

## Influencia de los parámetros críticos en la estimación de la densidad de algunos ácidos grasos por el método de Rackett

Por F.O. Cedeño González <sup>1</sup>, M. M. Prieto González <sup>2</sup>, R. Alonso Suárez <sup>3</sup> y J. C. Bada Gancedo <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Explotación Industrial, Facultad de Mecánica. Universidad de Cienfuegos. Ctra. Cuatro Caminos, s/n. Cienfuegos, Cuba.

<sup>2</sup> Departamento de Energía, ETS de Ingenieros Industriales de Gijón. Universidad de Oviedo. Edificio de Energía. Campus de Viesques. Ctra. Villaviciosa, s/n. 33204 Gijón. Asturias. España.

<sup>3</sup> Departamento de Energía, ETSIMO. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Oviedo. Universidad de Oviedo. C/ Independencia, 13. 33004 Oviedo. Asturias. España.

<sup>4</sup> Instituto de Productos Lácteos de Asturias. CSIC. Carretera de Infiesto, s/n. 33300 Villaviciosa. Asturias. España.

### RESUMEN

#### Influencia de los parámetros críticos en la estimación de la densidad de algunos ácidos grasos por el método de Rackett.

En este trabajo se realiza un estudio comparativo de las propiedades críticas temperatura y presión en los ácidos grasos palmítico, esteárico y oléico, proporcionadas por diferentes fuentes bibliográficas. Estas propiedades se utilizan en la ecuación de Rackett para estimar la densidad de las sustancias puras. Se describen y emplean los métodos más comúnmente aplicados en estos casos para estimar dichas propiedades críticas. Se selecciona un conjunto de valores de propiedades críticas para aplicarlas en la estimación de la densidad por la ecuación de Rackett. Se proponen los valores de las propiedades críticas con los que se obtiene una mejor estimación de la densidad, cuando se compara con resultados experimentales.

Se demuestra que la selección de las propiedades críticas influye de forma decisiva en la estimación de propiedades físicas mediante la ecuación de Rackett.

**PALABRAS-CLAVE:** *Ácido graso - Densidad - Ecuación de Rackett - Presión crítica - Temperatura crítica.*

### SUMMARY

#### Influence of the critical parameters on the density estimate of some fatty acids by the Rackett's method.

In this work a comparative study is carried out of the critical properties of temperature and pressure applied for the palmitic, stearic and oleic fatty acids, provided by different bibliographical sources. These properties are used in the Rackett's equation to estimate the density of the pure substances. The most commonly employed methods are described and applied in these cases to estimate these critical properties. A group of values of critical properties is selected to estimate the density using the Rackett's equation. The values of the critical properties that give a better estimation of the density, according to Rackett's equation, when compared with the experimental results are proposed.

It is demonstrated that the selection of the critical properties influences in a decisive way in the estimation of physical properties by means of the Rackett's equation.

**KEY-WORDS:** *Critical pressure - Critical temperature - Density - Fatty acid - Rackett's equation.*

### 1. INTRODUCCIÓN

Con mucha frecuencia se utilizan correlaciones para caracterizar las propiedades físicas de las sustancias, que utilizan los parámetros termodinámicos críticos.

La temperatura y la presión críticas representan dos constantes de los componentes puros usados comúnmente. Las medidas experimentales de estas constantes son difíciles de realizar. Una recopilación excelente de constantes críticas está disponible en la bibliografía especializada. Puede pensarse que variaciones de décimas o centésimas de unidad de estas constantes no influyen significativamente a la hora de estimar propiedades físicas, sin embargo en este trabajo se demuestra, cómo en la mayoría de los casos esto sí influye para los ácidos grasos.

Para los ácidos grasos palmítico, esteárico y oléico, y por diferentes fuentes, se obtienen en la bibliografía especializada valores de los parámetros críticos temperatura crítica ( $T_c$ ), presión crítica ( $P_c$ ) y volumen crítico ( $V_c$ ). Esto supone contar con una base de datos que en algunos de los casos es extensa, teniendo que conocerse entonces los valores más adecuados a utilizar en cada caso.

La ecuación de Rackett citada en (Reid *et al.*, 1987 a), (Noureddini *et al.*, 1992) y en (Perry *et al.*, 1992), se emplea comúnmente por múltiples autores para estimar la densidad de componentes puros de compuestos orgánicos. Esta correlación es función de los parámetros críticos  $T_c$  y  $P_c$ . El problema está entonces en decidir cuáles son los valores adecuados de  $T_c$  y  $P_c$  para obtener una estimación correcta de esta propiedad.

