



**PROPOSTA DE UM PROCESSO PARA  
EXTRAÇÃO DO TOCOFEROL A  
PARTIR DO DESODORIZADO DO ÓLEO  
DE SOJA**

Leonardo Santa Cruz Nogueira

**Projeto Final de Curso**

**Orientadores:**

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Alcides Ricardo Gomes de Oliveira, M.Sc

Abril de 2013

# **PROPOSTA DE UM PROCESSO PARA EXTRAÇÃO DO TOCOFEROL A PARTIR DO DESODORIZADO DO ÓLEO DE SOJA**

*Leonardo Santa Cruz Nogueira*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc

---

Fabio Pedro do Nascimento, M.Sc

---

Hugo Gomes D'Amato Villardi, Eng

Orientado por:

---

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

---

Alcides Ricardo Gomes de Oliveira, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Abril de 2013

“Once more into the fray...  
Into the last good fight I’ll ever know..  
Live and die on this day...  
Live and die on this day...”  
Joe Carnahan

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus pais que me deram todas as condições necessárias para que eu pudesse alcançar este título de engenheiro. Agradeço aos meus orientadores pelo apoio, suporte e conselhos ao longo de toda a elaboração deste trabalho e aos meus amigos do GIPQ que muito me ajudaram.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## **PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO TOCOFEROL A PARTIR DO DESODORIZADO DO ÓLEO DE SOJA**

Leonardo Santa Cruz Nogueira

Abril de 2013

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Alcides Ricardo Gomes de Oliveira, M.Sc.

No presente trabalho é proposto um fluxograma para um processo de extração do tocoferol a partir do desodorizado de óleo de soja. Este processo foi estudado através da simulação utilizando o programa *Unisim design* empregando misturas de diferentes composições molares de água e etanol como solvente. Também foi avaliada a influência da razão solvente/carga, a temperatura e pressão do processo.

Os resultados indicaram que a recuperação mais eficaz do tocoferol ocorreu com a composição molar de 35% de água e 65% de etanol, com a vazão de 800 kg/h de solvente, a pressão de 1 bar e temperatura de 88°C.

Ao final, foi realizada uma estimativa simplificada de custo dos equipamentos e das utilidades das unidades de extração, de forma a avaliar a viabilidade econômica do processo.

# ÍNDICE GERAL

<b>1-INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 - <i>Motivação</i> .....	3
1.2 - <i>Objetivo</i> .....	4
1.3 - <i>Organização do Trabalho</i> .....	4
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1- <i>Refino do óleo de soja</i> .....	5
2.1.1- <i>Degomagem e neutralização</i> .....	5
2.1.2- <i>Branqueamento</i> .....	6
2.1.3- <i>Desodorização do óleo de soja</i> .....	7
2.2- <i>Vitamina E</i> .....	9
<b>3-SÍNTESE DE PROCESSO DE SEPARAÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>4-EFEITO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA QUALIDADE DO PRODUTO .....</b>	<b>15</b>
4.1- <i>Razão água/etanol no solvente</i> .....	15
4.2- <i>Temperatura do solvente (etanol)</i> .....	16
4.3 - <i>Vazão do etanol</i> .....	16
4.4 <i>Estágios teóricos na C-1 e c-3 (figura 5)</i> .....	17
4.5 <i>Estágios teóricos na c-2 e c-4 (figuras 5)</i> .....	18
<b>5-AVALIAÇÃO ECONÔMICA.....</b>	<b>19</b>
5.1 - <i>Custo de bombas centrífugas (CPB)</i> .....	20
5.2 - <i>Custo dos trocadores de calor (CPTC)</i> .....	22
5.3 - <i>Custo de colunas de destilação e separadores (C<sub>PT</sub>)</i> .....	23
5.4 - <i>Lucro do empreendimento (LE)</i> .....	24
<b>6- CONCLUSÃO E SUGESTÃO .....</b>	<b>26</b>
<b>7- BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>27</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>30</b>

## 1-INTRODUÇÃO

O cultivo de soja no Brasil é realizado desde o século passado. O primeiro registro encontrado do plantio de soja no Brasil foi no município de Santa Rosa - RS no ano de 1914. Mas foi somente a partir dos anos 40 que ela adquiriu alguma importância econômica, merecendo o primeiro registro estatístico nacional em 1941, no Anuário Agrícola do RS com área cultivada de 640 hectare (ha), produção de 450 toneladas (t) e rendimento de 700 Quilograma (kg)/ha. Nesse mesmo ano, instalou-se a primeira indústria processadora de soja do país (Santa Rosa, RS) e, nove anos depois, com produção de 25.000 t, o Brasil figurou pela primeira vez como produtora de soja nas estatísticas internacionais (EMBRAPA, 2004).

Mas foi a partir da década de 1960, impulsionada pela política de subsídios ao trigo, visando autossuficiência, que a soja se estabeleceu como cultura economicamente importante para o Brasil. Nessa década, a sua produção multiplicou-se por cinco (passou de 206 mil toneladas, em 1960, para 1,056 milhões de toneladas, em 1969) e 98% desse volume era produzido nos três estados da Região Sul, onde prevaleceu à dobradinha, trigo no inverno e soja no verão (EMBRAPA, 2004).

Apesar do significativo crescimento da produção no decorrer dos anos 60, foi na década seguinte que a soja se consolidou como a principal cultura do agronegócio brasileiro, passando de 1,5 milhões de toneladas (1970) para mais de 15 milhões de toneladas (1979). Esse crescimento é atribuído, não apenas ao aumento da área cultivada (1,3 para 8,8 milhões de hectares), mas também, ao expressivo incremento da produtividade (1,14 para 1,73t/ha) graças às novas tecnologias disponibilizadas aos produtores pela pesquisa brasileira (EMBRAPA, 2004).

Conforme observado na Figura 1, nas décadas de 1980 e 1990 repetiu-se, na região tropical do Brasil, o explosivo crescimento da produção ocorrido nas duas décadas anteriores na Região Sul. Em 1970, menos de 2% da produção nacional de soja era colhida no centro-oeste. Em 1980, esse percentual passou para 20%, em 1990

já era superior a 40% e em 2003 estava próximo dos 60%, com tendências a ocupar maior espaço a cada nova safra. Essa transformação promoveu o Estado do Mato Grosso, de produtor marginal à líder nacional de produção e de produtividade de soja, com boas perspectivas de consolidar-se nessa posição (Embrapa, 2004).

