

Estudio de la densidad y de la viscosidad de algunos ácidos grasos puros

Por Fidel Oscar Cedeño González * ¹, M.^a Manuela Prieto González ², Juan Carlos Bada Gancedo ³
y Rafael Alonso Suárez ⁴

¹ Departamento de Explotación Industrial, Facultad de Mecánica. Universidad de Cienfuegos. Ctra. 4 Caminos, s/n. Cienfuegos, Cuba.

² Departamento de Energía, E.T.S. de Ingenieros Industriales de Gijón. Universidad de Oviedo. Edificio de Energía. Campus de Viesques. Ctra. Villaviciosa, s/n. 33204 Gijón. Asturias, España.

³ Instituto de Productos Lácteos de Asturias. C.S.I.C. Carretera de Infiesto, s/n. 33300 Villaviciosa, Asturias, España.

⁴ Departamento de Energía, E.T.S.I.M.O. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Oviedo. Universidad de Oviedo. C/. Independencia, 13. 33004 Oviedo, Asturias, España.

RESUMEN

Estudio de la densidad y de la viscosidad de algunos ácidos grasos puros.

En este trabajo se realiza un estudio experimental de acuerdo con los métodos de análisis de la ASTM de las propiedades físicas, densidad y viscosidad en los ácidos grasos palmítico, esteárico y oleico; compuestos que están presentes en los efluentes de la desodorización de aceites comestibles, con vistas a la caracterización físico química necesaria en el diseño de condensadores y congeladores de superficie que pueden aplicarse a la recuperación de estos efluentes. Las medidas se realizan de 5 en 5 °C entre temperaturas muy próximas a las de solidificación en cada compuesto, de gran interés en nuestro estudio, y los 100 °C. Se contrastan los valores de estas propiedades, con los que aparecen en la literatura y se correlacionan las medidas experimentales. También se obtienen valores de la densidad aplicando la ecuación de Rackett y de la viscosidad dinámica utilizando la ecuación de Andrade, que se comparan con medidas experimentales. Se presentan, además, datos experimentales de la viscosidad dinámica del ácido oleico a baja temperatura (entre 0 y 24 °C), por ser de interés para el diseño de los equipos anteriormente mencionados.

PALABRAS-CLAVE: *Acido esteárico - Acido oleico - Acido palmítico - Densidad - Viscosidad.*

SUMMARY

Study of the density and viscosity of some pure fatty acids.

An experimental study is carried out according to ASTM analysis methods of two physical properties, density and viscosity, of palmitic, stearic and oleic fatty acids; compounds which are present in the deodorization effluents of edible oils, with a view to their physical chemical characterisation needed for the design of surface condensers and freezers that could be employed in the recovery of these effluents. The measures are carried out every 5 °C, from temperatures close to those of solidification in each compound, of great interest in our study, to 100 °C. The values of these properties are contrasted with those that appear in the literature, and the experimental measures are correlated. Values of the density are also obtained applying Rackett's equation and those

of dynamic viscosity using Andrade's equation, and then compared with experimental measures. Experimental data of the dynamic viscosity for oleic acid at low temperatures (between 0 and 24 °C) are also presented, because of their interest in the design of the previously mentioned equipment.

KEY-WORDS: *Density - Oleic acid - Palmitic acid - Stearic acid - Viscosity.*

1. INTRODUCCIÓN

En el proceso de desodorización de aceites comestibles se obtiene un gas formado esencialmente por una mezcla de diversos ácidos grasos y un gas que puede ser vapor de agua o nitrógeno, utilizado para el arrastre de los destilados. Para la industria, es interesante recuperar los ácidos grasos y otros subproductos de la destilación con la mayor pureza y la menor degradación posibles. Un procedimiento para la recuperación, consiste en condensar los ácidos grasos en cambiadores de superficie de carcasa y tubos. Para diseñar estos equipos, es necesario conocer las propiedades físicas densidad y viscosidad en los ácidos grasos mayoritarios en los destilados. Los ácidos grasos mayoritarios para los aceites y los destilados de aceites de oliva, girasol y soja son: palmítico, esteárico, oleico, y linoléico. (Ghosh *et al.*, 1996) y (Ruiz, 1993).

En el presente trabajo se realiza un estudio experimental de acuerdo con los métodos de análisis de la ASTM de las propiedades físicas, densidad y viscosidad en los ácidos grasos palmítico, esteárico y oleico; estos compuestos están presentes en los efluentes de la desodorización de aceites comestibles, con vistas a la caracterización físico química necesaria en el diseño de condensadores y congeladores de superficie que se convierten en los recuperadores de estos efluentes. Las medidas se realizan de 5 en 5 °C entre temperaturas muy próximas a las de solidifica-

ción de cada compuesto, de muy interesante en nuestro estudio, y los 100 °C. Se contrastan los valores de estas propiedades, con los que aparecen en la literatura y se correlacionan las medidas experimentales. También se obtienen valores de la densidad aplicando la ecuación de Rackett y de la viscosidad dinámica utilizando la ecuación de Andrade, que se comparan con medidas experimentales. Se presentan, además, datos experimentales de la viscosidad dinámica del ácido oleico a baja temperatura (entre 0 y 24 °C), por ser de interés para el diseño de los equipos anteriormente mencionados.