En este trabajo se cuantifica la importancia de elegir los parámetros críticos que intervienen en la aplicación de la ecuación de Rackett para obtener la estimación satisfactoria de la densidad. El empleo de una ecuación para estimar la densidad en una

amplia gama de temperatura, es necesario para abordar problemas de transferencia de calor, como por ejemplo, el diseño de condensadores y congeladores de ácidos grasos.

## 2. PROPIEDADES CRÍTICAS

### 2.1 Temperatura Crítica

Existen diferentes métodos que se citan en la bibliografía para estimar el valor de la temperatura crítica. En (Reid, 1968 b), se cita el método de *Lyderse*; en (Reid *et al.*, 1987 a), se citan los métodos de *Ambrose*, *Joback* y *Fedors*. Por su parte en (Bretsznajder, 1971), se cita el método de *Forman & Thodos*. Las ecuaciones propuestas en cada caso son las siguientes:

*Método de Lydersen.*

$$T_c = \frac{T_{bp}}{[0,576 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2]}; \quad [1]$$

*Método de Ambrose.*

$$T_c = T_{bp} \cdot [1 + (1,242 + \sum \Delta T)^{-1}]; \quad [2]$$

*Método de Joback.*

$$T_c = T_{bp} \cdot [0,584 + (0,965 \sum \Delta T) - (\sum \Delta T)^2]^{-1}; \quad [3]$$

*Método de Fedors.*

$$T_c = 535 \cdot \log(\sum \Delta T); \quad [4]$$

*Método de Forman & Thodos.*

$$T_c = \frac{8 \cdot a}{27 \cdot b \cdot R}; \quad [5]$$

donde:

- $T_{bp}$  temperatura normal de ebullición de las sustancias, (K)
- $\Delta T$  contribuciones de los grupos que se citan en (Reid *et al.*, 1987a).
- $a$  constantes de Van der Wall que se citan en (Reid *et al.*, 1987b) y (Bretsznajder, 1971), ( $\text{atm} \cdot (\text{cm}^3/\text{mol})^2$ ).
- $b$  constantes de Van der Wall que se citan en (Reid *et al.*, 1987b) y (Bretsznajder, 1971), ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).
- $R$  constante Universal de los Gases; 82,06 ( $\text{atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$ )
- $T_c$  temperatura crítica, (K)

La aplicación de estas ecuaciones aparece recogida en los trabajos (Halvorsen *et al.*, 1992), (Nouredinni *et al.*, 1992) y (Prieto *et al.*, 1998); en los cuales se recomienda el uso de una u otra ecuación según sea el caso.

La temperatura normal de ebullición es un parámetro que influye de forma decisiva a la hora de estimar  $T_c$  para la mayoría de los métodos propuestos. Existen diferentes correlaciones o métodos que permiten estimar este valor para los compuestos orgánicos. En (Prieto *et al.*, 1998) y (Markley, 1947), se emplean correlaciones para estimar  $T_{bp}$ . En (Reid *et al.*, 1987 a), se ofrecen métodos para estimar  $T_{bp}$  basados en las contribuciones de los grupos funcionales para diferentes compuestos. Por otra parte, se citan valores de  $T_{bp}$  en (Gunstone *et al.*, 1986), para los ácidos palmítico, esteárico y oleico, y en (Formo *et al.*, 1979), para los ácidos palmítico, esteárico y linoleico.

Tomando como base los valores de  $T_{bp}$  para los ácidos grasos palmítico, esteárico y oleico que se emplean en (Prieto *et al.*, 1998), los cuales se llamarán por el término «**Tbp del caso base**» se realiza una comparación con el resto de las fuentes. En la Tabla I, se muestran los valores de  $T_{bp}$  de cada una de las fuentes y los porcentajes de error de los mismos con respecto al caso base. Los resultados muestran porcentajes de error pequeños, lo que indica valores muy similares de  $T_{bp}$  de las fuentes consultadas con respecto al caso base.

Tabla I  
Valores de  $T_{bp}$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), y porcentaje de error (r) según diferentes fuentes

Fuente	Palmítico	Esteárico	Oleico	r Palmítico	r Esteárico	r Oleico
Gunstone	353,80	370,00	360,00	-0,5	-0,5	-0,9
Formo	351,50	376,10		0,2	-2,1	
Prieto	352,03	368,27	356,87	0,0	0,0	0,0
Markley	351,50	378,38	366,92	0,2	-2,7	-2,8

r = porcentaje de error del valor de la fuente con respecto al caso base:

$$\left[ \frac{(T_{bp \text{ fuente}} - T_{bp \text{ casobase}})}{T_{bp \text{ casobase}}} \right] \cdot 100; (\%)$$

En el trabajo presentado por (Halvorsen *et al.*, 1992) se cita que, «*pequeñas diferencias entre los valores de  $T_{bp}$  obtenidas por una u otra fuente para una misma sustancia, implican porcentajes de error en los valores de  $T_c$  calculados en un 4 % como mínimo*».

