# OIL EXTRACTION FROM JATROPHA SEEDS USING MIXED SURFACTANTS AQUEOUS-BASED SOLUTION FOR ELIMINATION OF PHORBOL ESTERS IN THE OIL

Miss Pilada Pookboonmee

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Environmental Management
(Interdisciplinary Program)
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 2008
Copyright of Chulalongkorn University

# การสกัดน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำโดยสารละลายลดแรงตึงผิวผสม เพื่อกำจัดสารฟอร์บอลเอสเตอร์ในน้ำมันสบู่ดำ

นางสาว พิลดา พุกบุญมี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

511105

| | |
|---|---|
| Thesis Title | OIL EXTRACTION FROM JATROPHA SEEDS USING MIXED SURFACTANTS AQUEOUS-BASED SOLUTION FOR ELIMINATION OF PHORBOL ESTERS IN THE OIL |
| By | Miss Pilada Pookboonmee |
| Field of Study | Environmental Management |
| Advisor | Chantra Tongcumpou, Ph.D. |

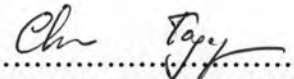
---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

..... Dean of the Graduate School
(Associate Professor Pornpote Piumsomboon, Ph.D.)

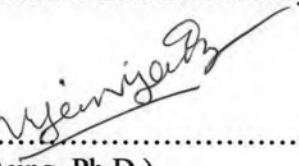
THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Assistant Professor Manaskorn Rachakornkij, Ph.D.)



..... Advisor
(Chantra Tongcumpou, Ph.D.)

..... Examiner
(Associate Professor Sumaeth Chavadej, Ph.D.)



..... Examiner
(Nyein Nyein Aung, Ph.D.)

..... External Examiner
(Veerapat Tantayakom, Ph.D.)

พิลดา พุกบุญมี: การสกัดน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำโดยสารละลายลดแรงตึงผิวผสมเพื่อกำจัดสารฟอร์บอลเอสเตอร์ในน้ำมันสบู่ดำ. (OIL EXTRACTION FROM JATROPHA SEEDS USING MIXED SURFACTANTS AQUEOUS-BASED SOLUTION FOR ELIMINATION OF PHORBOL ESTERS IN THE OIL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก :ดร.จันทรา ทองคำเภา, 113 หน้า.

เนื่องจากวิกฤติการณ์อาหารและพลังงานที่ขาดแคลนกันอย่างต่อเนื่องเกิดขึ้นทั่วโลก การนำพืชที่รับประทานไม่ได้เข้ามาประยุกต์ใช้เพื่อเป็นพลังงานทดแทนและการผลิตในอุตสาหกรรมโอลิโอเคมิคัลได้รับความสนใจเพื่อเป็นแนวทางหนึ่งในการแก้ไขปัญหา เนื่องจากสามารถป้องกันการแข่งขันของราคากับพืชน้ำมันรับประทานได้ ดังนั้น จึงได้มีการวิจัยและพัฒนาการใช้เมล็ดสบู่ดำ เพื่อเป็นพลังงานทดแทน การสกัดน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำโดยสารละลายลดแรงตึงผิวเป็นนวัตกรรมที่นำมาใช้แทนที่การสกัดน้ำมันโดยวิธีการใช้เฮกเซนเป็นตัวทำละลาย อย่างไรก็ตาม การนำน้ำมันสบู่ดำไปประยุกต์ใช้ในภาคอุตสาหกรรม จำเป็นต้องมีการกสัดสารพิษออกก่อน โดยสารพิษหลักที่พบคือ สารฟอร์บอล เอสเตอร์ ซึ่งมีความเป็นพิษในการกระตุ้นให้เกิดเนื้องอก และคาดว่าจะกลายไปเป็นมะเร็งได้ หลักการสกัดน้ำมันสบู่ดำจากเมล็ดสบู่ดำโดยเทคนิคดังกล่าว คือ การใช้สารละลายลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุผสมกับสารละลายลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบแบบขยายโมเลกุล จากนั้นทำการหาสภาวะทางเคมีและกายภาพที่เหมาะสมในการสกัดน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำให้ได้ปริมาณที่มากที่สุด ซึ่งวิธีการสกัดโดยสารลดแรงผิวผสมนี้ นอกจากปริมาณน้ำมันที่ได้เป็นที่น่าพอใจแล้ว พบว่าการสกัดน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำโดยวิธีนี้สามารถลดปริมาณสารฟอร์บอลเอสเทอร์ ซึ่งเป็นสารพิษหลักที่พบในน้ำมันสบู่ดำได้อีกด้วย จากผลการศึกษาพบว่า สารลดแรงตึงผิวผสมระหว่างสารลดแรงตึงผิวประเภทไม่มีประจุ ในกลุ่มอีทอกซีเลต ชนิดแอลกอฮอล์กรดไขมันคาร์บอน 12-14 ที่มีหมู่อีทอกซีเลต 2 ตัว กับสารลดแรงตึงผิวประเภทประจุลบแบบขยายโมเลกุลกลุ่มที่มีซัลโฟเนตส์ เป็นองค์ประกอบและมีโพรไพรีนออกไซด์หรือกลุ่มพีโอ เป็นส่วนขยาย และเกลือโซเดียมคลอไรด์ ที่อัตราส่วน 3 %: 0.02%: 0.6% ให้ประสิทธิภาพการกำจัดสูงถึง 70% สำหรับการสกัดหนึ่งครั้งและสูงถึง 92% สำหรับการสกัดซ้ำสองครั้ง นอกจากนี้ ยังสามารถลดสารฟอร์บอลเอสเตอร์ให้เหลือเพียง 1.84 มิลลิกรัมต่อกรัม กล่าวโดยสรุปได้คือ การนำกระบวนการสกัดน้ำมันโดยวิธีนี้จะเป็นทางเลือกที่ดีสำหรับการประยุกต์ใช้และพัฒนาให้เป็นประโยชน์ยิ่งขึ้นไป

