

EQUILIBRIO TERMODINÁMICO LÍQUIDO-SÓLIDO

de ácidos grasos para aceites de palma y palmiste
y sus fracciones

THERMODYNAMIC LIQUID - SOLID

Balance of Fatty Acids for Palm and Kernel-Oil

AUTORES



**Juan Carlos Martín
Escobar-Remolina
José Miguel
Díaz-Esparza**

Departamento de I&D en Fluidos y
Pruebas Electromecánicas,
Industrias AVM SA
Calle 23 No. 12-52.
Tel: (57 7) 6334299
Bucaramanga, Santander
(Colombia)

Palabras CLAVE

Ácidos grasos, equilibrio
sólido-líquido, modelo
termodinámico.

Fatty acids, solid-liquid
balance, thermodynamic model.

RESUMEN

Los ácidos grasos son los constituyentes básicos de los aceites y grasas de origen vegetal. En las industrias alimentarias, oleoquímica, farmacéutica, cosmética y obtención de biodiésel a partir de aceite de palma, es de gran importancia el conocimiento del equilibrio sólido-líquido para determinar el grado de separación y la calidad del producto. En el presente trabajo se implementó un modelo termodinámico para el cálculo del equilibrio líquido-sólido de mezclas multicomponentes de ácidos grasos en un amplio rango de composición y temperaturas. El modelo demostró predicciones satisfactorias al representar el comportamiento líquido-sólido de ocho mezclas de ácidos grasos tomados de la literatura. La identificación de las características del fenómeno presentadas, es una aplicación potencial para el modelamiento de los procesos en las diferentes industrias de palma de aceite al escalar y ajustar los datos de laboratorio a condiciones reales.

SUMMARY

Fatty acids are the basic components of vegetable oils and fats. In the food, oleochemical, pharmaceutical, and cosmetics industries and in the production of biodiesel from palm oil, it is very important to know the liquid-solid balance, in order to determine the degree of separation and the quality of the product. In this work a thermodynamic model has been implemented to calculate the balance of liquid-solids in multicomponent mixtures of fatty acids in a wide range of compositions and temperatures. The model was successful in predicting the liquid-solid behaviour of eight mixtures of fatty acids taken from the literature. The identification of the characteristics of the present phenomena is a potential application for modelling of processes in different palm industries by scaling and adjusting the data to real-world conditions.

INTRODUCCIÓN

Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos derivados de las grasas de aceites vegetales o animales. Estos lípidos se componen de una cadena de grupos alkyl que contienen por lo general un número par de átomos (4 a 22) de carbono y son caracterizados por un grupo carboxilo final COOH. La fórmula genérica es $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$, la cuenta del átomo de carbono incluye al grupo carboxilo (Mukhopadhyay, 2000).

Los ácidos grasos pueden ser saturados o no saturados, estos últimos contienen unos o más enlaces dobles entre los átomos de carbón en la cadena alkyl. Los átomos de carbono de la cadena alkyl en ácidos grasos saturados son conectados por enlaces sencillos. Entre los más importantes tenemos: caproico (C6:0), láurico (C12:0), palmítico (C16:0) y esteárico (C18:0) (Won, 1993).

Los mayores constituyentes presentes en los aceites y las grasas son los triglicéridos, que se forman por la combinación de glicerol con tres moléculas de ácidos grasos. Los ácidos grasos desempeñan un papel muy importante en la formación de estas moléculas y ellos representan más del 95% de su masa total (Hartman y Esteves, 1982), de tal manera que influyen las propiedades termodinámicas de los triglicéridos.

Por tanto en procesos industriales como alimentos (Keong, 2005; Mukhopadhyay, 2000; Garcés y Sánchez, 1997), óleo química (Ríos *et al.*, 2006; Garcés y Sánchez, 1997), farmacéutica y cosmética (Garcés y Sánchez, 1997; Ahmad, 1995), y la muy pujante obtención de biodiésel (Gerpen, 2005; Demirbas, 2003; Kusdiana y Saka, 2001; Ma y Hanna, 1999; Srivastava y Prasad, 2000) es de suma importancia el conocimiento del equilibrio sólido-líquido para determinar o predecir el grado de separación y la calidad del producto final.

Modelos termodinámicos que incluyen ecuaciones de estado (EOS, por sus siglas en inglés) para las predicciones del equilibrio de fases para sistemas conteniendo ácidos grasos y otras biomoléculas han sido presentados (Hartono *et al.*, 2001; Guo, 1998).

De otra parte, hay gran cantidad de modelamiento termodinámico de equilibrio sólido-líquido por medio de modelos de coeficiente de actividad o los así llamados modelos de composición local (Maeda *et*

al., 1997a; Enomoto *et al.*, 1997; Maeda *et al.*, 1997b; Rolemberg *et al.*, 2002).

En el presente trabajo se desarrolla un modelo predictivo del equilibrio líquido-sólido para mezclas multicomponentes de ácidos grasos, se combinan los conceptos de inmiscibilidad total entre ácidos grasos cristalizados, idealidad de la fase sólida y ecuaciones de estado. De manera adicional, se analizan los comportamientos de fases, temperatura-composición, de ocho mezclas de ácidos grasos representativas en la industria de palma.

MODELO TERMODINÁMICO

Fundamentos teóricos

A partir del criterio de estabilidad (Michelsen, 1982) se tiene que un componente cualquiera i puede existir como un sólido puro si cumple:

$$f_i(P, T, z) - f_{\text{puro } i}^s(P, T) \geq 0, \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (1)$$

donde $f_i(P, T, z)$ es la fugacidad del componente i con composición z_i de alimento de ácidos grasos. A una temperatura fija y presión para cualquier componente i el modelo de fase multisólido debe satisfacer:

$$f_i^v = f_i^l = f_{\text{puro } i}^s \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (2)$$

En el presente trabajo la ecuación (1), exactamente no determina el número e identidad de los ácidos sólidos puros que precipitan, como en el trabajo original (Lira-Galeana *et al.*, 1996) y posterior (Vafaei-Sefti, 2000), en su lugar se da un carácter más "continuo" del proceso de precipitación sólida como se muestra a continuación: A partir de las ecuaciones (1) y (2), y teniendo en cuenta que $f_i^l = \phi_i^l x_i^l P$ y $f_i^{\text{ali}} = \phi_i^{\text{ali}} z_i^{\text{ali}} P$, se llega a una función por cada ácido graso denominada *alfa-ácido*: α_i^s

$$z_i - x_i^l \left(\phi_i^l / \phi_i^{\text{ali}} \right) \geq \alpha_i^s \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (3)$$