Por todo ello, algunos autores prefieren el empleo de métodos que no utilizan  $T_{bp}$ . Este es el caso de (Halvorsen *et al.*, 1992) y (Nouredinni *et al.*, 1992), en los cuales se citan valores de  $T_c$  para dife-

rentes ácidos grasos empleando la ecuación [4]. En (Halvorsen *et al.*, 1992), se recomienda el empleo de esta ecuación, por obtenerse porcentajes de error menores del 1 % respecto a los valores que se obtienen en la literatura para los ácidos grasos saturados.

En el presente trabajo se han tomado como «**Tc del caso base**», los valores obtenidos de aplicar la ecuación [2] en función de «Tbp del caso base», que se emplean en (Prieto *et al.*, 1998).

En la Tabla II se muestran para los ácidos grasos palmítico, esteárico y oleico, los valores de Tc obtenidos o publicados y los porcentajes de error para cada una de las fuentes consultadas con respecto al caso base. Dicha Tabla, se organiza de la forma siguiente:

- Se obtienen valores de Tc empleando las ecuaciones [1], [2], y [3] con los valores de Tbp que aparecen recogidos en la Tabla I.

- Se obtienen valores de Tc del empleo de las ecuaciones [4] y [5].
- Se publican valores de Tc obtenidos del trabajo de (Halvorsen *et al.*, 1992) para cada ácido graso, donde se aplican las ecuaciones [3] y [4], pero no se recogen los valores de Tbp empleados por no aparecer en dicho trabajo. Aparecen también, los resultados publicados, empleando la ecuación de Fisher.
- Se publican valores de Tc obtenidos del trabajo de (Nouredinni *et al.*, 1992) para cada ácido graso donde se ha aplicado la ecuación [4].

Los porcentajes de error obtenidos manifiestan las diferencias para cada fuente y cada ácido graso, corroborando lo que se expresa en (Halvorsen *et al.*, 1992) sobre la influencia que ejerce Tbp sobre Tc.

Tabla II  
Valores de Tc (K) obtenidos o publicados, y porcentaje de error (r) con respecto al caso base según diferentes fuentes

Método	Fuente	Palmítico	Esteárico	Oleico	r Palmítico	r Esteárico	r Oleico
<i>Lydersen</i> *	Gunstone	780,01	792,67	780,93	0,8	0,3	0,3
	Forno	777,15	800,18		1,1	-0,6	
	Prieto	777,86	790,54	777,08	1,0	0,6	0,8
	Markley	777,15	802,99	789,47	1,1	-1,0	-0,8
<i>Ambrose</i> *	Gunstone	788,12	797,53	786,98	-0,3	-0,3	-0,5
	Forno	785,23	805,09		0,1	-1,2	
	Prieto	785,95	795,39	783,09	0,0	0,0	0,0
	Markley	785,23	807,92	795,58	0,1	-1,6	-1,6
<i>Joback</i> *	Gunstone	782,46	794,74	783,25	0,4	0,1	0,0
	Forno	779,59	802,28		0,8	-0,9	
	Prieto	780,31	792,61	779,38	0,7	0,3	0,5
	Markley	779,59	805,10	791,81	0,8	-1,2	-1,1
<i>Fedors</i>	Reid, a	799,89	819,00	819,82	-1,8	-3,0	-4,7
<i>Forman &amp; Thodos</i>	Reid, b	779,05	795,65	785,15	0,9	0,0	-0,3
<i>Joback</i>	Halvorsen	778,84	801,17		0,9	-0,7	
<i>Fedors</i>		799,89	819,00	819,41	-1,8	-3,0	-4,6
<i>Fisher</i>		803,87	825,84	825,84	-2,3	-3,8	-5,5
<i>Fedors</i>	Nouredinni	799,89	819,00	819,41	-1,8	-3,0	-4,6

\* Los valores de Tc obtenidos por los métodos de *Lydersen*, *Ambrose* y *Joback* se determinan con los valores de Tbp que aparecen en cada fuente, y cada ácido graso.

r = porcentaje de error del valor de la fuente con respecto al caso base:

$$\left[ \frac{(\text{TC fuente} - \text{TC casobase})}{\text{TC casobase}} \right] * 100 ; (\%)$$

## 2.2 Presión Crítica

Los métodos existentes para estimar la presión crítica, tienen en cuenta las contribuciones de los grupos funcionales al igual que sucede con los métodos para estimar  $T_c$ . La mayor parte de las ecuaciones dependen además del peso molecular de las sustancias.