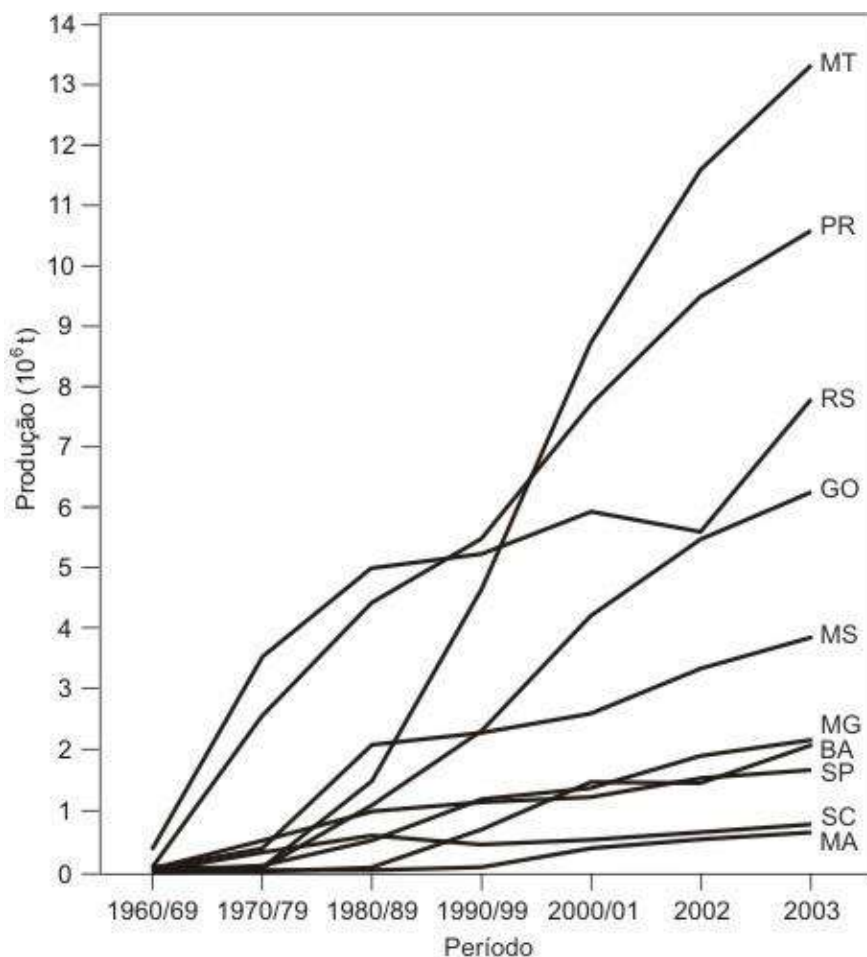


Figura 1- Aumento da Produção de Soja por ano no Brasil até 2003 individualizada pelos maiores estados produtores. (EMBRAPA, 2004)

A soja foi a única cultura a ter um crescimento expressivo na sua área cultivada ao longo das últimas três décadas conforme demonstrado na Figura 2.



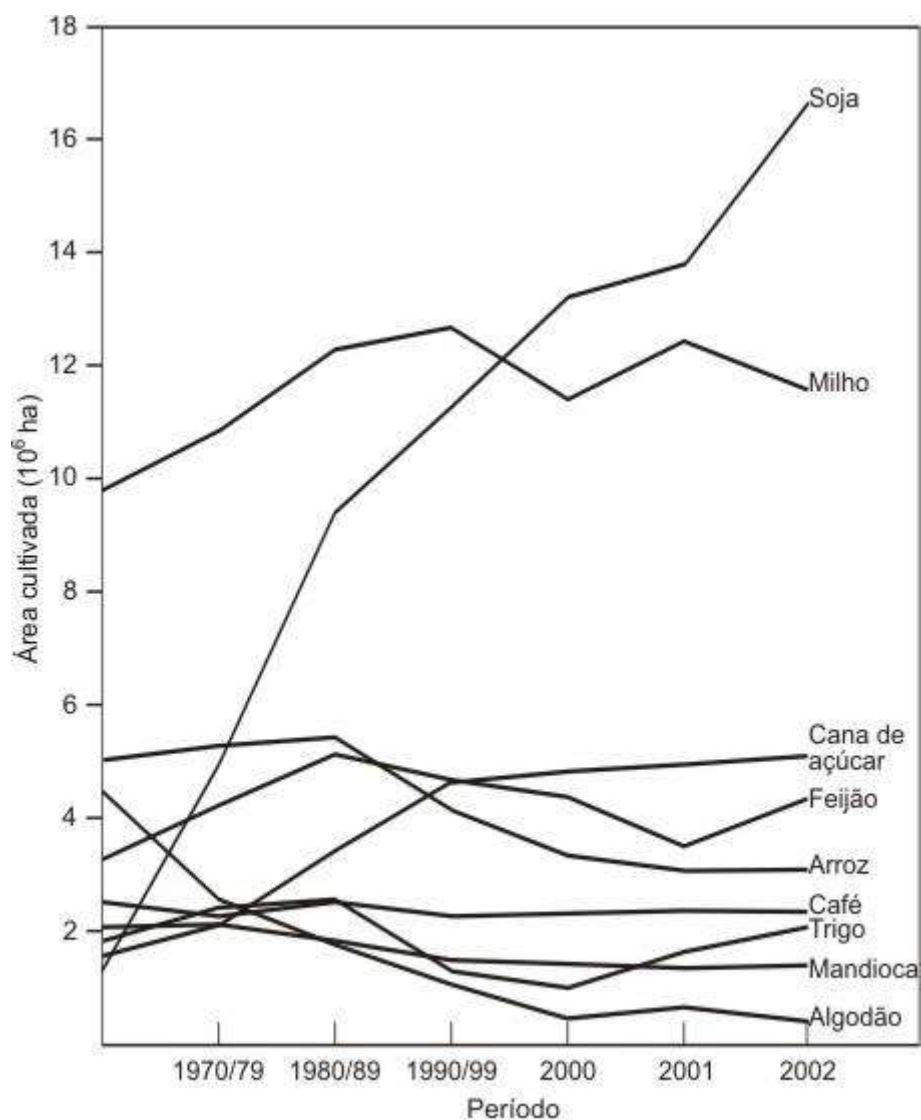


Figura 2- Área cultivada das principais culturas no Brasil. (EMBRAPA, 2004)

### 1.1 - Motivação

O crescimento da produção é estimulado não só pelo aumento da demanda doméstica, mas também mundial. Segundo os dados levantados pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), para a safra 2011/2012, a produção mundial de soja foi cerca de 246,07 milhões de toneladas, um aumento de 16,8% em relação as 210,64 milhões de toneladas na safra 2010/2011. A relação entre estoques finais mundiais de soja e a demanda mundial em 2011/2012 subiu para 23,7%, bem acima dos 19,1% registrados pela safra (2010/2011) (IBGE, 2012).