Estimación de Densidades de Líquidos.

Para estimar las densidades de ácidos grasos puede aplicarse la ecuación modificada de Rackett citada en (Reid *et al.*, 1987) y en (Perry *et al.*, 1992). 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:

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

donde:

- V_s es el volumen molar; (cm³/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.cm³/mol.K).
- T_r es la temperatura reducida, (T/T_c).

La ecuación (1) ha sido empleada en (Noureddini *et al.*, 1992, a), para estimar la densidad de aceites vegetales y de ácidos grasos en función de la temperatura. En el mencionado trabajo se ofrecen además, datos correspondientes a medidas de densidades de ácidos grasos, realizadas cada 11,1 °C y en algún caso cada 16,7 °C, en los intervalos de temperatura siguientes: para el ácido palmítico de 71,1 a 110 °C, para el ácido esteárico de 82,2 a 121,1 °C y para el ácido oleico de 23,9 a 110 °C. Estos valores, unidos a los valores de densidad que se publican en (Markley, 1947), (Pryde, 1979), (Weast, 1988), (Riddick *et al.*, 1986) y (Eckey, 1954), se toman como base de comparación en el presente trabajo, para analizar los resultados experimentales que se obtendrán para cada ácido graso, en diferentes intervalos de temperatura. Para la aplicación de la ecuación de Rackett se han utilizado los parámetros críticos que se citan en (Halvorsen *et al.*, 1993), y se resumen en la Tabla I.

Tabla I
Tabla resumen de los parámetros característicos de los ácidos grasos, según (Halvorsen *et al.*, 1993)

Parámetro	Palmítico	Esteárico	Oleico
T _c , (°C)	526,74	545,85	546,26
P _c , (bar)	14,08	12,25	12,76
Z _{ra}	0,2267	0,2205	0,2230

Estimación de Viscosidades de Líquidos

Casi siempre se asume con una buena aproximación, un comportamiento lineal del logaritmo neperiano de la viscosidad con el inverso de la temperatura absoluta. Una ecuación que refleja este comportamiento, es la llamada *ecuación de Vogel*, la cual ofrece buenos resultados para líquidos orgánicos. Esta ecuación tiene la siguiente forma:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T + C} \quad (2)$$

donde:

- A, B, y C parámetros obtenidos según el tipo de sustancia.
- T temperatura, (K).

En (Reid *et al.*, 1987), (Riddick *et al.*, 1986) y (Weast, 1988), se han publicado valores de los parámetros A, B y C, aunque para la mayoría de las sustancias, el valor de la constante C se desprecia, siendo entonces conocida como ecuación de Andrade, ecuación citada por (Reid *et al.*, 1987) y (Perry *et al.*, 1992). Dicha expresión tiene la forma:

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} \quad (3)$$

Los parámetros A y B en el caso de los ácidos grasos estudiados, se citan en (Reid *et al.*, 1987), y se muestran en la Tabla II.

Tabla II
Parámetros de la ecuación de Andrade para determinar la viscosidad de líquidos

Nombre	A	B	Rango (°C)	η , (cP) (T (°C))
Ac. Palmítico	-6.103	2.785e + 03	70 a 100	7.8 (70)
Ac. Esteárico	-7.415	3.338e + 03	70 a 110	7.7 (80)
Ac. Oleico	-5.907	2.760e + 03	20 a 200	29.4 (25)

Para valores de viscosidad a temperaturas que se encuentren fuera del rango que se da en la Tabla II, se utiliza la gráfica de aproximación de Lewis-Squires, citada en (Reid *et al.*, 1987), la cual refleja el hecho empírico de que la viscosidad a una cierta temperatura, puede obtenerse tomando como referencia la viscosidad a la temperatura extremo del intervalo más próxima. Esta gráfica puede ser expresada, en forma de ecuación como se muestra en (4):

$$\mu^{-0.261} = \mu_{conocida}^{-0.261} + \frac{T - T_{conocida}}{233} \quad (4)$$

donde:

T	temperatura, (K).
T _{conocida}	temperatura conocida extremo del intervalo, (K).
μ	viscosidad del líquido a la temperatura T, (cP)
μ _{conocida}	viscosidad a la temperatura T _{conocida} del extremo del intervalo, (cP)

En el trabajo de (Noureddini *et al.*, 1992, b) se publican datos experimentales de viscosidades de ácidos grasos, para los ácidos grasos palmítico, esteárico y oleico. Los intervalos de temperaturas empleados en este caso, son iguales a los empleados por el mismo autor en el caso de la densidad.

