

**EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES ON THE EFFECTS OF
ANTIOXIDANTS ON THE PRODUCTION OF BIO-LUBRICANTS BASED
ON MODIFIED JATROPHA OIL (TRIMETHYLOLPROPANE- JATROPHA
OIL METHYL ESTER)**

NURUL AIN BINTI JUSOH

**MASTER OF SCIENCE
UNIVERSITI MALAYSIA TERENGGANU**

2012

**EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES ON THE EFFECTS OF
ANTIOXIDANTS ON THE PRODUCTION OF BIO-LUBRICANTS BASED
ON MODIFIED JATROPHA OIL (TRIMETHYLOLPROPANE- JATROPHA
OIL METHYL ESTER)**

NURUL AIN BINTI JUSOH

Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirement for the Degree of
Master of Science in the Faculty of Science and Technology

March 2012

Abstract of thesis presented to the Senate of Universiti Malaysia Terengganu in fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES ON THE EFFECTS OF ANTIOXIDANTS ON THE PRODUCTION OF BIO-LUBRICANTS BASED ON MODIFIED JATROPHA OIL (TRIMETHYLOLPROPANE- JATROPHA OIL METHYL ESTER)

NURUL AIN BINTI JUSOH

March 2012

Main Supervisor : Ku Halim Ku Bulat, Ph.D
Co-Supervisor : Juriffah Ariffin, Ph.D
Faculty : Science and Technology

The aim of this research project is to study the effects of two types of antioxidants, butylated hydroxytoluene (BHT) and 2,6-di-*tert*-butylphenol (2,6-DTBP) on the production of bio-lubricants based on modified jatropha oil (JO). Experimental study involved the production of trimethylolpropane-jatropha oil methyl ester (TMP-JOME) started with two-step acid–base catalyzed transesterification to produce jatropha oil methyl ester (JOME) from jatropha oil (JO), continued by chemical synthesis of TMP-JOME from the prepared JOME, also by transesterification process. In the process of preparing JOME, the first step, which is acid pretreatment, requires JO to be reacted with methanol in the presence of hydrochloric acid as the catalyst. The treated oil is then being transesterified with methanol with base catalyst in the second step to produce desired JOME. The main intention of acid pretreatment is to convert the free-fatty acid (FFA) presence in the JO into methyl ester and the second step, base catalyzed transesterification is to convert the triglyceride into methyl ester. Oxidative stability test on the effects of

antioxidants on JOME is made by adding up antioxidants; either BHT or 2,6-DTBP in JOME and the samples are headed to heating treatment at 90°C to 800 hours. Samples were collected at the interval of 0 hour, 100 hours, 200 hours, 400 hours and 800 hours and being characterized. Results showed that samples with added antioxidants have better properties than the samples without antioxidant.

For the chemical synthesis of TMP-JOME, the prepared JOME is reacted with TMP with sodium methyate as a catalyst. The conversion of JOME to the desired TMP esters might be affected by the amount of catalyst and the tested amount of sodium metylate used are 0.2%, 0.26%, 0.4%, and 0.6% w/w. It is proved by Fourier Transform Infrared analyses that usage of 0.6 % w/w of sodium methyate produced complete conversion of JOME to TMP-JOME. Effects of TMP molar ratio to JOME also gave affects in which in 0.75:3, 0.9:3, 1:3, 1.5:3, 1.75:3, 2:3, and 3:3 molar ratio TMP to JOME tests showed that only molar ratio of TMP to JOME in the range of 1:3 to 3:3 gave complete conversion of JOME to TMP-JOME. For the samples of TMP-JOME with antioxidants, analyses of spectroscopic, thermal, chemical, and physical analyses revealed that addition of antioxidants (1 mole %) had influenced the transesterification of JOME with TMP from the perspective of reducing the oxidation that occur in the production process and increase the yield of product. From the obtained results, BHT showed the most outstanding effect in reducing the oxidation process occurred during transesterification of JOME with TMP while both BHT and 2,6-DTBP gave same effects in increasing the percent yield of products.