La primera característica importante de la función *alfa-ácido* es que sus unidades son en moles (al tener en cuenta la consistencia de unidades). Como se observa de la ecuación (3), para calcular el valor de la función de cada uno de los ácidos grasos que conforman la mezcla se necesita conocer los valores de x_i^l y ϕ_i^l . Estas variables se obtienen de la



siguiente manera: la constante de equilibrio sólido-líquido, teniendo en cuenta igualdad de fugacidades entre un modelo de ecuación de estado (EOS) y un modelo de coeficiente de actividad, se define como:

$$K_i^{sl} = \phi_i^l P / \gamma_i^s f_{\text{puro } i}^s = s_i / x_i \quad (4)$$

donde $f_{\text{puro } i}^s$ y ϕ_i^l son evaluados a la temperatura y presión de la mezcla, γ_i^s y s_i es el coeficiente de actividad y la fracción sólida, respectivamente. Suponiendo, que el ácido graso es un sólido puro ($s_i = 1$) e idealidad de la fase sólida ($\gamma_i^s = 1$), se tiene entonces que $\gamma_i^s s_i = 1$, llamada *inmiscibilidad completa para todas las especies en estado sólido* (Smith *et al.*, 1996), lo anterior difiere del trabajo de Rolemberg *et al.*, (2002). De la ecuación (4) y los supuestos anteriores se obtiene:

$$K_i^{sl} = \phi_i^l P / f_{\text{puro } i}^s = 1/x_i \quad (5)$$

Mediante un ciclo termodinámico se demuestra (Prausnitz *et al.*, 1986):

$$\ln \left(\frac{f^s}{f^l} \right)_{\text{puro } i} = -\Theta \quad (6)$$

$$\Theta = \frac{\Delta h_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{\Delta C_p^f}{R} \ln \left(\frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{\Delta C_p^s}{R} \ln \left(\frac{T}{T_i^s} \right) + \text{"Pointing"} \quad (7)$$

Donde Θ es igual a "Pointing"

teniendo en cuenta que $f_{\text{puro } i}^l = \phi_{\text{puro } i}^l P$, y con las ecuaciones (5), (6) y (7) resulta:

$$\frac{1}{x_i} = K_i^{sl} = \frac{\phi_i^l}{\phi_{\text{puro } i}^l} \exp(\Theta) \quad (8)$$

la ecuación (8), se puede calcular mediante un proceso iterativo la composición líquida y el coeficiente de fugacidad, x_i^l y ϕ_i^l , para reemplazarlos en la ecuación (3) y de esta manera determinar los valores α_i^s , para todos los componentes que formen o no una fase sólida. Mediante un sencillo balance de materiales se establecen analogías concluyentes con la función *alfa-ácido*. Para N componentes que "potencialmente", pueden formar una fase sólida pura e inmisible con cada una de las restantes se tiene:

$$z_i - x_i^l L = s_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (9)$$

donde L , es la fracción líquida y se asume un mol de alimento. La Figura 1 muestra un esquema del modelo de precipitación tratado. El esquema representa un fenómeno de precipitación de ácidos grasos continuo y multisólido. Es decir, no se establece una solución sólida (Won, 1993; Rolemberg *et al.*, 2002). Como ejemplo, suponer una mezcla de aceite derivado de la palma de aceite, en el que las condiciones de temperatura producen precipitación de todos los componentes y otra en la que sólo algunos forman fase sólida. En ambos casos, las ecuaciones (3) y (9) (α_i^s y s_i) dan un valor real, incluyendo cero (0), de la cantidad de las sustancias precipitada. De lo anterior se deduce que si $(\phi_i^l / \phi_i^{\text{ali}}) \cong L$ entonces $\alpha_i^s \cong s_i$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Procedimiento de cálculo

- Se caracteriza cada una de las fracciones o componentes presentes en la mezcla a tratar. Estas mezclas pueden contener entre 2 y 10 componentes. Halla, las propiedades críticas (temperatura y presión crítica) y el factor acéntrico, estos

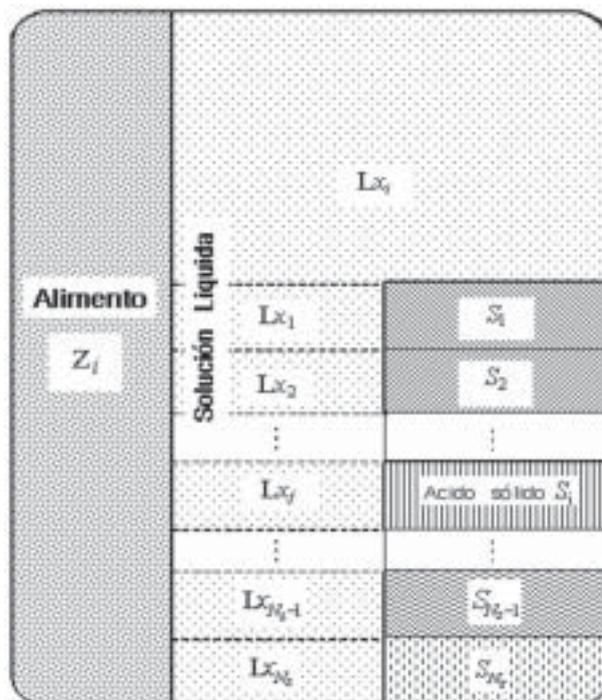


Figura 1. Concepto de precipitación "continua" multisólido de ácidos grasos.

parámetros son los parámetros de entrada al modelo de Ecuación de estado (EOS). Calcular o estimar de manera adicional, la entalpía y la temperatura de fusión para cada componente. Estas propiedades se necesitan en la ecuación (7) para el proceso de cálculo (Tabla 1). Para la fase líquida se empleó la EOS de Peng y Robinson, 1976

- Iniciar el cálculo de $1/x_i$ usando . Realizar un proceso iterativo con la ecuación (8), hasta que la ecuación (2) se cumpla dentro de cierta tolerancia, y

$$\sum_i^N x_i = 1$$

- Con la ecuación (3), determinar , para todos los componentes i

- Calcular el % en peso de ácidos grasos cristalizados y punto de nube o solidificación (T_s). A una temperatura dada la cantidad de ácidos cristalizados se calcula de:

$$A.c(\%) = \frac{\sum_j^{N_s} M_j s_j}{\left(\sum_i^N M_i z_i \right)_{T_s}^{T_f}} * 100 \quad (10)$$

Sistemas usados en los cálculos

En el presente trabajo para propósitos de cálculo y análisis de la simulación se utilizaron ocho sistemas de mezclas de ácidos grasos. Básicamente se tomaron de la literatura (Ahmad, 1995; Garcés y Sánchez,

Tabla 1. Propiedades críticas y termofluidas de los ácidos grasos							
Componentes		Propiedades críticas y de cambio de fase					
Símbolo numérico	Nombre común	Tc (K)	Pc (kPa)	Factor acéntrico ω	Tf (K)	Hf (J/mol)	Estructura
C6:0	Caprónico	669,63	3.377,0	0,3949	271,4	17.000,0	
C8:0	Caprílico	697,2	2.700,0	0,444	289,3	21.363,5	
C10:0	Cáprico	726,0	2.162,0	0,486	304,55	27.999,0	
C12:0	Láurico	743,43	1868,0	0,6456	317,0	36.650,0	
C14:0	Mirístico	765,19	1664,0	0,7328	327,00	45.100,0	
C16:0	Palmitico	785,22	1.468,0	0,8200	335,70	54.810,0	
C16:1	Palmitoleico	725,00	1670,0	0,8137	283,00	49.215,0	
C18:0	Esteárico	805,09	1.327,0	0,9072	342,65	68.450,0	
C18:1	Oléico	808,04	1.441,33	0,8780	289,4	51.900,0	
C18:2	Linoléico	807,34	31.480,33	0,8651	266,4	47.700,0	



1997; Icontec NTC, 2000) se promediaron y normalizaron en “rangos” denominados 1 y 2 con el propósito de abarcar un amplio espectro de composiciones para el aceite de palma, oleína de palma, estearina de palma y palmiste. La Tabla 2, muestra las composiciones en porcentaje de los diferentes sistemas y sus valores 1 y 2.