En las fuentes (Markley, 1947), (Eckey *et al.*, 1954), (Weast, 1988) y (Reid *et al.*, 1987), se citan además valores de viscosidades para estos ácidos grasos. Todos estos valores, se toman como base de comparación en el presente trabajo para analizar los resultados experimentales que se obtendrán para cada ácido graso, en diferentes intervalos de temperatura.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Densidad

Se usan picnómetros de 10 y 25 cm³ calibrados según el procedimiento citado en «Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Soaps» (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1954), para garantizar una correcta medida. También se tiene en cuenta la corrección por efecto del empuje del aire. Para ello, se realizan medidas de temperatura y presión atmosférica. La precisión del termómetro es de 0,1 °C, y la precisión del barómetro de columna de mercurio es de 0,1 mm Hg. Se utiliza una balanza analítica para las pesadas a realizar tipo Mettler, modelo AE 240, precisión de indicación 0,1 mg.

Los intervalos de las medidas experimentales realizadas son: para el ácido palmítico de 65 a 90 °C, para el ácido esteárico de 75 a 90 °C y para el ácido oleico de 20 a 90 °C. La aparición de la fase sólida para los ácidos palmítico y esteárico, provoca la ne-

cesidad de adaptar el sistema de medida, mediante la utilización de ciertos accesorios que permitan que el capilar del picnómetro esté completamente sumergido y no en contacto con el ambiente. Se evita así el enfriamiento del capilar y la solidificación de la sustancia al estar en contacto con el aire. La solidificación del ácido graso en el capilar imposibilitaría la expulsión del líquido, y como consecuencia se tendría un volumen incorrecto de sustancia en el picnómetro. La adaptación del sistema de medida no es necesaria para el ácido oleico, cuya temperatura de solidificación se encuentra alrededor de los 15 °C.

Viscosidad

Se trabaja con dos viscosímetros de tubo capilar Ostwald y un viscosímetro rotatorio.

Los viscosímetros capilares son del tipo Canon-Fenske para líquidos transparentes según las normas ASTM D 445 y ASTM D 2515; uno de 75 y otro de 200, en función del tipo de ácido graso y la gama de temperatura de trabajo, obteniéndose como medida la viscosidad cinemática, expresada en centistokes.

En el procedimiento experimental, se realizan varias medidas del tiempo que tarda el líquido en pasar de una rama a otra del viscosímetro Ostwald y se determina el valor promedio (τ) de estos tiempos a las temperaturas previstas. Conociéndose el valor de las constantes (c) de los dos viscosímetros Ostwald utilizados, se puede determinar la viscosidad cinemática (ν), por la expresión siguiente:

$$\nu = c \cdot \tau \quad (5)$$

Los valores de las constantes (c) para cada instrumento, son facilitados por las firmas suministradoras de los mismos. Estas constantes pueden ser además obtenidas, utilizando líquidos patrones suministrados por las firmas. No se han tenido en cuenta las correcciones por efecto de la fuerza gravitacional, cambio de energía cinética o tensión superficial de la muestra.

La viscosidad dinámica (μ) se obtiene a partir de las medidas de viscosidad cinemática y la densidad medida (ρ), expresada en (g/cm³):

$$\mu = \rho \cdot \nu \quad (6)$$

Para realizar medidas de la viscosidad a baja temperatura, se trabaja con un viscosímetro rotatorio Coutte-Searle, modelo RN, proyectado para realizar medidas de la viscosidad dinámica expresada en centipoise. La sensibilidad de este aparato es de +/- 3 %.

Las medidas de viscosidad dinámica realizadas con el viscosímetro rotatorio, se obtienen a partir de la siguiente expresión:

$$\mu = K \cdot N \cdot \alpha \quad (7)$$

donde:

- K constante del cilindro utilizado; 0.94 cP/Skt
 N número de revoluciones empleadas; 160, 80 y 40 r.p.m.
 α deflexión señalada por la aguja sobre la escala; (Skt)
 μ viscosidad dinámica; (cP)

Los intervalos de las medidas realizadas en el caso de la viscosidad son: para el ácido palmítico de 65 a 100 °C, para el ácido esteárico de 70 a 100 °C y para el ácido oleico de 25 a 100 °C. Entre las temperaturas de 25 y 50 °C, se trabaja con el viscosímetro Ostwald 75, y de 55 hasta los 100 °C se trabaja con el Ostwald 200, debido al cambio de viscosidad de la sustancia.

Para las medidas de densidad y viscosidad se trabaja además con tres baños termostáticos:

- Baño termostático modelo *Hetotherm*, rango de temperatura de -60 a 160 °C en condiciones standard y estabilidad térmica de 0,002 °C/°C.
- Baño termostático modelo *A. Ginglardi & Figglio*, rango de temperatura de 10 a 90 °C en condiciones standard y estabilidad térmica de 0,2 °C/°C.
- Baño termostático modelo *Sur Berlín*, rango de temperatura de 10 a 100 °C en condiciones standard y estabilidad térmica de 0,2 °C/°C.
- Los termómetros utilizados tienen 0,1 °C de precisión.

En la Tabla III se muestran para los ácidos grasos utilizados, las características de pureza y el fabricante suministrador de los mismos.