Los pesos moleculares (PM) para los ácidos grasos estudiados, citados en (Perry *et al.*, 1992), (Weast *et al.*, 1988) y (Markley, 1947), son similares. Promediándose los valores en estas fuentes tenemos para el ácido palmítico 256,42 g/mol, para el ácido esteárico 284,47 g/mol y para el ácido oleico 282,46 g/mol.

Existen diferentes fuentes bibliográficas donde se comentan dichos métodos. Entre otros métodos, en (Reid *et al.*, 1987 a), se describe el método de Ambrose, y en (Reid, 1968 b) y (Bretsznajder, 1971), se presentan los métodos de Riedel y Forman & Thodos. Las expresiones en cada caso son las siguientes:

### Método de Ambrose.

$$P_c = \frac{PM}{(0,339 + \sum \Delta P)^2} ; [6]$$

donde;  $P_c$  es la presión crítica (bar), PM es el peso molecular (g/mol) y  $\Delta P$  son las contribuciones de los grupos que se citan en (Reid *et al.*, 1987 a).

### Método de Riedel.

$$P_c = \frac{PM}{(0,34 + \sum \Delta P)^2} ; [7]$$

### Método de Forman & Thodos.

$$P_c = \frac{a}{27 * b^2} ; [8]$$

donde:

- $P_c$  presión crítica, (atm)
- $PM$  peso molecular de la sustancia, (g/mol)
- $\Delta P$  contribuciones de los grupos que se citan en (Reid *et al.*, 1987a).
- $a$  constantes de Van der Wall que se citan en (Reid *et al.*, 1987b) y (Bretsznajder, 1971), (atm.(cm<sup>3</sup>/mol)<sup>2</sup>).
- $b$  constantes de Van der Wall que se citan en (Reid *et al.*, 1987b) y (Bretsznajder, 1971), (cm<sup>3</sup>/mol).

En (Prieto *et al.*, 1998), aparecen los resultados que se obtienen de estimar  $P_c$  por los métodos de, Ambrose, Riedel y Forman & Thodos.

Tomando como «**Pc del caso base**» el valor recomendado por (Prieto *et al.*, 1998) correspondiente al método de Ambrose para cada ácido graso, se determina el porcentaje de error con respecto al caso base para los diferentes métodos. En la Tabla III, se exponen los valores de  $P_c$  según las fuentes consultadas así como los porcentajes de error obtenidos.

Tabla III

Valores de  $P_c$  (bar) y porcentaje de error (r) con respecto al caso base según diferentes fuentes

Método	Fuente	Palmítico	Esteárico	Oleico	r Palmítico	r Esteárico	r Oleico
Riedel	Prieto	15,12	13,63	13,88	-3,0	-2,7	-2,4
Ambrose	Prieto	14,68	13,26	13,55	0,0	0,0	0,0
Forman & Thodos	Prieto	15,76	13,96	16,36	-7,3	-5,2	-20,7
(Dato tomado)	Halvorsen	14,08	12,25	12,76	4,1	7,6	5,8

r = porcentaje de error del valor de la fuente con respecto al caso base:

$$\left[ \frac{(P_c \text{ fuente} - P_c \text{ casobase})}{P_c \text{ casobase}} \right] * 100 ; (\%)$$

Se observan porcentajes de error significativos entre las diferentes fuentes, al igual que sucede con la temperatura crítica.

### 3. VALOR DE Zra

Este valor, es un valor único para cada compuesto. En (Reid *et al.*, 1987 a) se citan valores para diferentes sustancias. Aparece además en la misma fuente una expresión que nos permite estimar este valor, en el caso que no aparezca tabulado, la cual tiene la forma siguiente:

$$Z_{ra} = 0,29056 - 0,08775 \cdot \omega ; \quad [9]$$

donde  $\omega$ , es el factor acéntrico.

Existen otras formas que permiten obtener el valor de Zra. Una de ellas utiliza la ecuación de Rackett, obteniendo el valor de Zra a partir del conocimiento de Tc, Pc, y del valor de densidad a la temperatura de referencia, llamada densidad de referencia.