No Brasil, os dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) indica que crescimento na produção de soja foi de 2,3%, passando de 71,100 milhões de toneladas na safra 2010/2011, para uma produção de 72,949 milhões de toneladas. Enquanto que o consumo interno deverá aumentar de 40,810 milhões de toneladas para 41,861 milhões de toneladas. De acordo com a projeção de agronegócios realizada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimentos de 2011 a 2021 a produção de soja no país deve aumentar em média 2,3 % enquanto que o seu consumo interno aumentará 1,9% e o restante será destinado à exportação (Ministério da Agricultura, 2012).

O aumento gradativo do consumo nacional e mundial de soja, impulsionado pelo aumento populacional e maior facilidade comercial (criação de novos portos, e facilidades do comércio internacional), leva a um maior refino desta, conseqüentemente havendo um aumento significativo da quantidade de rejeitos produzidos, dentre eles o desodorizado do óleo de soja.

## **1.2 – Objetivo**

O objetivo deste trabalho é propor um fluxograma para o processo de obtenção do tocoferol a partir do desodorizado de óleo de soja, agregando valor ao mesmo. Será adicionado um estudo de condições operacionais ótimas, bem como da avaliação econômica do processo.

## **1.3 – Organização do Trabalho**

No capítulo 2, apresenta uma revisão bibliográfica sobre o refino do óleo de soja, a importância do tocoferol (vitamina E) e o que já foi proposto para reutilizar o desodorizado de óleo de soja. O capítulo 3, descreve a elaboração da síntese do processo. O capítulo 4, apresenta a análise de sensibilidade do processo proposto no capítulo 3, enquanto que no capítulo 5 apresenta a análise de custo deste mesmo, e por fim, temos o capítulo 6 contendo a conclusão do projeto.

## **2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo descreve o processo do refino do óleo de soja, bem como a importância da Vitamina E e como vem sendo aproveitado o desodorizado de óleo de soja.

### **2.1-Refino do óleo de soja**

O óleo bruto de soja é consumido em larga escala pela indústria alimentícia, mas para ser utilizado tem que passar pelo processo de refino (EMBRAPA, 2001). Este processo tem como finalidade a melhora da aparência, odor e sabor do óleo, pela remoção das impurezas do óleo bruto dentre elas podemos citar as substâncias coloidais, proteínas fosfatídeos, ácidos graxos, substâncias voláteis, substâncias inorgânicas entre outros.

As principais etapas do processo de refino são: degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação) e desodorização.

#### **2.1.1-Degomagem e neutralização**

O processo de degomagem visa remover do óleo bruto os fosfatídeos, as proteínas e as substâncias coloidais, de forma a reduzir as perdas na etapa de refino. O método de degomagem mais utilizado consiste na adição de 1 a 3% de água ao óleo aquecido de 60 a 70°C e agitado durante 20-30 minutos. Forma-se um precipitado que é removido do óleo por centrifugação a 5000-6000 rpm. As gomas obtidas no processo que contiverem cerca de 50% de umidade, são secas sob vácuo a uma temperatura de 70 a 80° C. O produto obtido é chamado de lecitina comercial e consiste em cerca de 60% de mistura de fosfatídeos (lecitina, cefalina e fosfatidil-inositol), 38% de óleo e 2% de umidade. (EMBRAPA, 2001)

A degomagem também pode ser feita através da injeção de água ao óleo aquecido ou misturando 0,1 a 0,4% de ácido fosfórico a 85% com o óleo a uma

temperatura de 60 a 65° C, seguido pela adição de 0,2% de terra branqueadora, separação de gomas por filtração ou centrifugação. (EMBRAPA, 2001)

A neutralização ocorre na interface do óleo e da solução alcalina, sendo essas fases não inter solúveis, a neutralização exige uma dispersão de solução alcalina em óleo. (EMBRAPA, 2001).

### **2.1.2-Branqueamento**

Para atingir as exigências governamentais deste produto é necessário uma etapa de branqueamento, onde se usa a absorção dos corantes com terras clarificantes, naturais ou ativadas, às vezes, misturadas com carvão ativado na proporção de 10:1 a 20:1.( EMBRAPA, 2001)

As terras ativadas são preparadas com silicatos de alumínio, por aquecimento com ácido clorídrico ou sulfúrico, removendo quase todo cálcio e magnésio e parcialmente o ferro e alumínio, seguido por lavagem com água, secagem e moagem. As terras naturais têm um poder clarificante bem inferior ao das terras ativadas, porém são bem mais baratas. O óleo neutralizado sempre contém certa umidade. A ação da terra clarificante é mais eficiente no meio anidro, portanto a primeira etapa do branqueamento é a secagem, feita de maneira contínua no processo de neutralização ou no branqueador à temperatura de 80 a 90° C sob vácuo (30 mm Hg) por 30 minutos. Depois se adiciona terra clarificante por sucção, agitando o óleo com temperatura de 80 a 95° C, durante 20 a 30 minutos. (EMBRAPA, 2001)

Subsequentemente, o óleo é resfriado até 60 a 70° C e filtrado por filtro-prensa. Dos vários tipos de filtro-prensa, o mais usado é o de placa, que permite a obtenção de resíduos de grande espessura. Depois da filtração, o resíduo no filtro contém aproximadamente 50% de óleo, o qual é reduzido de 30 a 35% pela aplicação de ar comprimido. Após o tratamento, o resíduo de filtragem é desprezado. (EMBRAPA, 2001)

Um esquema simplificado de todo o processo de extração, beneficiamento e refino pode ser visto na figura 3.