Tabla III
Características de los ácidos grasos

Características	Palmítico	Esteárico	Oleico
Pureza	99,3%	97%	99,9%
Fabricante	Merck	Merck	Merck

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para realizar la comparación de resultados, se determina el porcentaje de error de la correlación con respecto a la fuente consultada (r) por medio de la expresión:

$$r = \left[\frac{(\text{propiedad}_{\text{fuente}} - \text{propiedad}_{\text{correlación}})}{\text{propiedad}_{\text{correlación}}} \right] * 100 \quad (8)$$

Este valor puede resultar positivo o negativo, lo cuál implica que el valor comparado respecto al obtenido con la correlación será de mayor o menor magnitud. Por su parte, el valor del porcentaje de error promedio (\bar{r}) se determina, promediando aritméticamente los valores absolutos de los porcentajes de error obtenidos a cada temperatura

Medidas de Densidad de Ácidos Grasos

Los resultados experimentales para todos los ácidos grasos se muestran en la Tabla IV. En todos los casos se obtiene una tendencia del tipo lineal de la densidad como función de la temperatura. Realizando un ajuste de los datos para cada uno de los ácidos grasos, podemos obtener las ecuaciones que los aproximan y los coeficientes de correlación para cada uno de ellos. Las correlaciones obtenidas se muestran en la Tabla V.

Tabla IV
Medidas de densidad (g/cm³), para los ácidos grasos

Temp. (°C)	Palmítico	Esteárico	Oleico
20			0,8939
25			0,8904
30			0,8854
35			0,8835
40			0,8801
45			0,8766
50			0,8733
55			0,8698
60			0,8667
65	0,8577		0,8628
70	0,8538		0,8594
75	0,8506	0,8490	0,8560
80	0,8470	0,8457	0,8526
85	0,8437	0,8418	0,8495
90	0,8392	0,8381	0,8458

Tabla V
Correlaciones obtenidas para estimar la densidad (g/cm^3), para los ácidos grasos

Ácido Graso	Ecuación	R ²	Rango de Aplicación
Palmítico	$\rho = -0,0007 \cdot T + 0,9047$	0,9980	65 - 100
Esteárico	$\rho = -0,0007 \cdot T + 0,9042$	0,9988	75 - 100
Oleico	$\rho = -0,0007 \cdot T + 0,9071$	0,9992	20 - 100

En las Tablas VI, VII y VIII se realizan para los ácidos grasos estudiados, una comparación entre los valores obtenidos con la ecuación de Rackett citados en (Noureddini *et al.*, 1992, a), y que nombraremos **Rackett**. «Noureddini», las medidas experimentales realizadas citadas en la misma

fente, que nombraremos **Medida**. «Noureddini», los resultados que se obtienen de estimar la densidad por la ecuación de Rackett, que nombraremos **Rackett**, y las correlaciones obtenidas de los resultados experimentales, que nombraremos **Ec. Ajust.**

Tabla VI
Comparación de valores de la densidad (g/cm^3), para el ácido palmítico con diferentes fuentes

Temp (°C)	Rackett «Noureddini»	Medidas «Noureddini»	Rackett	Ec. Ajust.	r ¹	r ²	r ³
71,1	0,8494	0,8496	0,8475	0,8549	-0,65	-0,62	-0,87
82,2	0,8419	0,8412	0,8400	0,8472	-0,62	-0,70	-0,85
98,9	0,8305	0,8302	0,8286	0,8355	-0,59	-0,63	-0,82
110	0,8228	0,8237	0,8209	0,8277	-0,59	-0,48	-0,82

r¹: porcentaje de error de la Rackett. «Noureddini», con respecto a la Ec. Ajuste, (%).

r²: porcentaje de error de la Med. «Noureddini», con respecto a la Ec. Ajuste, (%).

r³: porcentaje de error de la Rackett, con respecto a la Ec. Ajuste, (%).

Tabla VII
Comparación de valores de la densidad (g/cm^3), para el ácido esteárico con diferentes fuentes

Temp (°C)	Rackett «Noureddini»	Medidas «Noureddini»	Rackett	Ec. Ajust.	r ¹	r ²	r ³
82,2	0,8388	0,8387	0,8391	0,8467	-0,93	-0,94	-0,90
98,9	0,8276	0,8276	0,8279	0,8350	-0,88	-0,88	-0,85
110	0,8201	0,8217	0,8204	0,8272	-0,86	-0,66	-0,82

r¹: porcentaje de error de la Rackett. «Noureddini», con respecto a la Ec. Ajuste, (%).

r²: porcentaje de error de la Med. «Noureddini», con respecto a la Ec. Ajuste, (%).

r³: porcentaje de error de la Rackett, con respecto a la Ec. Ajuste, (%).