Las propiedades críticas y termofluidas de cada ácido graso se requieren para alimentar el modelo y así proceder con la simulación de cada uno de los sistemas a estudiar. En el presente desarrollo estas propiedades se recopilaron de varias fuentes, ya que muchas de ellas no se encuentran en una sola base y además por lo general son difíciles de estimar o calcular, debido a la inestabilidad térmica de muchos ácidos grasos (Won, 1993). Entre las fuentes consultadas las más comunes: base de datos de la NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) (Cedeño *et al.*, 2000; Yuan *et al.*, 2003; Machado y Brunner, 1997; Reid *et al.*, 1987). La recopilación de los datos de las propiedades se muestra en la Tabla 1.

Las curvas de cristalización con cambios en la temperatura,

para el sistema *aceite de palma* rango 1 y 2 calculados con el modelo termodinámico desarrollado en el presente trabajo se muestran en las figuras 2 y 3.

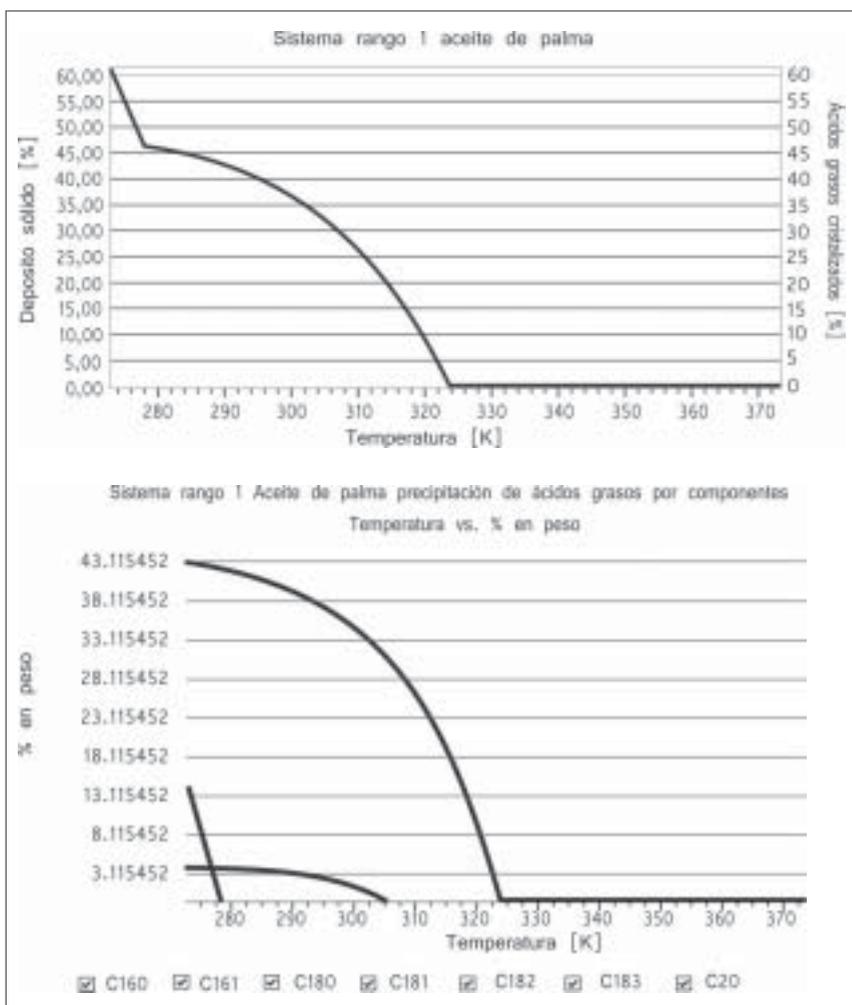


Figura 2. Predicciones del efecto de la temperatura y la composición sobre la forma de cristalización y temperatura de punto de nube para el sistema aceite de palma Rango 1. Parte superior todo el sistema. Parte inferior cristalización por cada ácido graso.

Tabla 2. Composición de ácidos grasos para los sistemas estudiados

Componente	Composición (%)							
	Aceite de palma		Oleína de palma		Estearina de palma		Palmiste	
	Rango 1	Rango 2	Rango 1	Rango 2	Rango 1	Rango 2	Rango 1	Rango 2
C6:0							0,98	0,68
C8:0							2,94	5,23
C10:0							3,17	4,22
C12:0	0,45	0,36	0,45	0,37	0,14	0,31	50,25	46,41
C14:0	0,56	1,79	0,56	0,94	1,52	1,41	17,16	13,50
C16:0	46,33	41,96	38,03	36,48	66,90	57,84	7,97	8,44
C16:1	0,69	0,53	0,55	0,47	0,07	0,16	0,0	0,0