### 4. FACTOR ACÉNTRICO

El factor acéntrico ( $\omega$ ), es una de las constantes de los componentes puros usados ampliamente. De alguna manera, mide la complejidad de la molécula con respecto tanto a la geometría como a la polaridad. En (Reid *et al.*, 1987 a), se ofrecen valores del factor acéntrico para algunos compuestos. En la misma fuente, aparece una ecuación que nos permite estimar el valor de  $\omega$ , la cual tiene la forma siguiente:

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1 - \theta} \log P_c - 1 ; \quad [10]$$

donde:

$\theta$  es un factor adimensional obtenido por,  $\theta = \frac{T_{bp}}{T_c}$

Pc Presión crítica, (atm).

Sustituyendo [10] en [9] obtenemos:

$$Z_{ra} = 0,29056 - 0,08775 \cdot \left[ \left( \frac{3}{7} \cdot \frac{(T_{bp}/T_c)}{1 - (T_{bp}/T_c)} \cdot \log P_c \right) - 1 \right] ; \quad [11]$$

La determinación de este factor está por tanto condicionada por los valores de Tbp, Tc y Pc para cada componente.

De esta manera se llamará «Zra del caso base», al valor obtenido de aplicar la ecuación [11] con los valores de Tbp, Tc y Pc del caso base.

En (Halvorsen *et al.*, 1992) y (Nouredinni *et al.*, 1992), se dan valores de Zra para algunos ácidos grasos entre los que se encuentran el ácido palmítico, el ácido esteárico y el ácido oleico.

### 5. ESTIMACIÓN DE DENSIDADES DE LÍQUIDOS

Para estimar las densidades de ácidos grasos puede aplicarse la ecuación de Rackett. Esta ecuación fue desarrollada para evaluar volúmenes molares de líquidos saturados por Rackett, y más tarde fue modificada por Spencer y Danner. La ecuación tiene la forma siguiente:

$$V_s = \frac{RT_c}{P_c} Z_{ra}^{[1 + (1 - T_r)^{\frac{2}{7}}]} \quad [12]$$

donde:

$V_s$  es el volumen molar; (cm<sup>3</sup>/mol).

$Z_{ra}$  es una constante de cada componente, (adimensional)

$T_c$  es la temperatura crítica, (K)

$P_c$  es la presión crítica, (bar)

$R$  es la constante universal de los gases, (bar.cm<sup>3</sup>/mol.K)

$T_r$  es la temperatura reducida, (T/Tc).

Ahora sólo queda obtener qué valores de Tc, Pc, Tbp y Zra, de los recopilados en la bibliografía consultada, son los más adecuados al aplicar la ecuación para estimar la densidad de los ácidos grasos.

### 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Habiéndose realizado una recopilación de los métodos y valores existentes para obtener Tc, Pc y Zra para cada ácido graso, se determinan a partir de la ecuación [12], los valores de densidad; y se comparan con medidas experimentales realizadas a cada uno de ellos en un campo de temperatura determinado. Estas medidas se han tomado del trabajo (Cedeño *et al.*, 1999).

Para el estudio de la información se procede a seleccionar y agrupar los valores de Tc, Pc y Zra recogidos en las Tablas II y III. Para la selección se tiene en cuenta el valor del porcentaje de error calculado para cada ácido graso, con respecto al caso base.

La selección de Tc se realiza de la siguiente forma:

- De los resultados de los métodos de *Lydersen* (ecuación [1]), *Ambrose* (ecuación [2]) y *Joback* (ecuación [3]) que aparecen en Tabla II para cada ácido graso, se selecciona una muestra de los valores de Tc obtenidos, que abarca desde el valor más próximo hasta el valor más alejado del caso base.
- Del resultado del método de *Fedors* (ecuación [4]), se han tenido en cuenta los valores de Tc publicados en (Halvorsen *et al.*, 1992) y (Nouredinni *et al.*, 1992); y los valores calculados según el criterio citado en (Reid *et al.*, 1987 a).
- Del resultado del método de *Forman & Thodos* (ecuación [5]), no se seleccionan los valores de Tc, por ser prácticamente los mismos que los que se obtienen para el caso base.

Para Pc, se han tenido en cuenta los valores obtenidos por todos los métodos recogidos en la Tabla III, debido a las variaciones significativas que se obtienen en el porcentaje de error en cada caso con respecto al caso base.

Los valores de Zra, han sido determinados en todos los casos por la ecuación [11], excepto para los Grupos 19 y 20 que corresponden con los valores publicados en (Halvorsen *et al.*, 1992) y (Nouredinni *et al.*, 1992).