Tabla VIII
Comparación de valores de la densidad (g/cm^3), para el ácido oleico con diferentes fuentes

Temp ($^{\circ}\text{C}$)	Rackett «Noureddini»	Medidas «Noureddini»	Rackett	Ec. Ajust.	r^1	r^2	r^3
23,9	0,8910	0,8928	0,8877	0,8904	0,07	0,27	-0,30
37,8	0,8820	0,8828	0,8787	0,8806	0,15	0,25	-0,22
48,9	0,8748	0,8753	0,8715	0,8729	0,22	0,28	-0,15
60	0,8675	0,8674	0,8643	0,8651	0,28	0,27	-0,10
71,1	0,8602	0,8605	0,8569	0,8573	0,33	0,37	-0,04
82,2	0,8528	0,8521	0,8496	0,8496	0,38	0,30	0,00
98,9	0,8415	0,8400	0,8384	0,8379	0,43	0,25	0,06
110	0,8340	0,8327	0,8308	0,8301	0,47	0,31	0,09

r^1 : porcentaje de error de la Rackett. «Noureddini», con respecto a la Ec. Ajuste, (%).

r^2 : porcentaje de error de la Med. «Noureddini», con respecto a la Ec. Ajuste, (%).

r^3 : porcentaje de error de la Rackett, con respecto a la Ec. Ajuste, (%).

Se debe aclarar que los resultados de la ecuación de Rackett en (Noureddini *et al.*, 1992, a) y en este trabajo son ligeramente diferentes, debido a la utilización de diferentes valores del término Zra en el trabajo de Noureddini: Zra = 0,22641 para el ácido palmítico, Zra = 0,22041 para el ácido esteárico y Zra = 0,22344 para el ácido oleico.

Los porcentajes de error r^1 , r^2 y r^3 , que se obtienen en la Tabla VI, la Tabla VII y la Tabla VIII, muestran en todo momento resultados adecuados para todos los ácidos grasos analizados. Estos porcentajes de error, en la mayoría de los casos ofrecen resultados negativos, excepto para el ácido oleico, aunque los mismos tienen en todo momento un valor pequeño. Los porcentajes de error promedio que se obtienen para cada ácido graso ofrecen resultados adecuados. Para el caso del ácido palmítico se obtienen respectivamente; $r^1 \cong 0,61\%$, $r^2 \cong 0,61\%$ y $r^3 \cong 0,84\%$, para el ácido esteárico; $r^1 \cong 0,89\%$, $r^2 \cong 0,86\%$ y $r^3 \cong 0,83\%$; y para el ácido oleico; $r^1 \cong 0,29\%$, $r^2 \cong 0,29\%$ y $r^3 \cong 0,12\%$.

En la Tabla IX se realiza una comparación de los valores que resultan de la aplicación de las correlaciones obtenidas aquí para cada ácido graso, con los datos de densidades citados por (Markley, 1947), (Pryde, 1979), (Eckey, 1954), (Weast, 1988) y (Riddick *et al.*, 1986).

Los porcentajes de error para los casos de los ácidos palmítico y esteárico con respecto a (Pryde, 1979) y (Eckey, 1954), son del 0,9 % y 1,1%, respectivamente. Para el ácido oleico la correlación propuesta ofrece valores de porcentajes de error menores que para el resto de los ácidos, siendo estos menores del 0,3 %.

Tabla IX
Comparación de valores de la densidad de otras fuentes (g/cm^3), y porcentajes de error con respecto a las correlaciones propuestas (%), para los ácidos grasos

Ácidos	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Fuentes consultadas				
		Markley	Pryde	Eckey	Weast	Riddick
Palmítico	80		0,8414 (-0,9)	0,841 (-0,9)		
Esteárico	80		0,839 (-1,1)	0,839 (-1,1)		
Oleico	15	0,8939 (-0,3)				0,8939 (-0,3)
	17,7	0,8950 (0,0)				
	20	0,8905 (-0,3)	0,8905 (0,3)		0,8935 (0,0)	
	25	0,8870 (-0,3)				0,887 (-0,3)
	30	0,8835 (-0,3)				
	60	0,8634 (-0,2)				
	80			0,85 (-0,1)		
	90	0,8429 (-0,1)				0,8429 (-0,1)

Medidas de Viscosidad de Ácidos Grasos

Los resultados experimentales de viscosidad cinemática se muestran en la Tabla X, y como se ha dicho anteriormente, es necesario expresarlos en términos de viscosidad dinámica para la comparación con las diferentes fuentes consultadas. Utilizan-

do la ecuación (6) y las correlaciones para estimar la densidad, obtenidas anteriormente, podemos calcular la viscosidad dinámica para cada ácido graso. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla XI.

En la Tabla XII, se muestran las correlaciones y los coeficientes de correlación para cada uno de los ácidos grasos.