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิสิต .....

ปีการศึกษา 2551 ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....

## 5087531720 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEYWORDS : JATROPHA / MICROEMULSION/ OIL EXTRACTION

PILADA POOKBOONMEE:OIL EXTRACTION FROM JATROPHA SEEDS USING MIXED SURFACTANTS AQUEOUS-BASED SOLUTION FOR ELIMINATION OF PHORBOL ESTERS IN THE OIL. ADVISOR :CHANTRA TONGCUMPOU, PH.D., 113 PP.

Due to the energy crisis and food demand, an exploration of non-edible oil bearing plants for biofuel and oleochemical production has been attended to protect the competition between food supply and biodiesel feedstock. The importance has been given on *Jatropha curcas* L. for fulfilling energy requirement. The innovation of Jatropha oil extraction using mixed surfactant aqueous-based solution could be the alternative extraction method for hexane extraction replacement because hexane is considered to be harmful to the environment and human health. However, the detoxification of phorbol esters in Jatropha oil, which considered to be the main toxic compound in term of tumor promoter and suspected to be carcinogen, is recommended prior to industrial utilization. The contamination of phorbol esters limit the application of methyl ester and glycerol from Jatropha-biodiesel production. Hence, this work proposed a new approach for Jatropha oil extraction using mixed surfactants aqueous-based solution. Theoretically, nonionic surfactant was selected to be mixed with extended anionic surfactant under the appropriate chemical proportion and physical conditions to obtain the highest oil yield. More importance, this method is expected to reduce phorbol esters in Jatropha oil. Experimental design includes the investigation of surfactant systems for the extraction, the optimum conditions, yield of oil extraction and the concentration of phorbol esters in the oil. The result shows that the optimal extraction system was 3% fatty alcohol C12-14 (2) ethoxylate nonionic surfactant, 0.02% Alfoterra 145-4PO and 0.6% sodium chloride which could yield the oil up to 73% for single extraction and could reach to 90% for double extraction. The appropriate extraction condition in this study were grain size 8-35 mesh, 1 min contact time with 130 rpm orbital shaking and 1 g of Jatropha kernel load per 10 mL of mixed surfactants aqueous-based solution or 1:10 solid to liquid ratio. Moreover, the phorbol esters concentration in the oil was reduced down to 1.84 mg/g which is significantly less than the oil obtained from hexane and compress extraction. Conclusively, this extraction method is considered to be clean technology concept and can be potentially useful for further development and application in the future.

Field of Study : Environmental Management Student's Signature Pilada Pookboonmee

Academic Year : 2008 Advisor's Signature C. T.

# ACKNOWLEDGEMENTS

Thanks only begins to express my gratitude to those who have contributed to my learning in the International Postgraduate Program of Environmental Management (Hazardous Waste Management) at Chulalongkorn University. In late 2007, I remember approaching my thesis advisor, Dr.Chantra Tongcumpou, and inquiring about several of the thesis topics she presented at the seminar class. One topic that interests me was about the renewable energy at the moment she showed me how amazing the thing that people called "head and tail chemical" like surfactant enable to extract the oil as well as elimination the toxic compound, a wonderful combination of chemical process with biological plant. Her patience, kindness, encouragement, intellect and guidance have been given generously and unconditionally. Moreover, the expertise in the field of surfactant has astounded and inspired me throughout my thesis research. Thankfully to Dr.Chantra Tongcumpou for everything she has done.