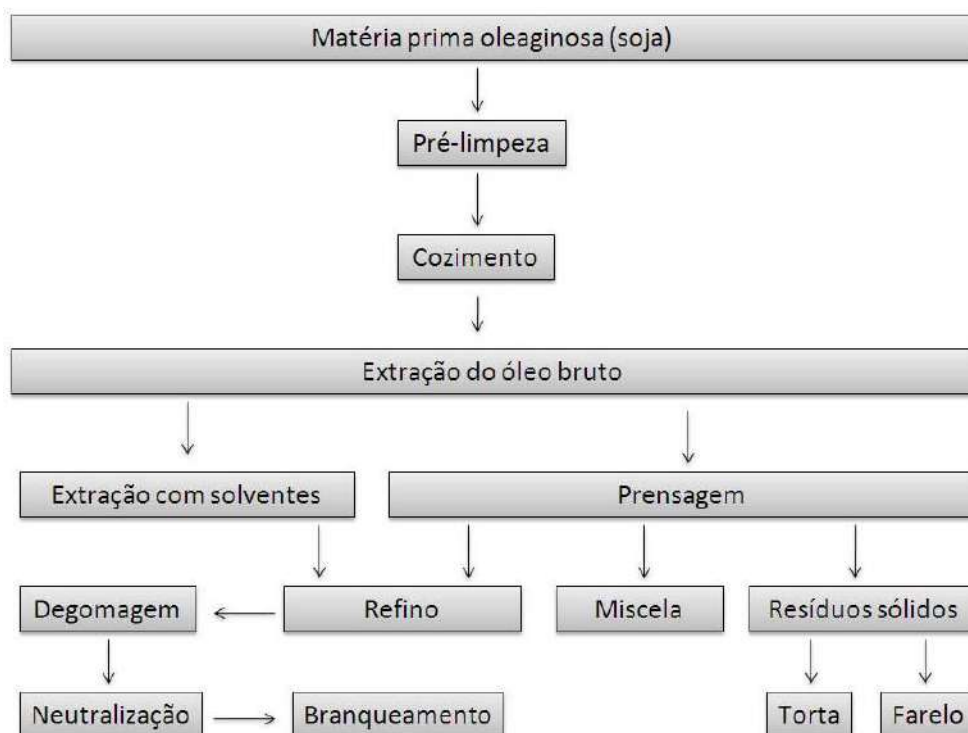


Figura 3 – Esquema simplificado do refino do óleo de soja. (EMBRAPA, 2001)

### 2.1.3-Desodorização do óleo de soja

A última etapa do refino do óleo de soja é a desodorização, que visa à remoção dos sabores e odores indesejáveis. Esta melhoria, porém, só é possível se as etapas anteriores forem realizadas corretamente, visto que deficiências de processos anteriores dificilmente são totalmente corrigidas, afetando a qualidade final do produto. Durante essa etapa são removidos: (EMBRAPA, 2001).

a) compostos desenvolvidos na armazenagem e processamento dos grãos e do próprio óleo, tais como, aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de composição de proteínas, carotenóides, esteróis, fosfatídeos e outros;

- b) Substâncias naturais presentes no óleo, tais como hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e médias;
- c) ácidos graxos livres e peróxidos;

O processo de desodorização, conforme mostrado pela Figura 4, além de remover os produtos indesejáveis como cetonas, aldeídos, álcoois e ácidos graxos livres de baixo peso molecular, remove também traços de pesticidas organoclorados utilizados durante o plantio da semente e solubilizados no óleo na etapa de extração. A desodorização é efetuada, dependendo do tipo de óleo, a uma temperatura entre 180 até 270°C e pressão residual (vácuo) de 2 a 6 mbar. O tempo de retenção (permanência do produto no desodorizador nas condições de processo) varia de 15 até 80 minutos, sendo o mais usual de 45 a 60 minutos. O processo de desodorização é constituído de quatro etapas básicas: Desaeração, Aquecimento, Retenção e Resfriamento. (EMBRAPA, 2001).

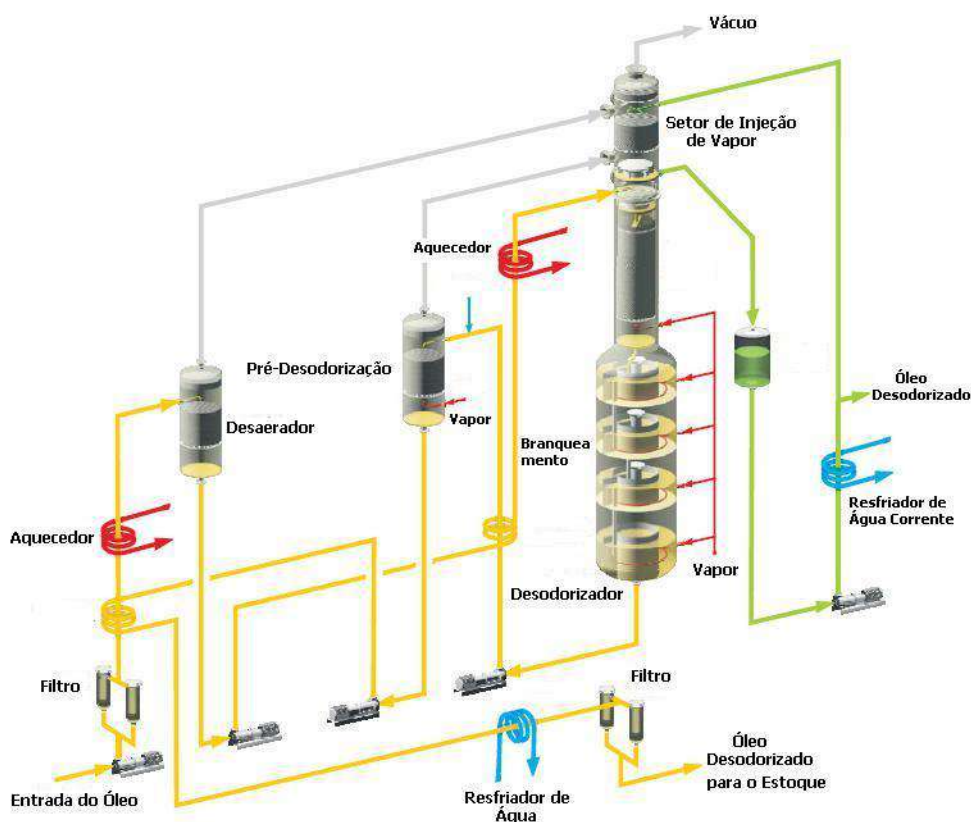


Figura 4 – Esquema simplificado da desodorização do óleo de soja (EMBRAPA, 2001).