Tabla X
Medidas de viscosidad cinemática (cSt),
para los ácidos grasos

Temp. (°C)	Palmitico	Esteárico	Oleico
25			32,95
30			27,34
35			22,99
40			19,59
45			16,78
50			14,45
55			12,54
60			11,02
65	9,96		9,74
70	8,87	9,74	8,60
75	7,86	9,74	7,67
80	7,04	9,05	6,96
85	6,32	8,35	6,27
90	5,70	7,49	5,67
95	5,16	6,63	5,18
100	4,69	5,96	4,79

Tabla XI
Viscosidades dinámicas (cP), en función de las
medidas realizadas

Temp. (°C)	Palmitico	Esteárico	Oleico
25			29,31
30			24,23
35			20,29
40			17,22
45			14,69
50			12,61
55			10,89
60			9,53
65	8,55		8,39
70	7,59	10,16	7,38
75	6,70	8,30	6,55
80	5,97	7,68	5,92
85	5,34	7,05	5,31
90	4,80	6,30	4,78
95	4,32	5,55	4,35
100	3,92	4,98	4,01

Tabla XII
Correlaciones obtenidas para estimar la viscosidad dinámica (cP), para los ácidos grasos

Ácido Graso	Ecuación	R ²	Rango de Aplicación
Palmitico	$\mu = 17922 \cdot T^{-1,83}$	0,9993	65 - 100
Esteárico	$\mu = -0,1357 \cdot T + 18,5201$	0,9983	75 - 100
Oleico	$\mu = -7,887 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 0,0202 \cdot T^2 - 1,8258 \cdot T + 63,16$	0,9993	25 - 100

Las Tablas XIII, XIV y XV, muestran una comparación entre los resultados experimentales obtenidos en (Noureddini *et al.*, 1992, b), que nombraremos **Medida. «Noureddini»**, los resultados que se obtie-

nen de estimar la viscosidad por la ecuación de Andrade (3), que llamaremos **Andrade**, y los valores que se obtienen del empleo de las correlaciones obtenidas en este trabajo, que llamaremos **Ec. Ajust.**

Tabla XIII
Comparación de valores de la viscosidad dinámica (cP), para el ácido palmítico con diferentes fuentes

Temp (°C)	Medidas «Noureddini»	Andrade	Ec. Ajust.	r ¹	r ²
65			8,625		
70		7,486	7,531		-0,6
71,1	7,64	7,294	7,319	4,4	-0,3
75		6,662	6,638		0,4
80		5,949	5,898		0,9
82,2	5,8	5,665	5,613	3,3	0,9
85		5,329	5,279		0,9
90		4,787	4,755		0,7
95		4,314	4,307		0,2
98,9	4,18	3,985	4,001	4,5	-0,4
100		3,898	3,921		-0,6

r¹: porcentaje de error de la Med. «Noureddini», con respecto a Ec. Ajuste, (%).

r²: porcentaje de error de Andrade con respecto a la Ec. Ajuste, (%).

Tabla XIV
Comparación de valores de la viscosidad dinámica (cP), para el ácido esteárico con diferentes fuentes

Temp (°C)	Medidas «Noureddini»	Andrade	Ec. Ajust.	r ¹	r ²
70		10,194	9,021		13,0
75		8,864	8,343		6,2
80		7,738	7,664		1,0
82,2	7,31	7,297	7,366	-0,8	-0,9
85		6,780	6,986		-2,9
90		5,963	6,307		-5,5
95		5,263	5,629		-6,5
98,9	5,08	4,785	5,099	-0,4	-6,2

r¹: porcentaje de error de la Med. «Noureddini», con respecto a Ec. Ajuste, (%).

r²: porcentaje de error de Andrade con respecto a la Ec. Ajuste, (%).

Tabla XV
Comparación de valores de la viscosidad dinámica (cP), para el ácido oleico con diferentes fuentes

Temp (°C)	Medidas «Noureddini»	Andrade	Ec. Ajust.	r ¹	r ²
20		33,38	34,09		-2,1
23,9	29,00	29,64	29,99	-3,3	-1,2
37,8	17,70	19,56	18,75	-5,6	4,3
48,9	13,20	14,40	12,96	1,9	11,1
60	9,32	10,82	9,30	0,3	16,4
71,1	7,27	8,28	7,11	2,2	16,4
82,2	5,61	6,44	5,76	-2,6	11,8
98,9	4,08	4,55	3,87	5,3	17,4

r¹: porcentaje de error de la Med. «Noureddini», con respecto a Ec. Ajuste, (%).

r²: porcentaje de error de Andrade con respecto a la Ec. Ajuste, (%).

Para el ácido palmítico (Tabla XIII), **Ec. Ajust.** ofrece resultados muy similares a los que se obtienen por **Andrade** en la gama de temperatura entre 70 y 100 °C. Aquí se observan 4 valores de r² negativos, aunque los mismos tienen valor pequeño. El porcentaje de error promedio obtenido en este caso es $\bar{r}^2 \cong 0,6\%$. En el caso de **Medida. «Noureddini»** los resultados se alejan un poco más que el anterior, aunque el comportamiento de la Viscosidad vs Temperatura, es esencialmente el mismo. Todos los valores de r¹ son positivos lo que refleja valores de viscosidad superiores a los estimados por la ecuación de correlación. El porcentaje de error promedio obtenido es en este caso, $\bar{r}^1 \cong 4,1\%$.