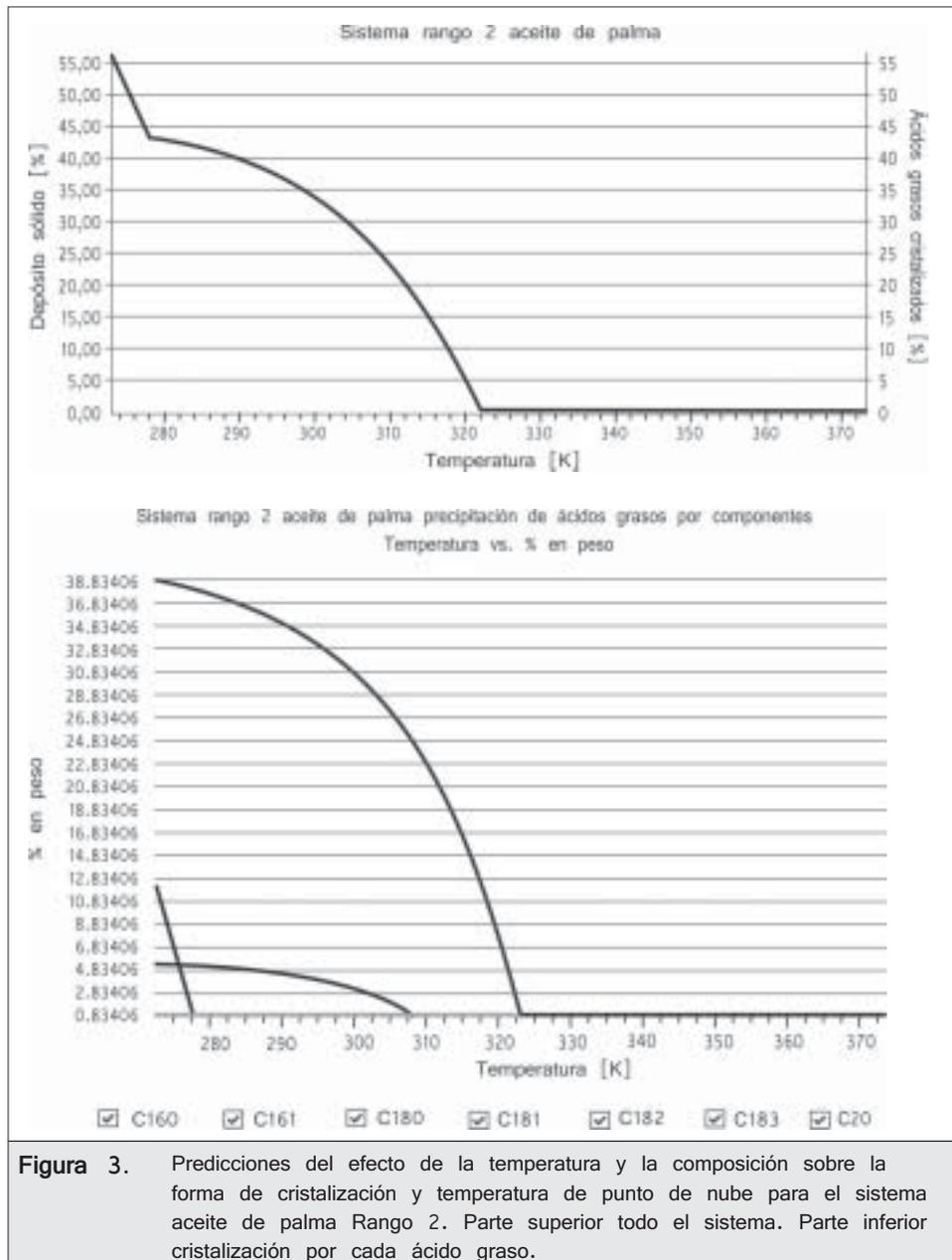


Figura 3. Predicciones del efecto de la temperatura y la composición sobre la forma de cristalización y temperatura de punto de nube para el sistema aceite de palma Rango 2. Parte superior todo el sistema. Parte inferior cristalización por cada ácido graso.

Como se puede observar en la parte superior de las figuras se tiene una temperatura de nube de 324 y 322 K para los rangos 1 y 2 respectivamente, no representando mayores diferencias de su punto de nube para estos dos sistemas.

El mayor aporte a la cristalización lo da lógicamente el ácido palmítico por su mayor contenido en la mezcla (42-46%) y además su carácter saturado le da un mayor punto de fusión que al ácido oleico (insaturado) el cual posee en la mezcla una apreciable

cantidad (39-41%). Las curvas inferiores de las figuras 2 y 3 (cristalización por componente) revelan que al iniciar la precipitación el C18:1 le aporta más “masa” al sistema reflejándose en el “pico” de la parte superior izquierda, fenómeno no muy apreciado con claridad o mal interpretado.

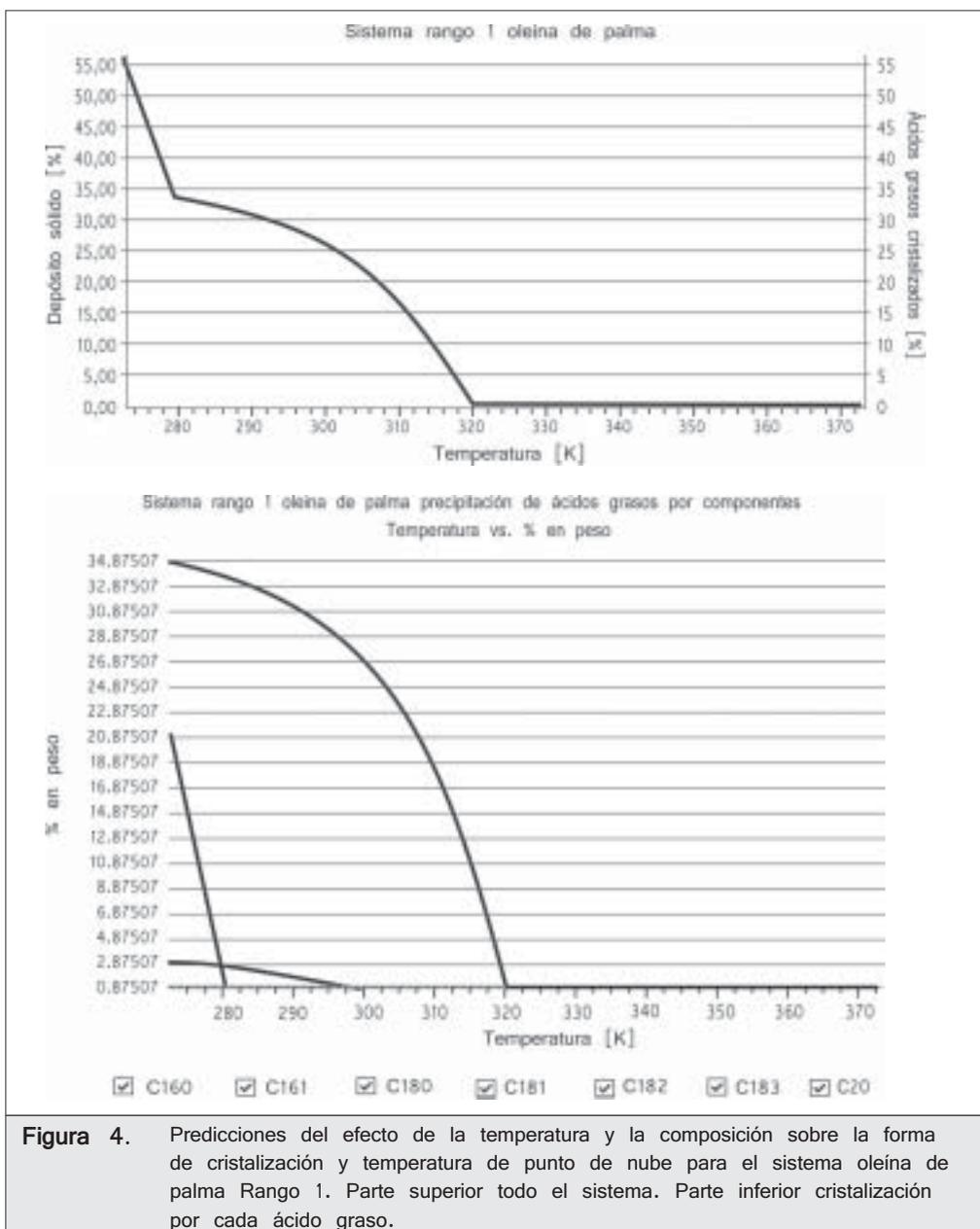
Las curvas de cristalización con cambios en la temperatura, para el sistema *oleína de palma* rango 1 y 2 calculados con el modelo termodinámico desarrollado en el presente trabajo se muestran en las