## 2.2-Vitamina E

A vitamina E é uma designação coletiva que engloba oito tocoferóis e tocotrienóis, que são vitaminas solúveis em lipídios com propriedades antioxidantes. Entre elas, a mais estudada tem sido o  $\alpha$ -tocoferol, por ser o mais biodisponível já que é a forma que o corpo preferencialmente absorve e metaboliza. (WIKIPÉDIA)

Sabendo que existe cerca de 11 a 13% de tocoferol no desodorizado de óleo de soja e que a produção do óleo de soja é de aproximadamente 7,6 milhões de toneladas, é possível saber a quantidade de tocoferóis no desodorizado. Como 0,1% do destilado da desodorização do óleo de soja é produzido, o que corresponde a uma quantidade de tocoferóis em torno de 912 toneladas, ficando assim claro que a obtenção dos tocoferóis ultrapassará muito as importações de 26 toneladas. Além de sua importância como vitamina E, os tocoferóis são muito usados como aditivos em alimentos e para a agricultura, sendo seu maior uso como antioxidante, um mercado em ampla expansão. (ARAÚJO *et al.*, 1996)

Apesar de a motivação estar voltada para a alta concentração dos tocoferóis no subproduto do refino do óleo de soja, não se deve ignorar a presença dos outros compostos, como os esteróis, esqualeno e ácidos graxos, este último com grande aplicação na produção de biodiesel.

Em 2002 MENDES propõe a extração da vitamina E do desodorizado de óleo de soja, através do processo de extração semi-contínuo em meio supercrítico utilizando CO<sub>2</sub> como solvente, onde foi obtida uma concentração mínima de 60 %. O processo mostrou-se tecnicamente e economicamente viável. Não foram encontrados, na literatura, outros trabalhos sobre a reutilização do desodorizado de óleo de soja.

### 3-SÍNTESE DE PROCESSO DE SEPARAÇÃO

Neste capítulo é apresentado o fluxograma conceitual do processo de extração do tocoferol do desodorizado do óleo de soja (figura 5<sup>a</sup> e 5b), como este foi estabelecido e a simulação do caso base a ser estudado.

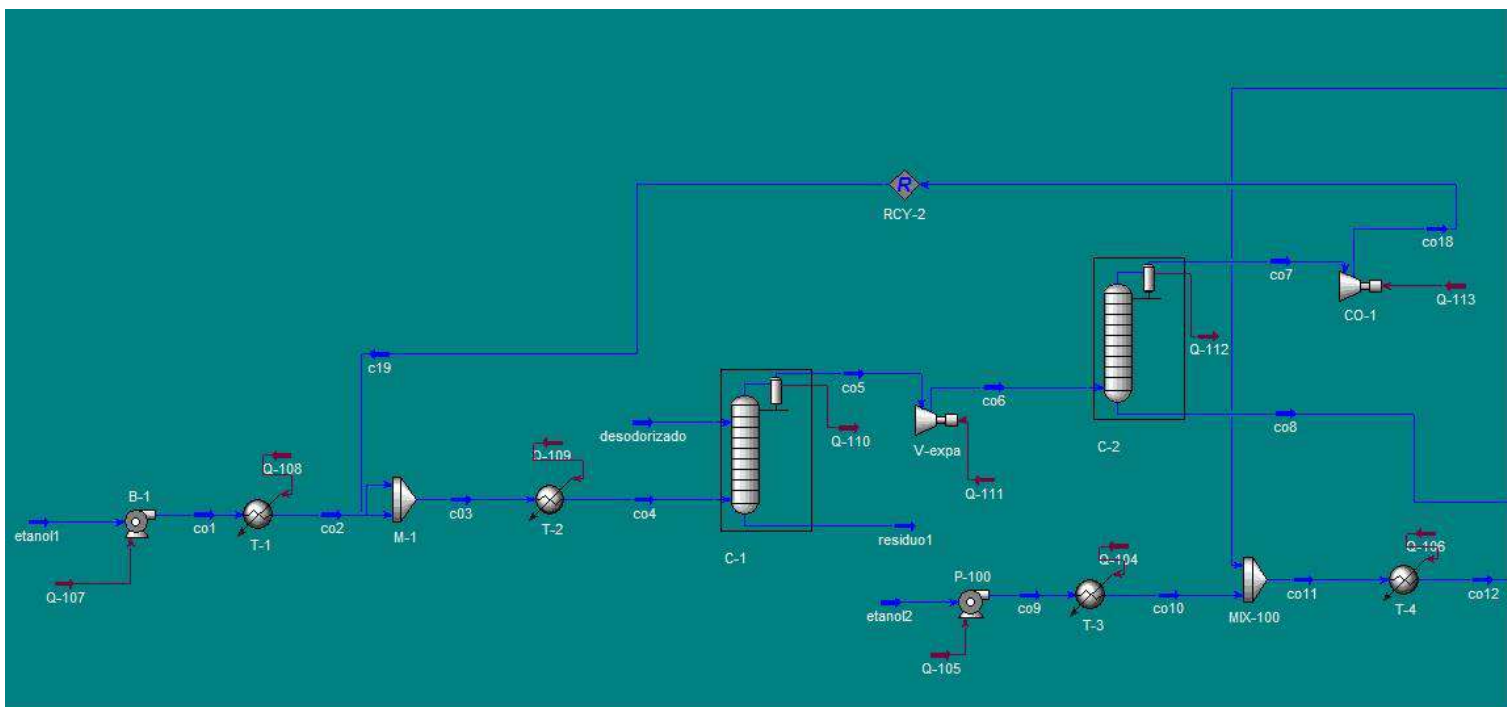


Figura 5a: Fluxograma do Processo.