En la Tabla IV se muestran los «Grupos» formados para los ácidos grasos objeto de estudio. Es necesario resaltar, que aparecen en la tabla valores de Tc que se repiten, para los tres ácidos grasos. Estos valores que han sido determinados por el método de *Fedors* (ecuación [4]). Con este método no se precisa del dato Tbp como sucedía con otros métodos, por lo que el valor de Tc es único para cada ácido graso. En estos casos, se han determinado los valores de Zra correspondientes con estos valores de Tc y unos valores de Tbp seleccionados de la Tabla I. De los cuatro valores que figuran en la tabla, se han seleccionado los correspondientes a (Gunstone *et al.*, 1986), (Formo *et al.*, 1979) y (Prieto *et al.*, 1998). Los valores obtenidos de (Markley, 1947), no se han tenido en cuenta por corresponderse con los de las fuentes anteriores.

Habiéndose formado todos los Grupos para cada ácido graso, se aplica la ecuación de Rackett a cada uno de ellos, y se representan gráficamente los resultados obtenidos en las Figuras 1, 2 y 3. Se han representado además, las medidas experimentales de densidad nombradas (**Medidas Experimentales**), obtenidas del trabajo (Cedeño *et al.*, 1999) como se ha dicho anteriormente.

## 6.1 Análisis de Resultados

Observando las Figuras 1, 2 y 3 tenemos:

- Para los tres ácidos grasos en la gama de temperatura analizada, hay desviaciones muy variables entre los valores de densidad estimados por la ecuación de Rackett y las medidas experimentales, lo cual refleja valores de Tbp, Tc, Pc y Zra no adecuados.
- Los valores de densidad estimados para el **Grupo 1**, reflejan comportamientos que se alejan con respecto a las medidas realizadas para los tres ácidos grasos estudiados. Los porcentajes de error promedios calculados con respecto a las medidas, son respectivamente para el **ácido palmítico 23,1 %**, para el **ácido esteárico 23,6 %** y para el **ácido oleico 30,4 %**.
- Se observa un buen comportamiento de los Grupos 19 y 20 con respecto a las medidas realizadas para los tres ácidos grasos objeto de estudio. El porcentaje de error promedio que se obtiene del **Grupo 19** con respecto a las medidas realizadas es en el caso del **ácido palmítico 0,9 %**, en el caso del **ácido esteárico 0,8 %** y en el caso del **ácido oleico 0,1 %**. Por su parte el porcentaje de error promedio del **Grupo 20** con respecto a las medidas realizadas es para el caso del **ácido palmítico 0,6 %**, para el **ácido esteárico 0,7 %** y para el **ácido oleico 0,5 %**.
- Existen otros grupos para los tres ácidos grasos cuyos valores de densidad obtenidos, manifiestan resultados similares a los que se obtienen, tanto por los Grupos 19 y 20 como por las medidas experimentales. Los grupos que manifiestan este comportamiento son respectivamente para cada ácido graso:

Acido palmítico: Grupos 14 (1,6 %) y 15 (3,3 %)

Acido esteárico: Grupos 7 (2,2 %), 8 (3,6 %) y 18 (0,2 %)

Acido Oleico: Grupos 7 (3,1 %), 8 (2,8 %), 14 (3,7 %), 26 (2,1 %) y 27 (0,4 %)

- La dispersión de los resultados obtenidos en la estimación de densidad por la ecuación de Rackett con los diferentes Grupos muestra la influencia decisiva del método empleado para estimar Tc, no siendo así para el caso estimar Pc.
- En los resultados de la aplicación de la ecuación de Rackett para el resto de los Grupos, se observa una separación mayor con respecto a las medidas experimentales. Los valores obtenidos reflejan además, porcentajes de error diferentes según sea el ácido graso. Los resultados obtenidos en estos casos reflejan para el *ácido palmítico* porcentajes de error entre el 25 y el 52 %; en el caso del *ácido esteárico* entre el 25 y el 40 %, y para el caso del *ácido oleico* entre el 30 y el 92 %.

