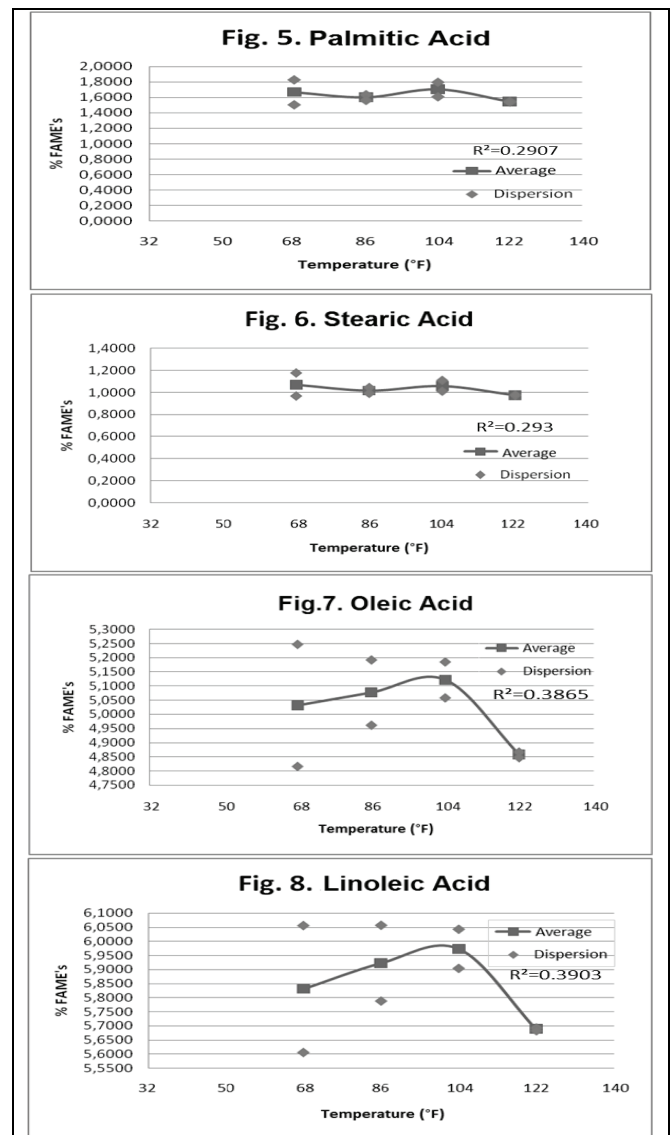
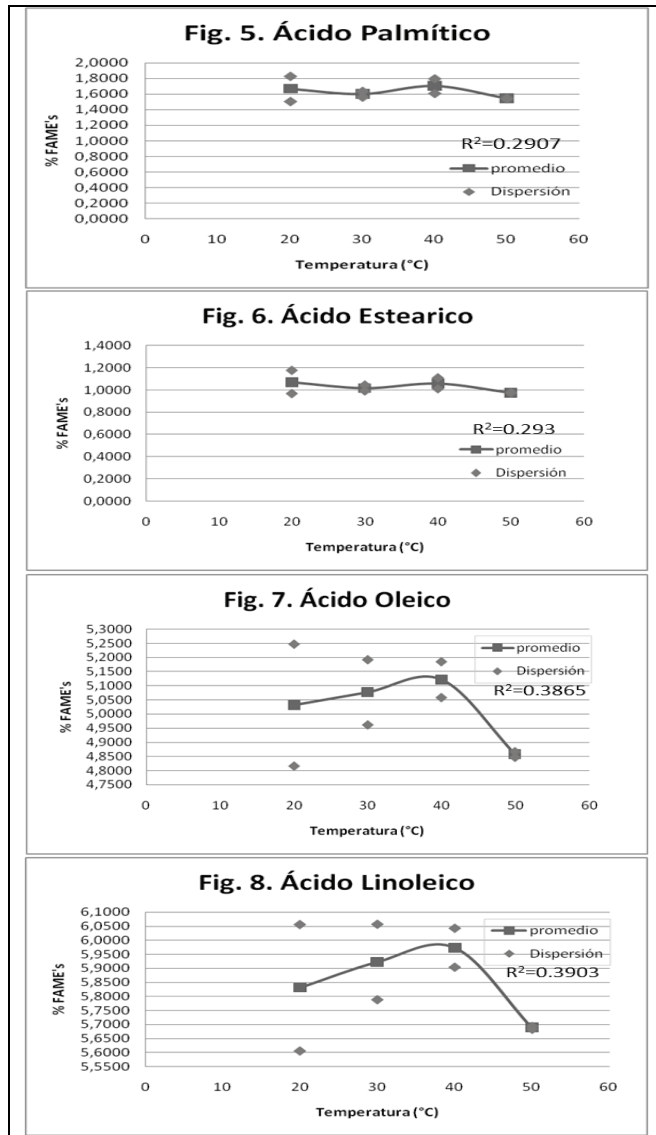
<sup>8</sup> A third option was to work at 68°F, this being the temperature at which the maximum content of methyl stearate was produced. However, this was not taken into account since this temperature only benefitted stearic acid (low percentage in castor oil).