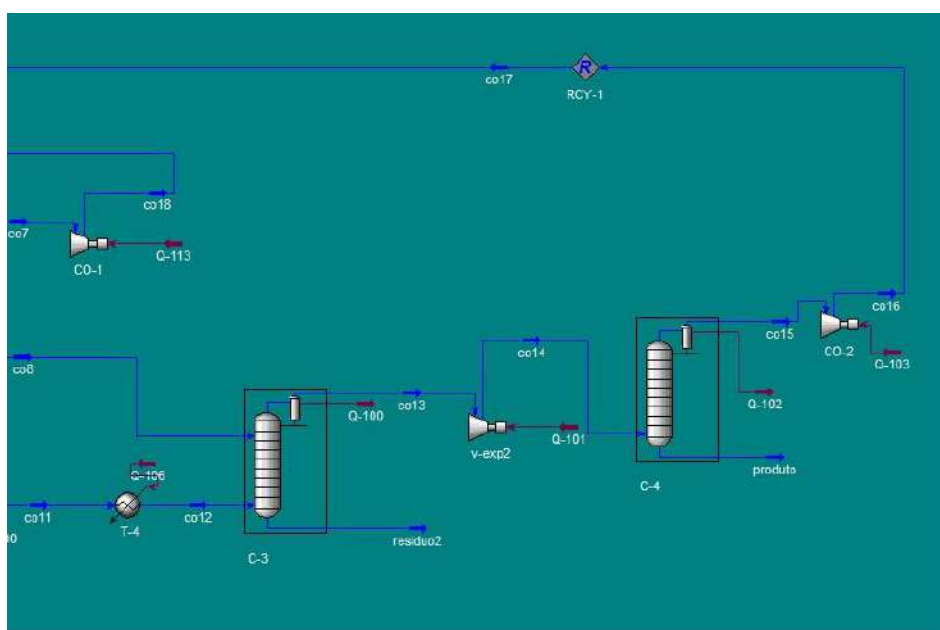


Figura 5b: Continuação do Fluxograma do Processo.



A síntese do processo de separação foi realizada com auxílio do simulador *UniSim design*, cujo objetivo era a purificação do tocoferol, em relação ao desodorizado do óleo de soja (até obter uma corrente de pelo menos 70 % de pureza) sem levar em consideração, de forma inicial, o custo do processo.

Durante a etapa de revisão bibliográfica, foi estabelecido que a composição da corrente de entrada do processo, neste caso a composição do desodorizado do óleo de soja, seria a mesma definida no trabalho de (Mendes, 2002), em que com a utilização de espectrofotometria de massa, foi obtida a composição presente na tabela 1.

Tabela 1: Composição do desodorizado do óleo de soja (Mendes, 2002).

Componente	Fração molar (%)
Tocoferol	12,14
Esqualeno	3,82
Acido Esteárico	9,31
Ácido Linoleico	38,9
Ácido Oleico	17,37
Ácido Palmítico	18,46

Após definida a composição da corrente de entrada, foi iniciada a inserção dos componentes no simulador de processos. Uma vez que a maioria destes componentes não estão presentes em sua base de dados, foi necessário utilizar a função *HIPOMANAGER* presente no simulador, onde através de informações específicas dos componentes como propriedades críticas, fator acêntrico, e outros fatores físicos, obtive a estimativa dos demais dados destes componentes necessários a simulação e síntese do processo de separação do tocoferol do desodorizado do óleo de soja.

Para o cálculo dos parâmetros de interação binários foi utilizado o modelo de energia de Gibbs em excesso UNIFAC, uma vez que o processo será realizado em pressão ambiente.  $G^E$  (energia de Gibbs) é definido como a diferença entre a propriedade real de uma solução e o valor que esta teria em uma solução ideal.

Os dados físicos dos componentes (peso molecular, densidade, pressão crítica entre outros), foram calculados pelo programa *MathCad*, através do método de contribuição de grupo de Constantinon-gani (Poling et al, 5ª ed.). Os cálculos realizados são apresentados no Anexo1. Na Tabela 2, encontram-se os dados gerados que foram utilizados para estimar as propriedades de cada componente.

Tabela 2: Propriedades termodinâmicas estimadas.

Componentes	MW (g/mol)	NB (K)	DEN (g/cm <sup>3</sup> )	TC (K)	PC (bar)	VC (cm <sup>3</sup> /mol)	W
ESQUALENO	410	676,539	0,238	820,121	5,855	1726	1,414
TOCOFEROL	430	697,834	0,282	878,695	8,389	1525	1,412
Á ESTEÁRICO	284,5	626,824	0,267	796,648	12,441	1065	1,167
Á LINOLEICO	280,5	626,791	0,333	798,356	12,936	1032	1,146
Á OLEICO	282,46	626,807	0,296	797,504	12,684	1049	1,156
Á PALMÍTICO	256,42	608,473	0,269	780,381	14,177	953,19	1,093

Legenda das siglas: MW (peso molecular), NB (ponto normal de ebulição), DEN (densidade), TC (temperatura crítica), PC (pressão crítica), VC (volume crítico) e w (fator acêntrico).

Uma vez que a temperatura normal de ebulição do tocoferol é superior a dos componentes presentes no desodorizado do óleo de soja, foi testada a separação por flash, o que se demonstrou totalmente ineficaz. Partiu-se então para uma separação por coluna de destilação.

Para fazer o uso da coluna de destilação era necessário definir o solvente a ser utilizado que, neste caso, foi o etanol comercial (96%). Na revisão bibliográfica, foi definido que o desodorizado do óleo de soja sai do processo de refino de soja na forma líquida à temperatura de 240 °C e a 1 bar de pressão, onde a temperatura e pressão relativa à corrente denominada “desodorizado” presente na Figura 5 possui uma vazão de 1000 kg/hr (EMBRAPA, 2004). E neste caso para possibilitar separação, foi introduzida a corrente líquida (desodorizado) na parte superior da coluna (c-1) enquanto que o solvente (etanol) foi introduzido no estado de vapor, que a 1 bar de pressão ocorre a uma temperatura de 88 °C, sendo assim, torna-se necessário o pré aquecimento deste (composição e condição física da corrente Co4 presente na figura 5 e foi considerado uma vazão de 800 kg/hr). Com essa configuração foi retirado 89 %

do tocoferol presente no desodorizado, a uma pureza de 40%. Após a extração por etanol é utilizada uma coluna de recuperação de solvente (C-2) onde obteve-se uma eficiência de 99,99 %. Consequentemente foi introduzido um reciclo de solvente, permitindo a redução do seu consumo e seu gasto com pré-aquecimento.