Para el ácido esteárico (Tabla XIV), **Medida. «Noureddini»**, ofrece un porcentaje de error promedio pequeño, aunque se citan solamente dos resultados experimentales. El porcentaje de error promedio obtenido es $\bar{r}^1 \cong 0,6\%$. Se observan aquí nuevamente valores negativos de r¹, aunque los mismos son pequeños. Por su parte, los resultados que se obtienen con **Andrade**, reflejan un porcentaje de error promedio mayor. El porcentaje de error promedio obtenido es $\bar{r}^2 \cong 5,3\%$. Entre 70 y 80 °C se obtienen valores positivos de r² y entre 82,2 y 98,9 °C se obtienen valores negativos. Sólo se observan valores de r² pequeños entre 80 y 85 °C.

Para el ácido oleico (Tabla XV), **Medida. «Noureddini»** ofrece un porcentaje de error promedio mucho menor que **Andrade**, por lo que sería inadecuado estimar los valores de viscosidad por este último. Los porcentajes de error promedios obtenidos son respectivamente; $\bar{r}^1 \cong 2,9\%$ y $\bar{r}^2 \cong 9,8\%$. Sólo se obtienen valores similares de viscosidad con **Andrade** entre 20 y 37,8 °C, aunque en ese campo de temperatura se observa nuevamente el cambio de signo de r².

En la Tabla XVI, se realiza una comparación entre los valores que resultan aplicando las correlaciones obtenidas para cada ácido graso, y los datos de viscosidad aportados por (Markley, 1947), (Eckey, 1954), (Weast, 1988), y (Reid *et al.*, 1987). Los porcentajes de error, salvo para el ácido esteárico a 75 °C, y el ácido oleico a 20 °C, no superan el 5 %.

4. COMPORTAMIENTO DEL ÁCIDO OLEICO A BAJA TEMPERATURA

En (Noureddini *et al.*, 1992, b), se obtienen valores de la viscosidad dinámica entre 23,9 y 110 °C para este ácido graso. Además, en (Reid *et al.*, 1987), se citan valores de los coeficientes A y B, de la ecuación de Andrade (3), válidos entre las temperaturas 20 y 200 °C (ver Tabla II). Por todo ello, no se dispone del comportamiento de esta propiedad física para niveles de temperatura inferiores a 20 °C, sólo se podría utilizar la ecuación (4), ecuación que

nos permite estimar los valores de viscosidad cuando los valores de los coeficientes de la ecuación de Andrade ya no son válidos por encontrarse la temperatura fuera del rango para los cuales fueron definidos.

Se realiza un grupo de medidas para conocer el comportamiento de la viscosidad dinámica a baja temperatura del ácido oleico. El viscosímetro rotatorio Coutte-Searle, permite obtener medidas de viscosidad de líquidos cuyo estado de agregación se encuentra en el límite de la fase sólida, cosa que debería ocurrir al bajar la temperatura por debajo de 15 °C para este ácido graso, de acuerdo con la bibliografía que hay sobre el tema, ya que por ejemplo, en (Weast, 1988) se cita un valor de temperatura de solidificación de este ácido de 16,3 °C. Se conoce además, la característica que tienen los ácidos grasos de la variación de su punto de fusión, debido a los ésteres que se puedan encontrar en su composición.

Se realizan un total de 5 grupos de ensayos experimentales, de los cuales tres de ellos se efectuaron entre 24 y 10 °C, y los restantes dos grupos de ensayos, se realizan entre 10 y 2 °C, para caracterizar mejor lo que sucede a esos niveles de temperatura. Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla XVII, en la que además, se representan los resultados de la aplicación de la ecuación extrapolada de viscosidad, (ecuación (4)).

Tabla XVI

Comparación de valores de viscosidad dinámica por otras fuentes (cP), y porcentajes de error con respecto a las correlaciones propuestas (%), para los ácidos grasos

Ácidos	Temp. (°C)	Fuentes consultadas			
		Markley	Eckey	Weast	Reid
Palmitico	70	7,8 (3,6)			7,8 (3,6)
Esteárico	75		9,04 (8,4)		
	80				7,7 (0,5)
	100		5,0 (1,0)		
Oleico	20		39,0 (16,3)		
	25				29,4 (1,7)
	30			25,6 (4,7)	

Tabla XVII

Medidas de viscosidad dinámica (cP) para el ácido oleico

Temp. (°C)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Ec. Extrap. (4)
24	27,45	28,20	28,29			28,39
22	29,52	30,08	30,08			30,74
20	32,43	31,96	33,65			33,34
18	35,63	35,06	33,93			36,22
16	39,01	38,63	38,63			39,42
14	42,21	42,21	42,30			43,00
12	45,59	45,03	45,59			46,99
10	50,10	50,01	50,29	49,63	52,17	51,46
8	57,90	55,27	60,91	56,40	60,35	56,49
6	83,85	86,10	91,93	74,82	69,75	62,15
4	101,90	103,21	103,21	88,36	84,22	68,56
2	124,46	124,83	119,94	108,29	111,30	75,82
0	148,90	154,91		128,59	128,59	84,09

Para los grupos 4 y 5, se cambió la técnica experimental que se empleó en las medidas de viscosidad de los grupos 1, 2 y 3. Este cambio consistió en realizar la medida de viscosidad a cilindro cerrado, ya que en los grupos anteriores todas las medidas se realizaron a cilindro abierto. El experimento a cilindro cerrado garantizó la no contaminación del ácido oleico con el medio exterior.