En español

In English

favoreciendo la formación de metil ésteres de los ácidos del grupo 2. Esta disyuntiva puede ser resuelta al sopesar la presencia de los ácidos de los grupos 1 y 2 en el aceite de higuierilla, pues el grupo 2 al incluir al ácido de mayor importancia<sup>9</sup> toma más peso dentro de la reacción y debe ser éste el que se favorezca; una ganancia en la conversión de los ácidos de este grupo (fundamentalmente del ricinoleico) significa una ganancia a nivel global para la reacción de mayor importancia que si fuera para el grupo 1.

This dilemma was solved by comparing the presence of group 1 and 2 acids in castor oil, as group 2 included the most important acid<sup>10</sup> having most weight in the reaction and this group should have been favoured. A gain in conversion of the acids from this group (primarily ricinoleic) meant an overall gain for the reaction having greatest importance than if it had been for group 1.



Figuras 5 a 12. Dispersiones de FAME de cada ácido para las diferentes temperaturas trabajadas. Las líneas continuas corresponden a los valores promedio de cada temperatura. El valor del  $R^2$  corresponde a una curva de tendencia que, en todos los casos, corresponde a un polinomio de grado 3, el cual demostró el mejor ajuste

Figures 5 - 12. FAME dispersion for each acid for the different temperatures used. The continuous lines represent average value at each temperature. The value was a tendency curve, in all cases being the grade 3 polynomial which showed the best adjustment.

La información de la tabla 1 permite entonces realizar una ponderación que indique cuál grupo de ácidos grasos tiene más peso dentro del aceite de higuierilla y de esta manera definir cuál temperatura es la más adecuada para la reacción.