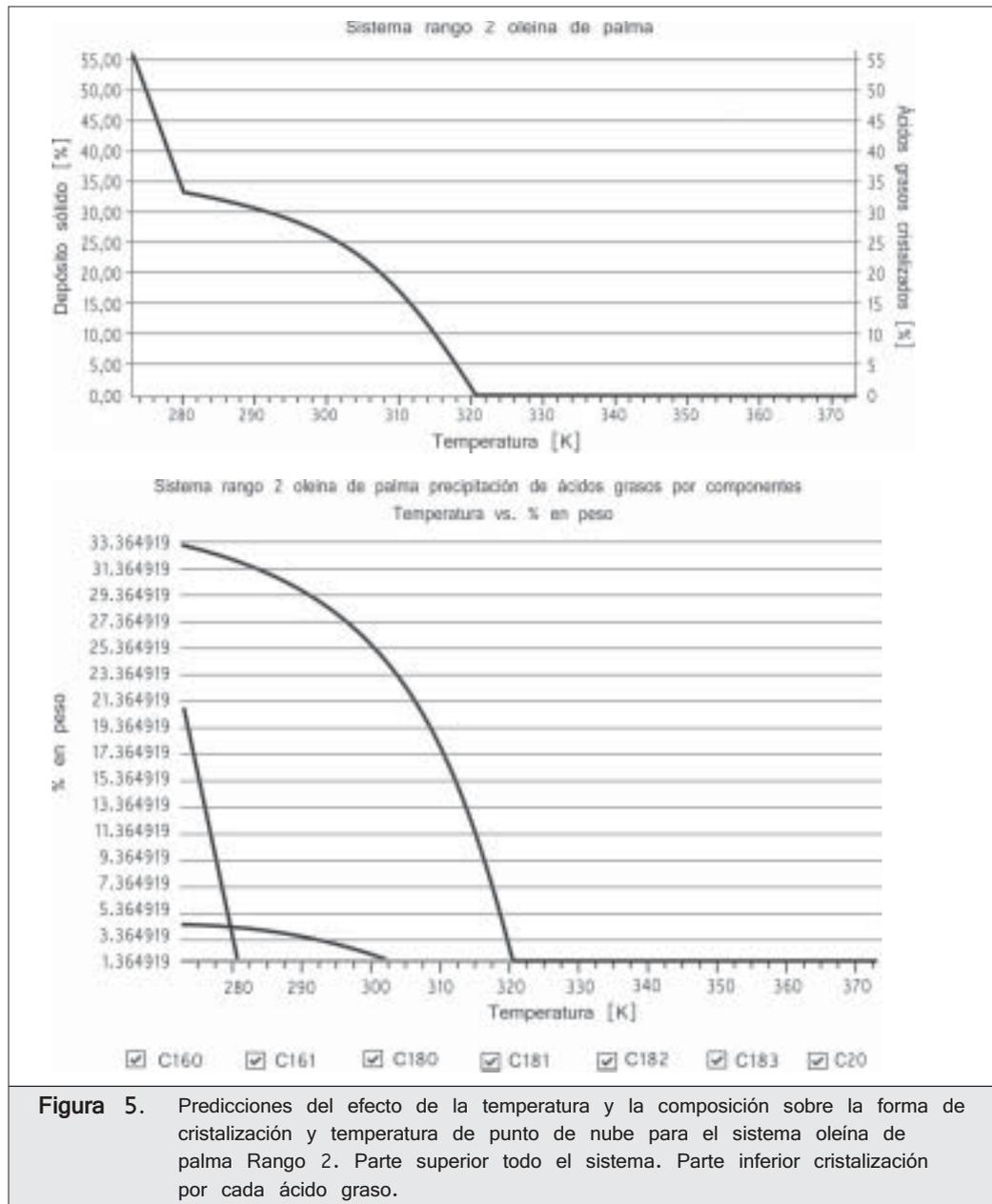


figuras 4 y 5. Como puede observarse en la parte superior de las figuras se tiene una temperatura de nube muy similares 320 K para los rangos 1 y 2 respectivamente. Este sistema no representa grandes diferencias con el sistema anterior. Simplemente se puede observar que el aporte a la masa cristalizada del C18:1 es mayor en este caso, el “pico” se pronuncia (figuras 4 y 5).

Las curvas de cristalización con cambios en la temperatura, para el sistema *estearina de palma*

rango 1 y 2 calculados con el modelo termodinámico se muestran en las figuras 6 y 7. Como puede observarse en la parte superior de las figuras se tiene una temperatura de nube de 330 y 328 K para los rangos 1 y 2 respectivamente. Estos valores representan una diferencia de casi 10 K, con respecto a los sistemas anteriores. Esta diferencia se puede interpretar por el aumento en masa del C18:0 (mayor punto nube), y además es un ácido saturado con mayor punto de fusión que el ácido C16:0 (Tabla 1). Otra característica