Tabla IV  
Grupos formados para los ácidos palmítico, esteárico y oleico

Grupos	Palmítico			Esteárico			Oleico		
	Tc (K)	Pc (bar)	Zra	Tc (K)	Pc (bar)	Zra	Tc (K)	Pc (bar)	Zra
1	785,95	14,68	0,20761	795,39	13,26	0,20242	783,09	13,55	0,20311
2	780,01		0,19857	800,18		0,19669	777,08		0,19594
3	777,15		0,19857	790,54		0,19669	786,98		0,20311
4	782,46		0,20140	802,99		0,19669	791,81		0,19876
5	799,89		0,22124	807,92		0,20242	807,92		0,21599
6	799,89		0,21924	805,10		0,19918	819,82		0,23701
7	799,89		0,20462	819,00		0,22580	819,82		0,23393
8				819,00		0,22389	819,82		0,22673
9				819,00		0,21405			
10	785,95	14,08	0,21028	795,39	12,25	0,20783	783,09	12,76	0,20713
11	780,01		0,20137	800,18		0,20228	777,08		0,20012
12	777,15		0,20137	790,54		0,20232	786,98		0,20713
13	782,46		0,20416	802,99		0,20228	791,81		0,20289
14	799,89		0,22369	807,92		0,20783	807,92		0,21972
15	799,89		0,22172	805,10		0,20470	819,82		0,24026
16	799,89		0,20733	819,00		0,23049	819,82		0,23725
17				819,00		0,22864	819,82		0,23022
18				819,00		0,21911			
19	799,89		0,22670	819,00		0,22050	819,41		0,22300
20	799,89		0,22641	819,00		0,22041	819,41		0,22344
21	785,95	15,12	0,20574	795,39	13,63	0,20058	783,09	13,88	0,20148
22	780,01		0,19659	800,18		0,19480	777,08		0,19424
23	777,15		0,19659	790,54		0,19483	786,98		0,20148
24	782,46		0,19946	802,99		0,19480	791,81		0,19709
25	799,89		0,21951	807,92		0,20058	807,92		0,21449
26	799,89		0,21749	805,10		0,19731	819,82		0,23570
27	799,89		0,20271	819,00		0,22421	819,82		0,23259
28				819,00		0,22228	819,82		0,22533
29				819,00		0,21233			
30	785,95	15,76	0,20314	795,39	13,96	0,19896	783,09	16,36	0,19043
31	780,01		0,19385	800,18		0,19313	777,08		0,18274
32	777,15		0,19385	790,54		0,19317	786,98		0,19043
33	782,46		0,19676	802,99		0,19313	791,81		0,18577
34	799,89		0,21712	807,92		0,19896	807,92		0,20425
35	799,89		0,21506	805,10		0,19567	819,82		0,22679
36	799,89		0,20006	819,00		0,22281	819,82		0,22349
37				819,00		0,22086	819,82		0,21577
38				819,00		0,21083			

El Grupo 1, corresponde con los valores del Caso Base.

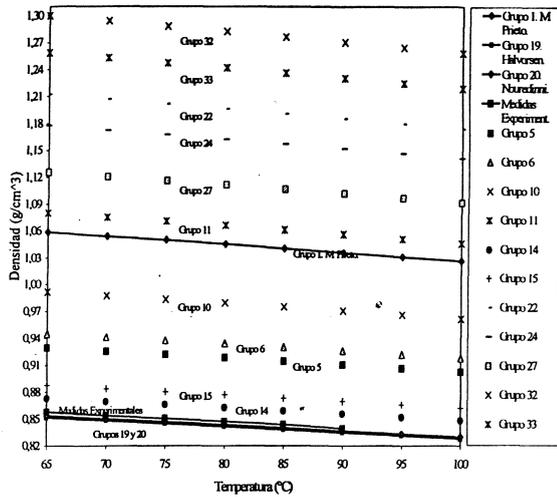


Figura 1  
Densidades para el ácido palmítico estimadas por la ecuación de Rackett por diferentes Grupos

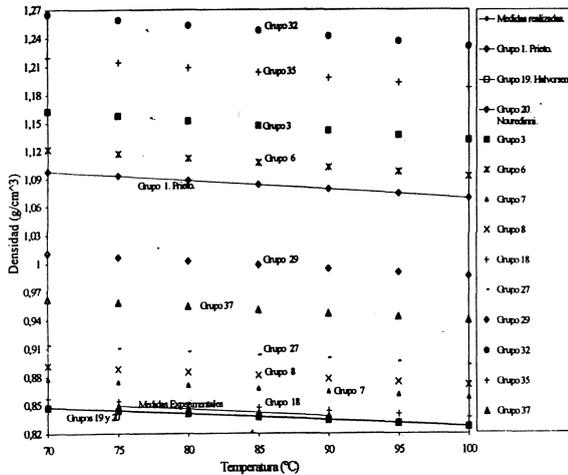


Figura 2  
Densidades para el ácido esteárico estimadas por la ecuación de Rackett por diferentes Grupos