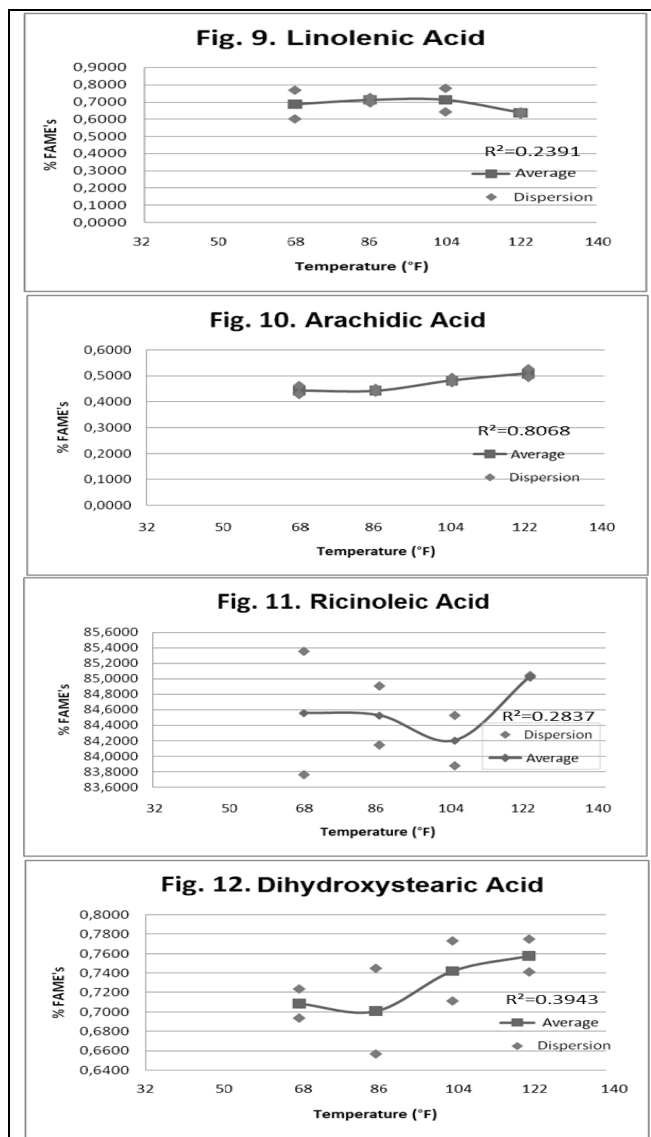
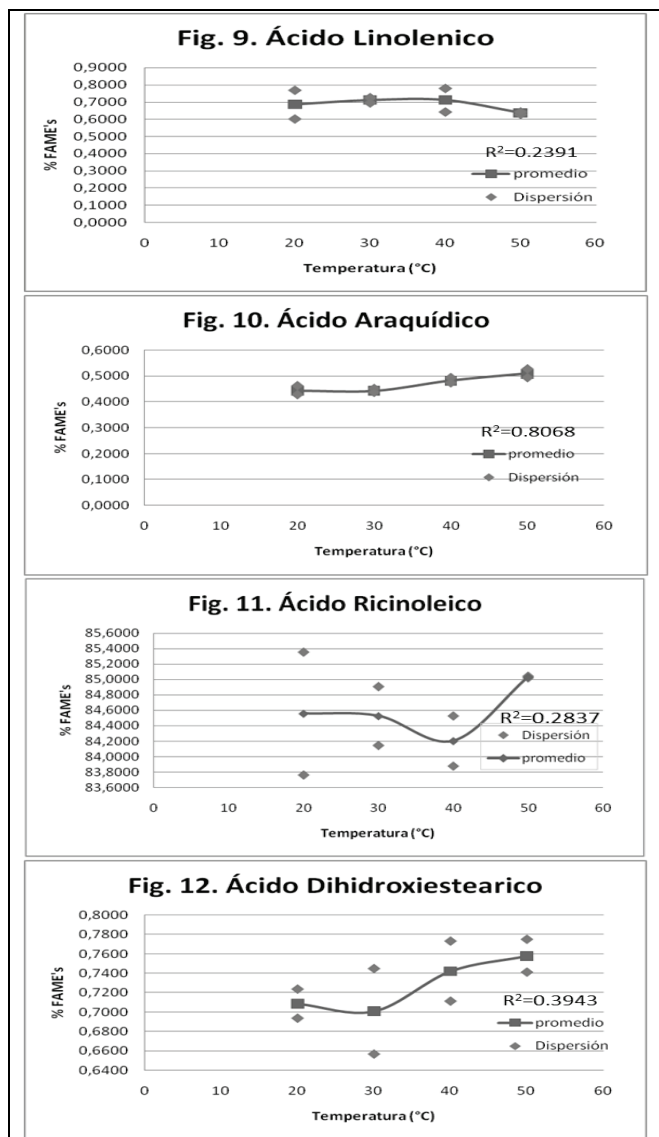
The information in Table 1 allowed weighting to indicate which group of fatty acids had most weight in castor oil and so define what the most suitable reaction temperature should have been.

<sup>9</sup> Se ha considerado que el ácido ricinoleico es el más importante, ya que es el principal componente del aceite de higuierilla según la tabla 1.