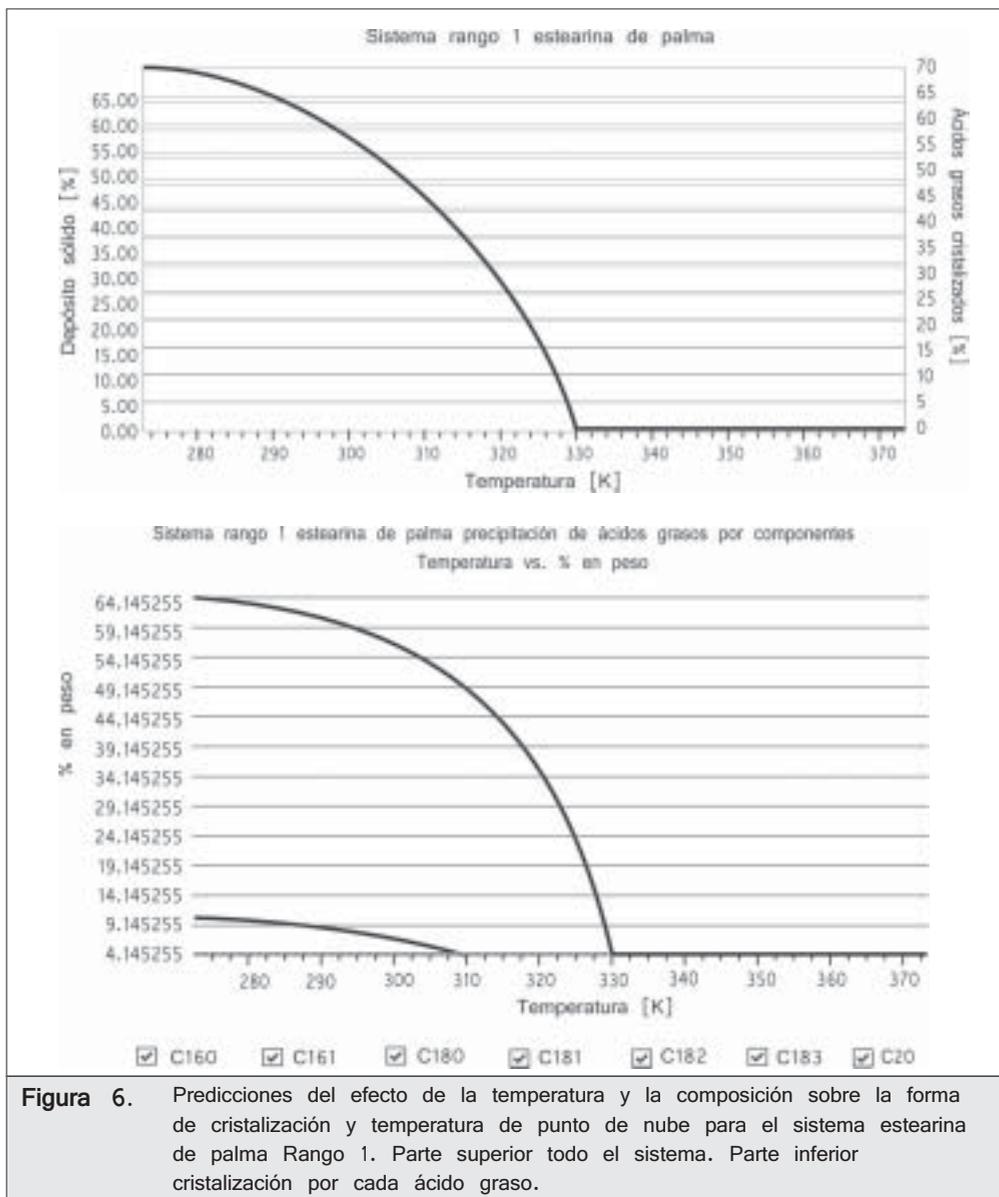
del presente sistema es que no se refleja el “pico”, debido a la disminución en la cantidad del ácido C18:1 que no alcanza a aportar “masa” a esas temperaturas para el desarrollo del “pico”.

Las curvas de cristalización con cambios en la temperatura, para el sistema *palmiste* rango 1 y 2 calculados con el modelo termodinámico se muestran en las figuras 8 y 9. Como se puede observar en la parte superior de las figuras se tiene una temperatura de nube bastante baja de 304 para los rangos 1 y 2.

La mayor característica de este sistema es la precipitación casi simultánea (aparente) de los ácidos saturados C12:0, C14:0, C16:0 y C18:0. Fenómeno presentado muchas veces en hidrocarburos de cadena lineal, como la parafinas de alto peso molecular.

CONCLUSIÓN

En el presente trabajo se ha desarrollado un modelo termodinámico predictivo para el análisis del com-



portamiento del equilibrio líquido-sólido de sistemas asociados al aceite de palma con un rango de contenido de ácidos grasos bastante representativo de los sistemas de palma más utilizados por las diferentes industrias. El modelo se basa en principios termodinámicos de estabilidad de fases y precipitación multisólida y utiliza ecuaciones de estado. El modelo se probó con ocho mezclas de ácidos grasos y demostró tener una adecuada capacidad para representar fenómenos altamente complejos, que pueden

ser usados para interpretar el comportamiento y características de de estas sustancias, para un posterior manejo y selectividad mucho más adecuado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Junta Directiva de Industrias AVM SA, en especial al señor Víctor Julio González por su apoyo e interés por el buen término de esta investigación.