Se observa una coincidencia entre los valores experimentales y los valores que se obtienen del uso de la ecuación (4), entre los 25 y 8 °C, sin embargo, entre los 8 y los 0 °C, dicha ecuación no predice satisfactoriamente el comportamiento de la viscosidad dinámica.

Una explicación de este comportamiento está, en la aparición del fenómeno de congelación de la sustancia y en la formación de cristales, que aumenta al disminuir la temperatura.

5. CONCLUSIONES

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

1. Las técnicas experimentales que se han empleado, ofrecen buenos resultados para obtener la densidad y la viscosidad cinemática para los ácidos grasos palmítico, esteárico y oleico.
2. Las correlaciones propuestas reproducen con buena precisión los valores experimentales obtenidos en la gama de temperatura que se trabaja para cada ácido graso, obteniéndose en todos los casos valores un coeficiente de regresión $R^2 \leq 0,998$.
3. Las correlaciones obtenidas para estimar la densidad de los ácidos grasos palmítico, esteárico y oleico, pueden ser empleadas al igual que la ecuación de Rackett, para evaluar las densidades de los ácidos grasos en las gamas correspondientes a cada uno, ya que el porcentaje de error promedio es menor del 1%.
4. Las correlaciones propuestas en este trabajo son aplicables en una gama de temperatura mayor que los citados por otros autores y referenciados aquí, para los ácidos grasos palmítico, esteárico y oleico.
5. Los coeficientes que se citan en (Reid *et al.*, 1987), para estimar la viscosidad dinámica según la ecuación de Andrade, no ofrecen en el caso del ácido oleico, resultados satisfactorios, entre 40 y 110 °C. En caso de utilizarse esta ecuación deberá tenerse en cuenta el ajuste de los coeficientes A y B.
6. En caso de estimar la viscosidad dinámica del ácido oleico a bajas temperaturas, se recomienda el uso de la ecuación de extrapolación citada por (Reid *et al.*, 1987) en el campo de temperaturas entre 8 y 20 °C. Para temperaturas inferiores no se pueden usar dicha ex-

presión por la aparición del fenómeno de congelación para este ácido graso.

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 (I.C.I.), por la beca proporcionada para la realización de Tesis Doctoral.

BIBLIOGRAFÍA

- Eckey, E. W. (1954).—«Vegetable Fats and Oils».—New York: American Chemical Society Monograph Series, 83-106.
- Ghosh, S. y Bhattacharyya, D. K. (1996).—«Isolation of Tocopherol and Sterol Concentrate from Sunflower Oil Deodorizer Distillate».—J. Am. Oil Chem. Soc., **73**, 1271-1274.
- Halvorsen, J. D., Mammel, W. C. Jr. y Clements L. D. (1993).—«Density Estimation for Fatty Acids and Vegetable Oils Based on Their Fatty Acid Composition».—J. Am. Oil Chem. Soc., **70**, 875-880.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (1954).—«Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Soaps».
- Markley, K. S. (1947).—«Fatty Acids».—New York: Interscience Publisher, 220-229.
- Fazio, P. C., Fisher, D., Gutman, E. L., Haia, C. T., Kauffman, S. L., Kramer, M. L., Leinweber, C. M. y McGee, C. A. (1991).—«Methods of the American Society for Testing and Materials».—Edited by Caning S. P., 168-173.
- Noureddini, H., Teoh, B. C. y Clements, L. D. (1992a).—«Densities of Vegetable Oils and Fatty Acids».—J. Am. Oil Chem. Soc., **69**, 1184-1188.
- Noureddini, H., Teoh, B. C. y Clements, L. D. (1992b).—«Viscosities of Vegetable Oils and Fatty Acids».—J. Am. Oil Chem. Soc., **69**, 1189-1191.
- Perry, R. H., Green, D. W. y Maloney, J. O. (1992).—«Manual del Ingeniero Químico».—En: Liley, P. E., Reid, R. C. y Buck E (ed), *Datos físicos y químicos-3*. New York: 6th edn., McGraw-Hill, 318-329.
- Pryde, E. H. (1979).—«Fatty Acids».—Illinois: The American Oil Chemist's Society, 174-176.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. y Poling B. E. (1987).—«The Properties of Gases & Liquids».—New York: 4th edn, McGraw-Hill, 67-456.
- Riddick, J. A., Bunger, W. B. y Sakano, T. K. (1986).—«Organic Solvents».—U.S.A.: 4th edn, Wiley-Interscience Publication, 31-380.
- Ruiz Méndez, M. V. (1993).—«Modificaciones Producidas Durante el Proceso de Refinación de los Aceites Comestibles».—Tesis Doctoral. Instituto de la Grasa de Sevilla, 53-126.
- Weast, R.C. (1988).—«CRC Handbook of Chemistry and Physics».—Florida: CRC Press 1 st Edition Student, 389-679.

Recibido: Julio 1998
Aceptado: Febrero 1999