In addition, I would like to express my gratefully appreciation to Asst. Prof. Dr.Manaskorn Rachakornkij, who is the chairman, Assoc. Prof. Dr. Sumaeth Chavadej and Dr.Nyein Nyein Aung who are examiners for their suggestions and recommendations.

I would like to give a special thankfulness to Dr.Veerapat Tantayakom from PTT Chemical Public Company Limited for financial support and raw materials for this work. This thesis would not be able to established and complete without his generous encouragement, intellect, advise and his valuable time he spent being as an external examiner. Without any advice and kindly support from Dr.Veerapat Tantayakom and Dr. Chantra Tongcumpou, this thesis would not be able to successfully registered for patent.

An additionally financial support besides PTT Chemical Public Company Limited, Graduate School scholarship from Chulalongkorn University also deserves my gratefulness.

Many friends of mine and Ph.D. students from Chulalongkorn University and KMIT'L also deserve very special thanks. Firstly, thank you to Miss Chantana Intim and Benjawan for their kindly support towards the laboratory instruments and glasswares and also to the staff from the NCE-EHWM office. My deeply thankfulness goes to Warangkana, Kanokwan, Worachat, Sirawut, Wichaya, Nattawan, Napassawan, Sirikarn and many friends for their assistance and kindly support whenever I asked. I have been amazed at how nice and kind these individuals have been to me. They were always there and listened to me when I was in trouble. Also thanks to Chaiwat and Thatchai for their courage, support and advice.

Lastly, my lovely family also deserves a very special thankfulness. My grateful thanks are given for my parents, sister, aunts, cousins, uncles and grandmother for their courage and support. I would not have accomplished my Master's degree without their pride towards me, their spirit and most importantly, their warm love.

# CONTENTS


| | Page |
|---|---|
| **ABSTRACT (THAI)** | iv |
| **ABSTRACT (ENGLISH)** | v |
| **ACKNOWLEDGEMENTS** | vi |
| **CONTENTS** | vii |
| **LIST OF TABLES** | xi |
| **LIST OF FIGURES** | xii |
| **CHAPTER I Introduction** | 1 |
| 1.1 Motivation | 1 |
| 1.2 Objectives | 4 |
| 1.3 Hypothesis | 5 |
| 1.4 Scopes of the study | 5 |
| 1.5 Expected outcomes from this study | 9 |
| **CHAPTER II Theory and Literature Review** | 10 |
| 2.1 Biodiesel | 10 |
| 2.2 *Jatropha curcas* L. (Physic nut) | 11 |
| 2.2.1 Jatropha oil extraction | 14 |
| 2.2.2 Jatropha oil characterstics | 16 |
| 2.2.3 Use of the Jatropha oil | 19 |
| 2.2.4 Jatropha seed and its toxicity | 20 |
| 2.3 Phorbol esters | 20 |
| 2.3.1 Phorbol esters and their chemical structure | 21 |
| 2.3.2 Isolation and detection of phorbol esters | 22 |
| 2.3.3 Detoxification of phorbol ester-containg plant ingredient | 23 |
| 2.3.4 Beneficial effects of phorbol esters | 23 |
| 2.4 Surfactant | 23 |
| 2.4.1 General classification of surfactant | 24 |
| 2.4.2 Microemulsion | 25 |