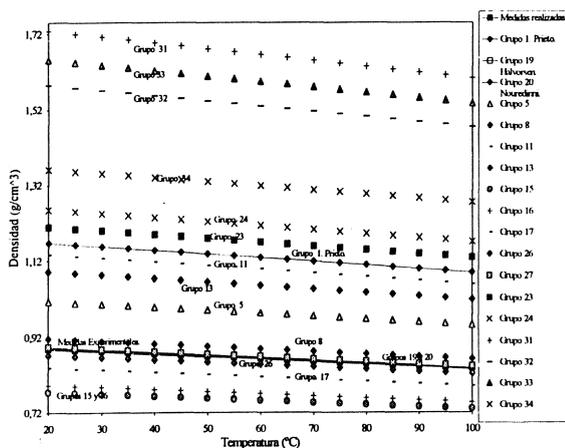


Figura 3  
Densidades para el ácido oleico estimadas por la ecuación de Rackett por diferentes Grupos

7. CONCLUSIONES

Después de haber realizado este trabajo, llegamos a las siguientes conclusiones:

1. Queda demostrada la influencia decisiva que tienen los parámetros críticos, y el valor de Zra a la hora de estimar la densidad con el empleo de la ecuación de Rackett para los ácidos grasos palmítico, esteárico y oleico.
2. El método de Fedors para estimar la temperatura crítica, es el método que mejores resultados ha dado a la hora de estimar la densidad con el uso de la ecuación de Rackett.
3. Los valores de Tc, Pc y Zra citados por Halvorsen y Nouredinni en sus trabajos, han resultado ser valores adecuados para estimar la densidad obteniéndose en todos los casos porcentajes de error inferiores al 1 %. De igual manera, son favorables según el tipo de ácido graso, los parámetros que vienen recogidos en los Grupos 7, 14, 15, 18, 26 y 27.
4. Los parámetros críticos estimados por los métodos comentados aquí, al igual que el factor Zra, no influyen de la misma forma para los tres ácidos grasos analizados en este trabajo. De estimar la densidad por la ecuación de Rackett no empleando los valores adecuados de estos parámetros, se pueden incurrir para el caso del ácido oleico en porcentajes de error que triplican los porcentajes de error que se cometen con respecto a los ácidos grasos palmítico y esteárico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores hacen constar su agradecimiento a:

- La Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, por la ayuda recibida para la realización de este trabajo: ALI 95 0517.
- Al Instituto de Cooperación Iberoamericana (ICI), por la beca proporcionada para la realización de la Tesis Doctoral.

BIBLIOGRAFÍA

Bretsznajder, S. (1971).—«Prediction of Transport & Other Physical Properties of Fluids».—Polonia: Pergamon Press, 59-64.  
 Cedeño, F. O., Prieto M. M., Alonso R. y Bada J. C. (1999).—«Estudio de la Densidad y la Viscosidad de Algunos Ácidos Grasos Puros».—Grasas y Aceites. (In press).  
 Formo, M. W., Jungermann, E., Norris, F. A. y Sonntag, N. O. (1979).—«Bailey's Industrial Oil and Fat».—New York: Daniel Swern. 4th edn, 205-206.  
 Gunstone, F. D., Harwood, J. L. y Padley F. B. (1986).—«The Lipids Handbook».—London N.Y.: Chapman and Hall Ltd., 350-351.

- Halvorsen, J. D., Mammel, W. C. Jr., y Clements, L. D. (1992).—«Density Estimation for Fatty Acids and Vegetable Oils Based on Their Fatty Acid Composition».—*J Am. Oil Chem. Soc.* **70**, 875-880.
- Markley, K. S. (1947).—«Fatty Acids».—New York: Interscience Publisher, 161-163.
- Noureddini, H., Teoh, B. C. y Clements, L. D. (1992).—«Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids».—*J Am. Oil Chem. Soc.* **69**, 1184-1188.
- Perry, R. H., Green, D. W. y Maloney, J. O. (1992).—«Manual del Ingeniero Químico».—Liley, P. E., Reid, R. C. y Buck, E. (ed): Datos físicos y químicos-3. New York: 6th edn., McGraw-Hill, 40-51.
- Prieto, M. M., Bada, J. C. y Lombardía, M. I. (1998).—«Estudio de algunas propiedades de los Ácidos Grasos obtenidos como destilados en la desodorización de aceites comestibles».—*Grasas y Aceites*. Vol. 49, Fasc. 2, 151-158.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. y Poling, B. E. (1987).—«The Properties of Gases & Liquids».—New York: 4th edn, McGraw-Hill, 14-68, (a).
- Reid, R. C. y Sherwood, T. K. (1968).—«Propiedades de los Gases y Líquidos. Su Estimación y Correlación».—México: 1<sup>ra</sup> edn. Uthea, 12-28, (b).
- Weast, R.C. (1988).—«CRC Handbook of Chemistry and Physics».—CRC Press, Florida: 1st Edition Student, 385-495.

Recibido: Julio 1998  
Aceptado: Febrero 1999