Uma vez que houve apenas a purificação de 40 % do tocoferol, esta nova corrente (co8, figura 5) foi introduzida em uma coluna de destilação para separação (C-3, presente na figura 5) em que faz uso do etanol como solvente. E em seguida para reutilização do solvente foi colocado uma coluna de recuperação (C-4, presente na figura 5), em que obtivemos uma eficiência de 99,99 %. Deste novo conjunto de separação obtivemos uma recuperação do tocoferol de 78,28 % em relação ao efluente do processo, e com um grau de pureza em massa de 87,09 %. Superior aos 70 % propostos, sendo assim, o fluxograma do processo é definido e apresentado na Figura 5.

A tabela 3 mostra as vazões mássicas das correntes, bem como suas respectivas temperaturas e pressões.

Tabela 3 - Composição das correntes do processo.

Corrente	Etanol	co1	co2	co3	desodorizado	lresiduo	co4	co5	co6	co7	etanol2	co9	co10	coll	col2	residuo2	col3	col4	produto	col5	col6	col7
Tocoferol	0,00	0,00	0,00	3,75	174,12	22,94	154,93	154,93	151,19	3,74	0,00	0,00	0,00	2,05	2,05	14,88	138,36	138,36	136,30	2,06	2,06	2,06
Etanol	19,84	19,84	19,84	557,31	0,00	14,41	542,90	542,90	5,43	537,47	2,07	2,07	2,07	434,63	434,63	0,91	439,15	439,15	6,59	432,56	432,56	432,56
Esqualano	0,00	0,00	0,00	0,03	52,22	37,08	15,16	15,16	15,13	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,96	1,18	1,18	1,18	0,00	0,00	0,00
Estéarico	0,00	0,00	0,00	0,00	88,25	66,31	21,95	21,95	21,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,08	0,87	0,87	0,87	0,00	0,00	0,00
Linoleico	0,00	0,00	0,00	0,01	363,90	275,67	88,25	88,25	88,24	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	84,84	3,40	3,40	3,40	0,00	0,00	0,00
Oleico	0,00	0,00	0,00	0,01	163,62	123,26	40,36	40,36	40,35	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	38,73	1,62	1,62	1,62	0,00	0,00	0,00
Palmitico	0,00	0,00	0,00	0,01	157,89	103,13	54,77	54,77	54,76	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	51,39	3,37	3,37	3,37	0,00	0,00	0,00
H2O	11,01	11,01	11,01	238,88	0,00	7,59	231,29	231,29	3,42	227,87	0,09	0,09	0,09	143,32	143,32	0,34	146,40	146,40	3,17	143,23	143,23	143,23
Temperatura (°C)	25,00	25,03	100,40	94,14	240,00	109,50	88,00	223,60	138,20	84,79	25,00	25,02	140,00	111,70	210,00	177,60	141,80	163,30	114,60	82,80	106,70	106,70
Pressão (bar)	1,00	2,00	2,00	1,40	1,00	0,70	0,70	1,00	1,00	1,00	1,00	1,40	1,40	1,40	1,40	0,70	0,70	1,00	1,00	1,00	1,40	1,40

## 4-EFEITO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA QUALIDADE DO PRODUTO

Neste capítulo é descrito um estudo das condições operacionais do processo em relação à composição de duas correntes presentes na figura 5; a Co5 que representa a extração direta da primeira coluna e a corrente denominada PRODUTO que contém o tocoferol já purificado e concentrado, sem a modificação de qualquer equipamento.

### 4.1-Razão água/etanol no solvente.

Para estudar a resposta do sistema em relação à variação da razão de mistura etanol/água (solvente) foi fixado à vazão de solvente em 800 kg/h e a temperatura de entrada em 88 °C, obtendo-se os resultados são apresentados na Figura 6.

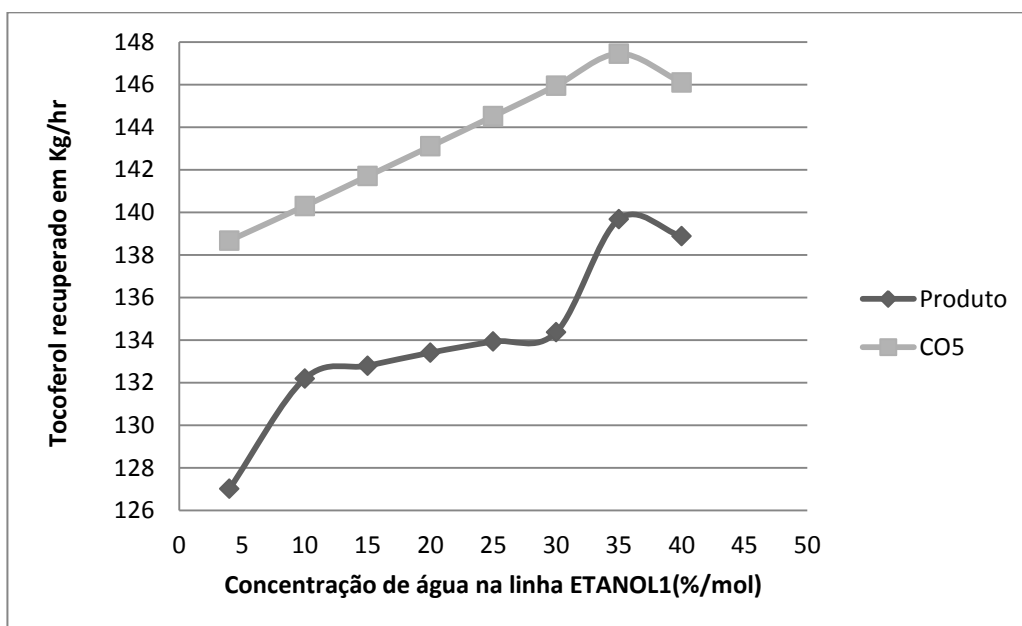


Figura 6 – Efeito da Concentração de Água na Extração do Tocoferol

A análise da Figura 6 revela que o ponto de maior recuperação de tocoferol ocorre na composição molar de 65% de etanol e 35% de água. Desta forma, considerou-se que a melhor razão molar seria de 65% etanol e 35 % água.

## 4.2- Temperatura do solvente (etanol)

Após a definição da composição ótima da linha ETANOL1 (Figura 5), foi iniciado o estudo de temperatura (variação de 88 a 120 °C), onde foi novamente definido para esta análise a vazão de 800 kg/h.