Theoretical studies using the Gaussian-09W software involves ab initio calculations at the theoretical level of DFT B3LYP/6-31G (d,p) through optimization of antioxidant molecules, methyl linoleic and methyl linoleic radical complex with antioxidants. The parameters measured include the SCF energy, dipole moment, molar volume, distance of antioxidant's H-O bond, distance of complex of H-O from antioxidant with methyl linoleic C₁₁ radical and C₁₁-OO radical, H-O bond dissociation energy of antioxidants, as well as the complex stabilization energy. The obtained results showed that both antioxidants are compatible to the methyl linoleic according to the calculated dipole moments, in which BHT is more effective than 2,6-DTBP to improve the oxidative stability and physical characteristics of the final product. It can be seen that radical of C₁₁-OO can be reached closer by both antioxidants compared to C₁₁ radical in which BHT is the best while elongation of H-O antioxidant is higher for C₁₁-OO complex compared to C₁₁ complex where 2,6-DTBP showed the greatest. Lower antioxidant's H-O Bond Dissociation Energy is observed for C₁₁-OO radical complex compared to C₁₁ radical complex where BHT is the lowest. Both antioxidants can stabilize the radicals (C₁₁ or C₁₁-OO) and complex of BHT with C₁₁-OO radical shows the highest stabilization energy.

From the theoretical studies conducted, it can be concluded that most probably both antioxidants can only prevent the chain breaking of oxidation process by reacting with C₁₁-OO radical instead of C₁₁ radical. Both antioxidants can be used for this system where BHT should be the best and ab initio calculation using Gaussian-09W at the theoretical level of DFT B3LYP/6-31G(d,p) can be used as a tool in predicting the route of antioxidation process.

Abstrak tesis yang dikemukakan kepada Senat Universiti Malaysia Terengganu
sebagai memenuhi keperluan untuk Ijazah Sarjana Sains

**KAJIAN SECARA EKSPERIMEN DAN TEORI TERHADAP KESAN
PENAMBAHAN ANTIOKSIDA KE ATAS PENGHASILAN MINYAK
PELINCIR BIO BERASASKAN MINYAK JATROPHA TERMODIFIKASI
(TRIMETILOLPROPAN-METIL ESTER MINYAK JATROPHA)**

NURUL AIN BINTI JUSOH

Mac 2012

Penyelia Utama : Ku Halim Ku Bulat, Ph.D
Penyelia Bersama : Juriffah Ariffin, Ph.D
Fakulti : Sains dan Teknologi

Tujuan projek penyelidikan ini dijalankan adalah untuk mengkaji kesan penambahan dua jenis antioksidan, iaitu BHT dan 2,6-DTBP ke atas penghasilan minyak pelincir bio-berasaskan minyak jatropha termodifikasi. Kajian secara eksperimen melibatkan penghasilan trimetilolpropan-ester minyak jatropha (TMP-JOME) bermula dengan kaedah dua langkah transesterifikasi bermungkinan asid-bes untuk menghasilkan metil ester minyak jatropha (JOME) daripada minyak jatropha (JO) dan sintesis kimia TMP-JOME daripada JOME yang disediakan, juga oleh proses transesterifikasi. Dalam proses penyediaan JOME, langkah pertama iaitu pra-rawatan asid, memerlukan JO untuk bertindak balas dengan metanol dalam kehadiran asid hidroklorik sebagai pemangkin. Minyak yang dirawat kemudiannya ditransesterifikasikan dengan metanol bersama pemangkin bes dalam langkah kedua untuk penghasilan JOME. Tujuan utama pra-rawatan asid untuk menukar kehadiran

asid lemak bebas (FFA) dalam JO kepada metil ester dan langkah kedua, transesterifikasi bermungkinan bes untuk menukarkan trigliserida kepada metil ester. Ujian kestabilan oksidatif ke atas kesan penggunaan antioksidan pada JOME dibuat dengan menambahkan antioksidan, sama ada BHT atau 2,6-DTBP pada sampel JOME yang disediakan dan sampel akan melalui rawatan pemanasan pada 90°C hingga 800 jam. Ujian pencirian dilakukan ke atas sampel yang dikutip di selang masa 0 jam, 100 jam, 200 jam, 400 jam dan 800 jam. Keputusan menunjukkan bahawa sampel JOME dengan tambahan antioksidan mempunyai ciri-ciri yang lebih baik daripada sampel JOME tanpa tambahan antioksidan.