<sup>10</sup> It was considered that ricinoleic acid was the most important acid since it was the main component of castor oil, according to Table 1.

En español

In English



Figuras 5 a 12. Dispersiones de FAME de cada ácido para las diferentes temperaturas trabajadas. Las líneas continuas corresponden a los valores promedio de cada temperatura. El valor del  $R^2$  corresponde a una curva de tendencia que, en todos los casos, corresponde a un polinomio de grado 3, el cual demostró el mejor ajuste

Figures 5 - 12. FAME dispersion for each acid for the different temperatures used. The continuous lines represent average value at each temperature. The  $R^2$  value was a tendency curve, in all cases being the grade 3 polynomial which showed the best adjustment.

Sumando las composiciones en peso de los ácidos pertenecientes al grupo 1 se encuentra como resultado que estos ácidos representan el 8,1% del aceite, mientras que en el grupo 2 equivalen al 91,0%, lo cual establece que la temperatura de reacción que afecta más positivamente la conversión es la de 50 °C.

Adding the compositions by weight of acids belonging to group 1 found that these acids represented 8.1% of the oil while group 2 accounted for 91.0 %, showing that the reaction temperature most positively affecting conversion was 122°F.

Finalmente, cabe resaltar el buen grado de avance que presentó la reacción para todas las temperaturas, pero especialmente para 50 °C, temperatura a la que reaccionó la mayor cantidad de ácido ricinoleico (el de mayor presencia en el aceite de higuera) para su transformación en ricinoleato de metilo. Lo anterior se afirma al observar en la tabla 4 el porcentaje de FAME que se forma de este ácido. Se constata que para las diferentes temperaturas el porcentaje de FAME de cada uno de los ácidos está cerca de la composición correspondiente en la

The good level of progress presented by the reaction for all temperatures should be noted, especially for 122°F, this being the temperature at which ricinoleic acid most reacted (the acid having increased presence in castor oil) to become transformed into methyl ricinoleate (Table 4, showing FAME content formed from this acid). It should be noted that the percentage of FAME for each acid was close to the corresponding compo-



En español

In English

tabla 1, significando que prácticamente la totalidad de los ácidos están reaccionando con el metanol para producir biodiesel, y también, que el tiempo de reacción de 1 hora es suficiente para llevar a cabo la reacción bajo las condiciones manejadas. Por ejemplo, para el ácido ricinoleico, en el primer ensayo a 50 °C se deriva de la tabla 4 que el porcentaje de FAME es del 85,02%, y de acuerdo con la tabla 1, su porcentaje en el aceite es del 90,2%. Según lo anterior, a las condiciones de reacción establecidas y a 50 °C, reaccionó el 94,26% del ácido ricinoleico, siendo un porcentaje que demuestra un aceptable grado de avance de la reacción.

Tabla 5. Composición en el aceite de higuera y temperatura óptima para cada ácido.

Ácido graso	T ópt. (°C)	% p/p
Palmitico	40	0,7
Esteárico	20	0,9
Oleico	40	2,8
Linoleico	40	4,4
Linolénico	40	0,2
Araquídico	50	0,3
Ricinoleico	50	90,2
Dihidroxiesteárico	50	0,5

## Conclusiones

Del trabajo realizado se puede deducir, en primer lugar, que los datos obtenidos para los diferentes ensayos presentaron diferentes grados de dispersión, siendo los ensayos más precisos los llevados a cabo a la temperatura de 50 °C (menor dispersión), seguidos por los de 30 °C.

En segundo lugar, se concluye que la temperatura más conveniente para efectuar la reacción de transesterificación en las condiciones establecidas de reacción es la de 50 °C, pues a estos grados se encontró la máxima conversión en FAME del ácido de mayor presencia en el aceite de higuera (ácido ricinoleico).

Finalmente, se concluye que a las condiciones de proceso empleadas, un tiempo de reacción de 1 hora es suficiente para obtener una conversión de prácticamente la totalidad de los ácidos grasos presentes inicialmente en el aceite.