Page

2.4.3 Characteristics of microemulsion..... 27

2.4.4 Uses of microemulsion..... 28

2.4.5 Microemulsion as fuels..... 29

2.5 Related studies..... 29

**CHAPTER III Methodology**..... 33

3.1 Material..... 33

3.1.1 Surfactants..... 33

3.1.2 Jatropha seed..... 34

3.1.3 Jatropha oil..... 34

3.1.4 Electrolytes..... 34

3.1.5 Solvents..... 34

3.1.6 Dyed oil..... 34

3.1.7 Water..... 35

3.1.8 External standard for HPLC analysis..... 35

3.2 Methodology..... 35

3.2.1 Microemulsion formation and phase study..... 35

3.2.2 Raw material preparation..... 36

3.2.3 Jatropha oil extraction..... 36

3.2.3.1 Soxhlet extraction usng hexane as solvent..... 36

3.2.3.2 Mixed surfactants aqueous-based solution extraction..... 37

3.2.4 Oil quality investigation..... 37

3.2.5 Phorbol esters determination..... 38

3.2.6 Analytical methods..... 38

3.2.6.1 GC-FID..... 38

3.2.6.2 Spectrophotometer..... 38

3.2.6.3 HPLC..... 38

3.2.6.4 Tritration methods..... 39

3.3 Quality control..... 39

Page

**CHAPTER IV Results and Discussion**..... 41
4.1 Phase behavior study and preliminary extraction..... 41
4.1.1 Systems of nonionic surfactant aqueous solution..... 41
4.1.2 Systems of mixed nonionic and anionic surfactants aqueous-based solution..... 44
4.2 Determination of the optimum condition for extraction..... 46
4.2.1 Effect of fatty alcohol C 12-14 (2) ethoxylate concentration on extraction efficiency..... 46
4.2.2 Jatropha oil extraction by mixed surfactants..... 47
4.2.3 Jatropha oil extraction efficiency with salinity scan..... 51
4.2.4 Jatropha oil extraction efficiency with ultrasonication as a preteatment..... 53
4.2.5 Jatropha oil extraction efficiency at various contact time.. 55
4.2.6 Jatropha oil extraction efficiency at various solid liquid ratios..... 56
4.3 Jatropha oil extraction efficiency of re-extraction..... 57
4.4 Re-use of aqueous-based mixing surfactant solution..... 58
4.5 Jatropha oil extraction by different methods..... 60
4.6 Oil quality..... 62
4.7 Phorbol esters determination..... 64

**CHAPTER V Conclusions and Recommendations**..... 67
5.1 Conclusions..... 67
5.2 Recommendations..... 69

**REFERENCES**..... 71
**APPENDICES**..... 78
**BIOGRAPHY**..... 113

# LIST OF TABLES


| Table | | Page |
|---|---|---|
| **2.1** | The uses of Jatropha plant..... | 12 |
| **2.2** | Jatropha oil extraction efficiency from chemical extraction methods..... | 15 |
| **2.3** | Crude Jatropha oil composition and characteristics..... | 17 |
| **2.4** | Fatty acid composition..... | 18 |
| **3.1** | Chemical structures of surfactant..... | 33 |
| **3.2** | Sufactant systems for phase behavior study..... | 36 |
| **4.1** | Phase behavior of nonionic surfactant at 3% wt with Jatropha oil from visual observation..... | 41 |
| **4.2** | Characteristic of surfactant solutions system before and after extraction from visually observation..... | 42 |
| **4.3** | The systems of mixed surfactants solution for phase behavior observation | 44 |
| **4.4** | Mixed surfactants solutions selected for the Jatropha oil extraction efficiency evaluation..... | 49 |
| **4.5** | Comparison of the qualities of Jatropha oil extracted by hexane Soxhlet, mechanical compress and mixed surfactants aqueous-based solution techniques..... | 63 |

# LIST OF FIGURES


| Figure | Page |
|---|---|
| **1.1** Flow chart of the step for the microemulsion and phase behavior study..... | 7 |
| **1.2** Flow chart of the step for the oil extraction study, oil quality and phorbol esters determination..... | 8 |
| **2.1** Jatropha seeds and kernels..... | 14 |
| **2.2** Chemical structure of Jatropha oil..... | 16 |
| **2.3** Structure of TPA..... | 22 |
| **2.4** Normal micelle and reverse micelle..... | 24 |
| **4.1** Photos of extraction results by surfactant systems of LS series..... | 43 |
| **4.2** The extraction efficiency of LS2 at various concentrations..... | 47 |
| **4.3** Extraction efficiency of mixed surfactants aqueous-based solution (0.6% NaCl)..... | 50 |
| **4.4** Extraction efficiency by variation of Alfoterra 145-4P0..... | 50 |
| **4.5** Extraction efficiency by variation of LS2..... | 51 |
| **4.6** Extraction efficiency of the two systems with salinity scan..... | 52 |
| **4.7** Extraction efficiency of the two systems with and without ultrasonification pretreatment..... | 54 |
| **4.8** Jatropha oil extraction efficiency at various contact time..... | 55 |
| **4.9** Jatropha oil extraction efficiency at various solid liquid ratio..... | 56 |
| **4.10** Extraction efficiency of re-extraction..... | 58 |
| **4.11** Comparison of the extraction efficiency between first batch and second batch..... | 59 |
| **4.12** Total oil contained in Jatropha oil by hexane extraction..... | 60 |
| **4.13** Extraction efficiency comparison by various methods..... | 61 |
| **4.14** The colour of Jatropha oil obtained from various extraction methods.... | 62 |
| **4.15** Phorbol esters concentration in Jatropha oil..... | 64 |
| **4.16** Proportion of phorbol esters in each phase of the system..... | 65 |