Bagi sintesis kimia Trimetilolpropan-Metil Ester Minyak *Jatropha* (TMP-JOME), JOME yang disediakan ditindakbalaskan dengan TMP dengan natrium metilat sebagai pemangkin. Jumlah mangkin yang digunakan dalam proses penghasilan TMP-JOME memberi kesan terhadap penukaran JOME kepada TMP-JOME dan jumlah natrium metilat yang diuji adalah 0.2%, 0.26%, 0.4%, dan 0.6% w/w. Analisis FTIR menunjukkan bahawa penggunaan 0.6% w/w natrium metilat menghasilkan penukaran lengkap JOME kepada TMP-JOME. Kesan nisbah molar TMP kepada JOME juga memberi kesan di mana dalam ujian menggunakan 0.75:3, 0.9:3, 1:3, 1.5:3, 1.75:3, 2:3, dan 3:3 nisbah molar TMP kepada JOME, didapati bahawa hanya nisbah molar TMP:JOME dalam julat 1:3 sehingga 3:3 sahaja yang memberikan penukaran lengkap JOME kepada TMP-JOME. Bagi sampel TMP-JOME dengan antioksidan, analisis spektroskopi, haba, kimia, dan analisis fizikal menunjukkan bahawa tambahan antioksidan (1 mol%) telah mempengaruhi transesterifikasi JOME dengan TMP dari perspektif mengurangkan pengoksidaan yang berlaku dalam proses penghasilan dan

meningkatkan hasil pengeluaran produk. Daripada keputusan yang diperolehi, BHT menunjukkan kesan yang paling cemerlang dalam mengurangkan proses pengoksidaan yang berlaku semasa proses penghasilan TMP-JOME manakala kedua-dua BHT dan 2,6-DTBP memberi kesan yang sama dalam meningkatkan peratusan hasil produk.

Kajian secara teori menggunakan perisian Gaussian-09W pula melibatkan pengiraan ab initio pada peringkat teori DFT B3LYP/6-31G (d,p) melalui kaedah pengoptimuman terhadap molekul antioksidan, metil linoleat dan kompleks radikal metil linoleat bersama antioksidan. Antara parameter yang diukur adalah tenaga SCF, momen dwikutub, isipadu molar, jarak ikatan H-O antioksidan, jarak kompleks H-O antioksidan dengan metil linoleat C_{11} radikal dan metil linoleat C_{11} -OO radikal, tenaga penceraian ikatan H-O antioksidan, serta tenaga penstabilan kompleks. Keputusan menunjukkan ke dua-dua antioksidan adalah serasi terhadap metil linoleat berdasarkan pengiraan momen dwikutub, sementara BHT adalah lebih berkesan daripada 2,6-DTBP untuk meningkatkan kestabilan pengoksidaan dan ciri-ciri fizikal hasil akhir. Ia boleh dilihat bahawa radikal C_{11} -OO boleh dicapai lebih dekat oleh kedua-dua antioksidan berbanding C_{11} radikal di mana BHT adalah yang terbaik, manakala pemanjangan H-O antioksidan lebih tinggi untuk kompleks radikal C_{11} -OO berbanding kompleks radikal C_{11} di mana 2,6-DTBP menunjukkan pemanjangan paling besar. Lebih rendah tenaga penceraian ikatan H-O diperhatikan untuk kompleks radikal C_{11} -OO berbanding kompleks radikal C_{11} di mana BHT yang terendah. Kedua-dua antioksidan boleh menstabilkan radikal (C_{11} atau C_{11} -OO) dan kompleks BHT dengan radikal C_{11} -OO menunjukkan penstabilan tenaga tertinggi.

Daripada kajian secara teori yang dijalankan, dapat disimpulkan bahawa kemungkinan besar kedua-dua antioksidan hanya boleh menghalang pembukaan rantaian oleh tindakbalas pengoksidaan dengan bertindak balas dengan C_{11} -OO radikal berbanding C_{11} radikal. Kedua-dua antioksidan boleh digunakan untuk sistem ini di mana BHT menunjukkan keputusan terbaik dan pengiraan ab initio menggunakan Gaussian-09W di peringkat teori DFT B3LYP/6-31G (d,p) boleh digunakan sebagai alat untuk meramal laluan proses pengantioksidan.