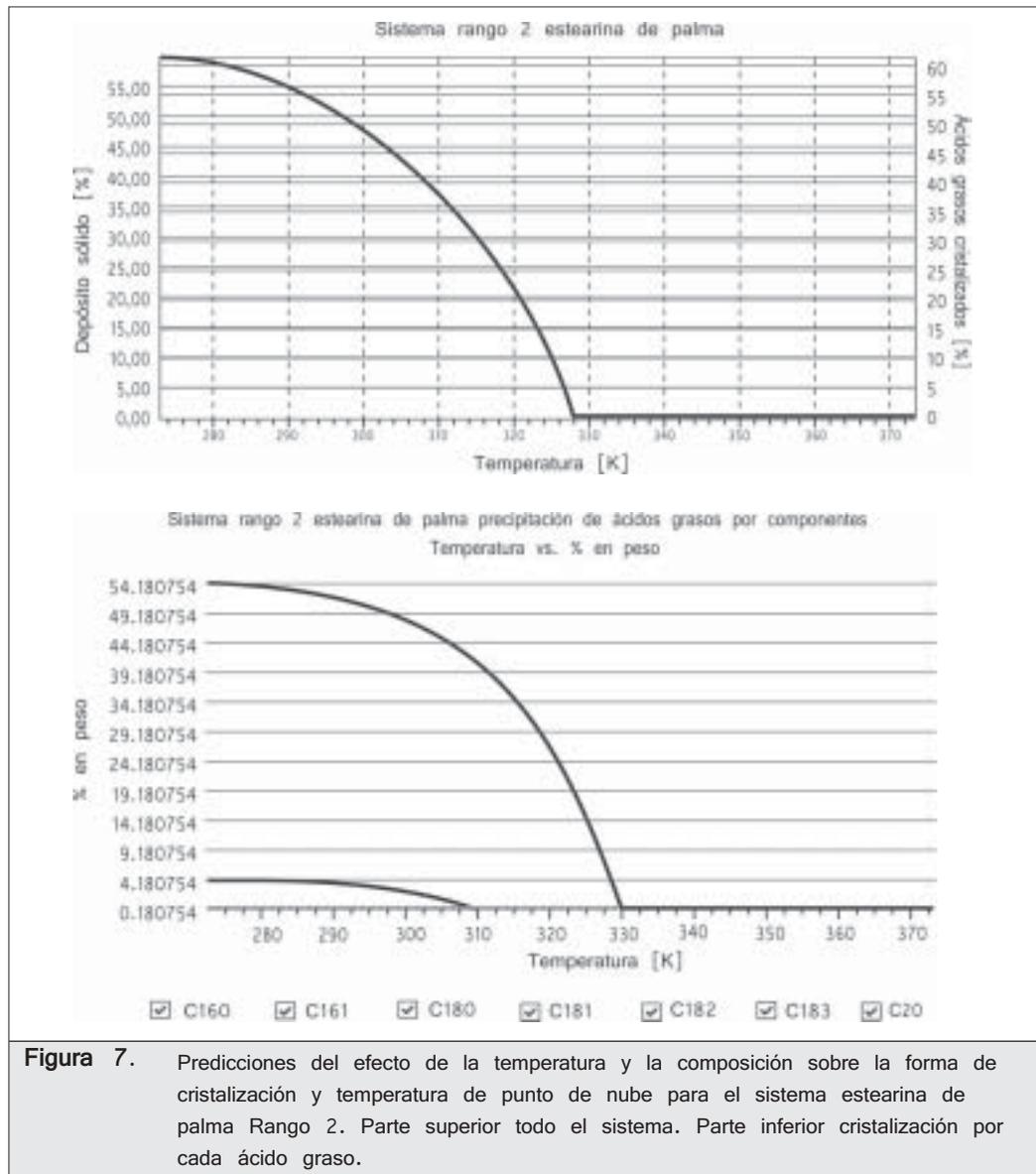


Figura 7. Predicciones del efecto de la temperatura y la composición sobre la forma de cristalización y temperatura de punto de nube para el sistema estearina de palma Rango 2. Parte superior todo el sistema. Parte inferior cristalización por cada ácido graso.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahmad, S. 1995. Noon food uses of palm oil and palm kernel oil. MPOPC. Kuala Lumpur. *Palm Oil Information Series*. 24p.
- Base de datos de la NIST. Disponible en: (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
- Cedeño, FO; Prieto, MM; Liberta, J. 2000. Measurements and estimate of heat capacity for some pure fatty acids and their binary and ternary mixtures. *J. Chem. Eng. Data*. 45:64-69.
- Demirbas, A. 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*. 44:2093-2109.
- Enomoto, H; Maeda, K; Fukui, K; Hirota, S. 1997. Vapor - Liquid - Solid equilibria for the system propane or 2 - methylpropane + dodecane acid + tetradecanoic acid. *Journal of Chemical and Engineering*. Data. 42:4:791-794.
- Garces, IC; Sánchez, MC. 1997. Productos derivados de la industria de la palma de aceite. Usos. *Palmas*. 18:1:33-48.
- Gerpen, JV. 2005. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*. 86:1097-1107.
- Guo, M; Zhao, E, C-Y; Lu, B. 1998. Correlation of phase equilibria of liquid fatty acids and their esters in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37:1586-1590.
- Hartman, L; Esteves, W. 1982. Tecnología de oleos e gorduras. Secretaria de Estado da Indústria, Comercio, Ciência e Tecnologia. Sao Paulo, SP.

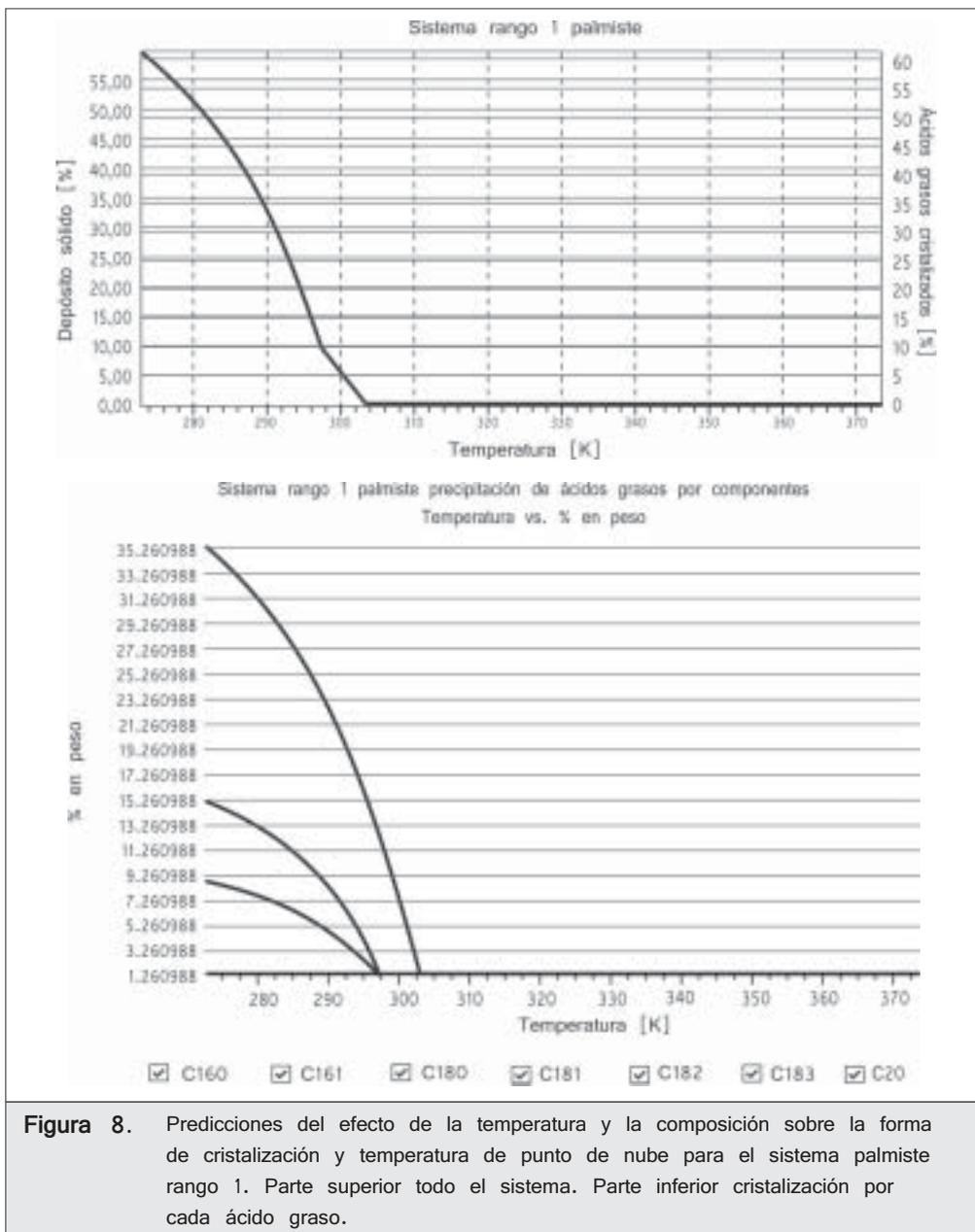


Figura 8. Predicciones del efecto de la temperatura y la composición sobre la forma de cristalización y temperatura de punto de nube para el sistema palmiste rango 1. Parte superior todo el sistema. Parte inferior cristalización por cada ácido graso.

Hartono, R; Mansoori, GA; Suwono, A. 2001. Prediction of solubility of biomolecules in supercritical solvents. *Chemical Engineering Science*. 56:6949-6958.