## Agradecimientos

Se expresa por parte de los autores un especial reconocimiento al laboratorio químico Antek S. A., por su colaboración en el análisis cromatográfico de las muestras de biodiesel.

## Bibliografía / References

- American Society for Testing and Materials., ASTM D1980-87. Standard Test Method for Acid Value of Fatty Acids and Polymerized Fatty Acids. [on-line], 1998. www.astm.org.
- Conceicao, M., Candeiab, R., Silvac, F., Bezerrab, A., Fernandes, V., Souzab, A., Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel., *Renewable & sustainable energy reviews*, Vol. 11, No. 5, June, 2007, pp. 964-975.
- CORPODIB y INDUPALMA S.A., Programa estratégico para la producción de biodiesel -combustible automotriz- a partir de aceites vegetales., Bogotá: Unidad de Planeación Mineroenergética, 2003.

sition in Table 1 for different temperatures. This meant that virtually all the acids reacted with methanol to produce biodiesel and also that a 1 hour reaction time was enough time for the reaction to be carried out in the conditions used here. For example, the first test for ricinoleic acid at 122°F, shown in Table 4, shows 85.02% FAME and, according to Table 1, its share in the oil is 90.2%. According to the above, 94.26% of the ricinoleic acid reacted at the established reaction conditions and at 122°F, this being a percentage showing an acceptable degree of reaction progress.

Table 5. Composition in castor oil and optimal temperature for each acid

Fatty acid	T opt. (°F)	% wt
Palmitic	104	0,7
Stearic	68	0,9
Oleic	104	2,8
Linoleic	104	4,4
Linolenic	104	0,2
Arachidic	122	0,3
Ricinoleic	122	90,2
Dihydroxystearic	122	0,5

## Conclusions

The work led to concluding that the data obtained for the various tests showed different degrees of dispersion, the most precise tests having been conducted at 122°F (lower dispersion) followed tests at 86°F.

It was also concluded that 122°F was the most suitable temperature for the transesterification reaction in the reaction conditions used here because maximum conversion to FAME of the acid having increased presence in castor oil (ricinoleic acid) happened at this temperature.

A reaction time of 1 hour was enough to obtain conversion of almost all fatty acids initially present in the oil.

## Acknowledgments

The authors would particularly like to mention to Antek SA chemical laboratory for its assistance with the chromatographic analysis of biodiesel samples.

CORPODIB., Estado del Arte de las Tecnologías de Producción de Biodiesel., Bogotá: s.n., 2007, pp. 323-326.

Demirbas, A., Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey., *Energy Conversion & Management*, Trabzon, Turkey: s.n., 2002.

Demirbas, A., Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods., *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier, 2005.

- Demirbas, A., Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats., *Energy Conversion & Management*, Trabzon, Turkey : s.n., 2007.
- Demirbas, A., Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections., *Energy Conversion & Management*. Trabzon, Turkey : s.n., 2008.
- Demirbas, A., Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF condition. Trabzon : Elsevier, 2008, *Biomass & Bioenergy*.
- Guerrero, C. A., Sierra, F., Olmos, G., Aceite de Higuierilla alternativa como combustible., AIMUN (ed.), 1<sup>st</sup> Ed, Bogotá-Colombia, Universidad Nacional de Colombia, 2009, pp. 49-70.
- Guerrero, A. M., Narváez, P.C., Prospectiva de la producción en Colombia de oleoquímicos derivados del aceite de Higuierilla., Bogotá : BSc thesis, Universidad Nacional de Colombia, 2003.
- Isayama, Y., Saka, S., Effects of Water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment., *Bioresource Technology*, Japon, Elsevier, 2003.
- Martinez O., Sánchez F. J., Suárez, O. Y., Producción de ésteres etílicos a partir de aceite de palma RBD., *Revista de Ingeniería e Investigación*, 2007.
- Alizadeh, A. M., Reza, M. P., Shanrokhi, M., Analysis of control structure for recycled reaction/separation processes with first order reaction., *Petroleum and Coal*, Vol. 48, 2006, pp. 48-60.