Keong, NW. 2005. Palm Oil as Novel Dietary Lipid Source in Aquaculture Feeds. *Palmas*. 26:2:85-92.

Kusdiana, D; Saka, S. 2001. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*. 80:693-698.

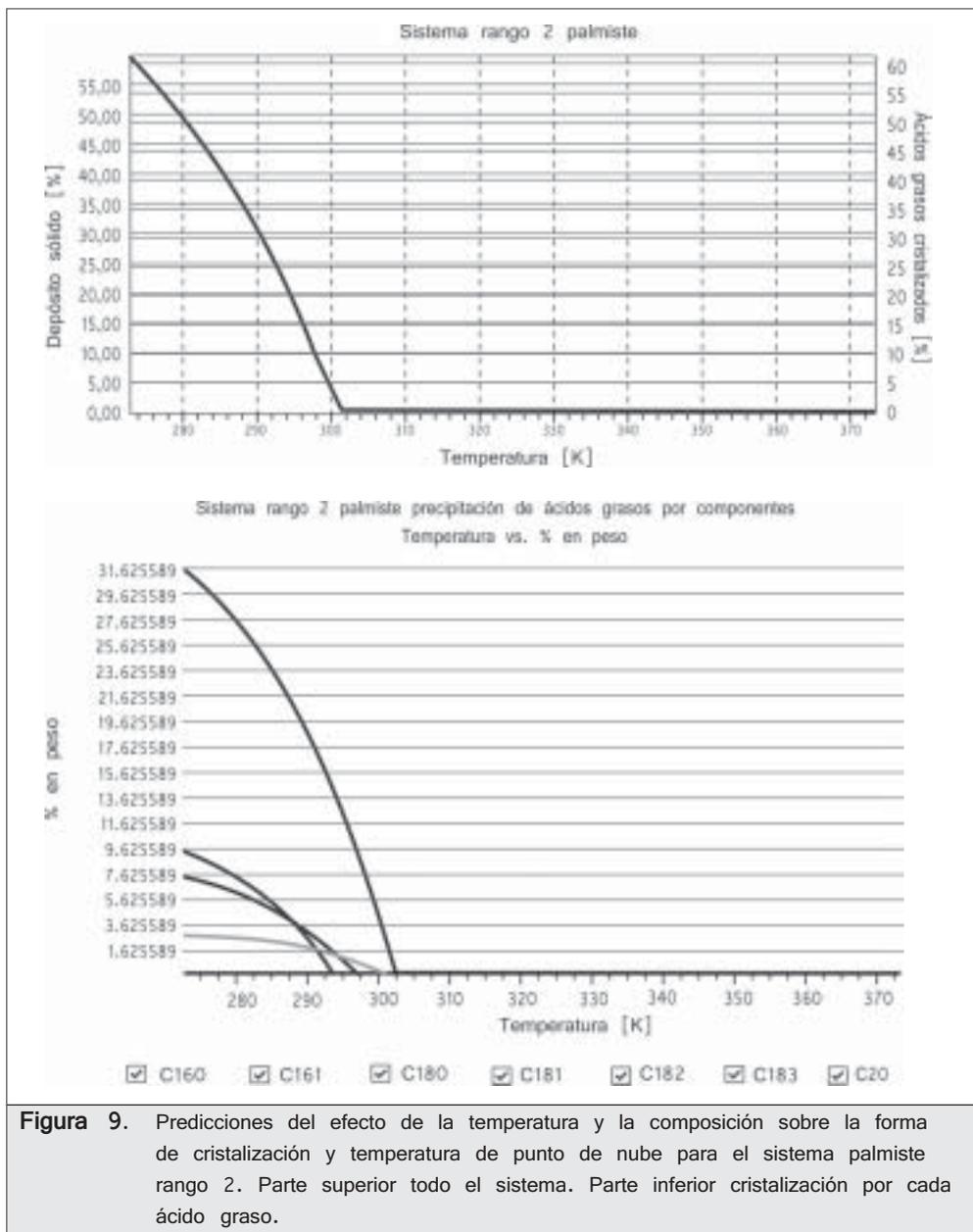
Lira-Galeana, C; Firoozabadi, A; Prausnitz, JM. 1996. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE J*. 42:239-248.

Ma, F; Hanna, M. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 70:1-15.

Machado, NT; Brunner, G. 1997. High pressure vapor - liquid equilibria of palm fatty acids distillates - carbon dioxide system. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*. 17:4.

Maeda, K; Nomura, Y; Fukui, K; Hirota, S. 1997a. Separation of fatty acids by crystallization using two liquid phases. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 14:3:175-178.

Maeda, K; Yamada, S; Hirota, S. 1997b. Binodal curve of two liquid phases and solid - liquid equilibrium for water+fatty acid+ethanol systems and water + fatty acid + acetone systems. *Fluid Phase Equilibria*. 130:1-2:281-294.



Michelsen, ML. 1982. The isothermal flash problem. Part I. Stability analysis. *Fluid Phase Equilibria*. 9:1-19.

Mukhopadhyay, M. 2000. Natural Extracts using Supercritical Carbon Dioxide. *CRC Press*. Boca Raton. Florida.

Norma Técnica Colombiana Icontec NTC 262 y 260 (Cuata Actualización). 2000. Normas técnicas de los productos objeto de compensación acuerdo 029.

Prausnitz, JM; Lichtenthaler, RN; Azevedo, EG. 1986. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, 2nd Edition, Prentice-Hall Inc. *Englewood Cliffs, NJ*. (Chapter 9).

Peng, DY; Robinson, DB. 1976. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fund.* 15:69-64.

Reid, RC; Prausnitz, JM; Poling, BE. 1987. The Properties of Gases & Liquids. McGraw-Hill Book Company, 4th Ed. New York.

Ríos, LA; Franco, A; Echeverri, DA. 2006. Production of Fatty Alcohols: from Palm and Palm Kernel Oils by Catalytic Hydrogenation Processes—A Review. *Palmas*. 27:1:65-76.

Rolemberg, MP; Krahenbuhl, MA; Antonio, JA; Oliveira, MG. 2002. Measurements and prediction of the solid - liquid equilibria of saturated fatty acid binary mixtures. Proceeding of the VI Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design Brasil. October 12-16.

Smith, JM; Van Ness, HC. 1996. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill Inc. (Chapter 14).



- Srivastava, A; Prasad, R. 2000. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 4:111-133.
- Vafaie-Safti, M; Mousavi-Dehghani, SA; Mohammad-Zadeh Bahar, M. 2000. Modification of multisolid phase model for prediction of wax precipitation: a new and effective solution method. *Fluid Phase Equilibria*. 173:65-80.
- Won, KW. 1993. Thermodynamics model of liquid-solid equilibria from natural fats and oils. *Fluid Phase Equilibria*. 82:261-273.
- Yuan, W; Hansen, AC; Zhang, Q. 2003. Predicting the physical properties of biodiesel for combustion modeling. *American Society of Agricultural Engineers*. 46:6:1487-1493.