A análise da Figura 7 revela que a variação de temperatura na corrente ETANOL1, tem pouca eficiência na extração de tocoferol, uma vez que após a variação de 32°C na corrente ETANOL1 fez com que houvesse uma variação relativamente pequena da quantidade de tocoferol, retirada no Co5, enquanto que no PRODUTO final não houve nenhuma alteração. Outro fator a ser lembrado é que abaixo de 88 °C a mistura presente na linha ETANOL1 se torna líquida não ocorrendo nenhuma forma de extração. Com isso conclui-se que o melhor caso encontra-se a temperatura de 88°C.

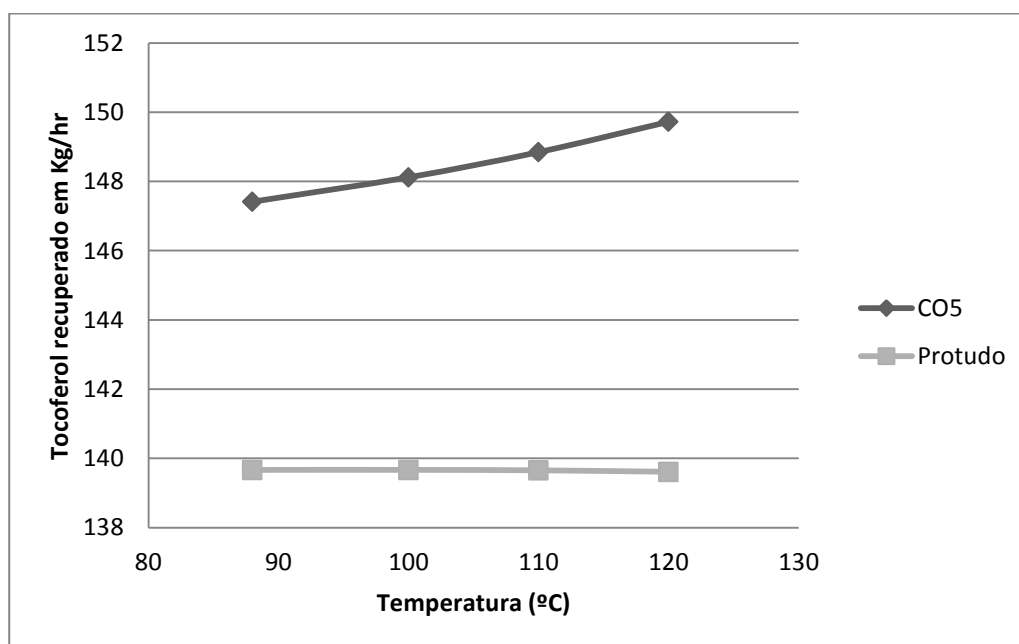


Figura 7 – Efeito da Temperatura na extração do tocoferol

## 4.3 - Vazão do etanol

O último fator a ser analisado levando em consideração a variação da corrente ETANOL, é a sua vazão mássica, considerando a temperatura igual a 88°C e composição de 35% de água são obtidos os resultados demonstrados na Figura 8.

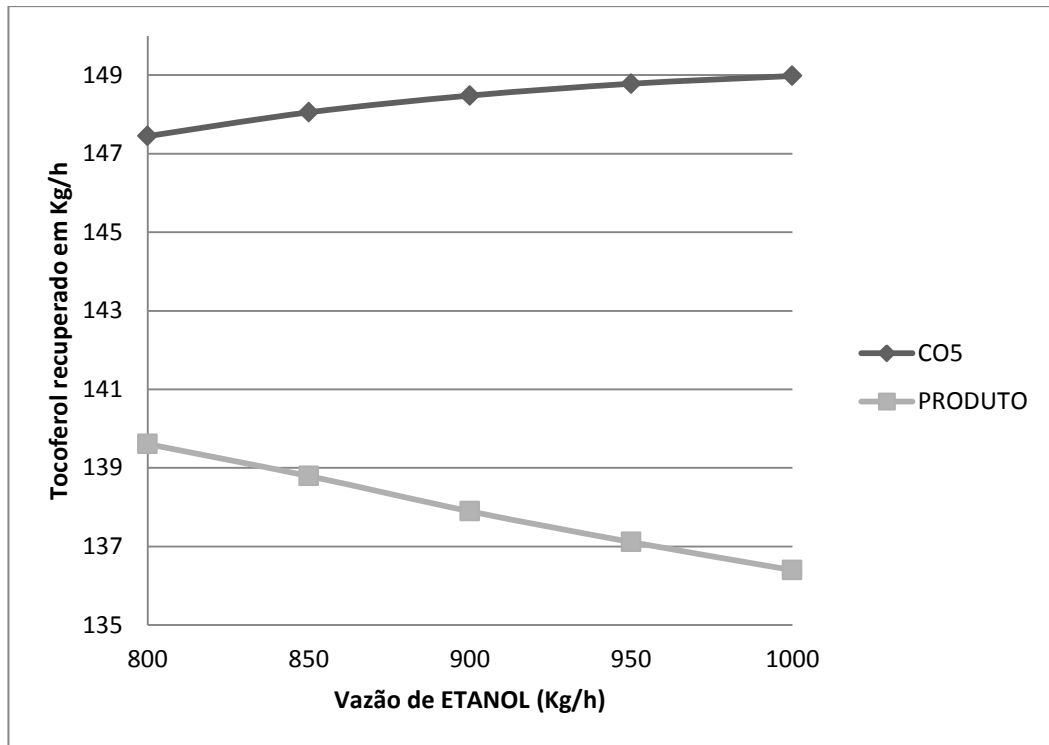


Figura 8 – Efeito da Vazão de Etanol na Extração do Tocoferol

Foi escolhida a vazão de 800 kg/h de ETANOL, como ideal, uma vez que o seu aumento acarreta uma diminuição da quantidade de tocoferol obtido no produto final, conforme pode ser observado na figura 8.

#### 4.4 Estágios teóricos na C-1 e c-3 (figura 5)

Com a definição da entrada de ETANOL, deu-se início o estudo da influência do número de estágios teóricos da coluna quando está é submetida a um vácuo de 0,7 bar, gerando os dados mostrados na Figura 9.

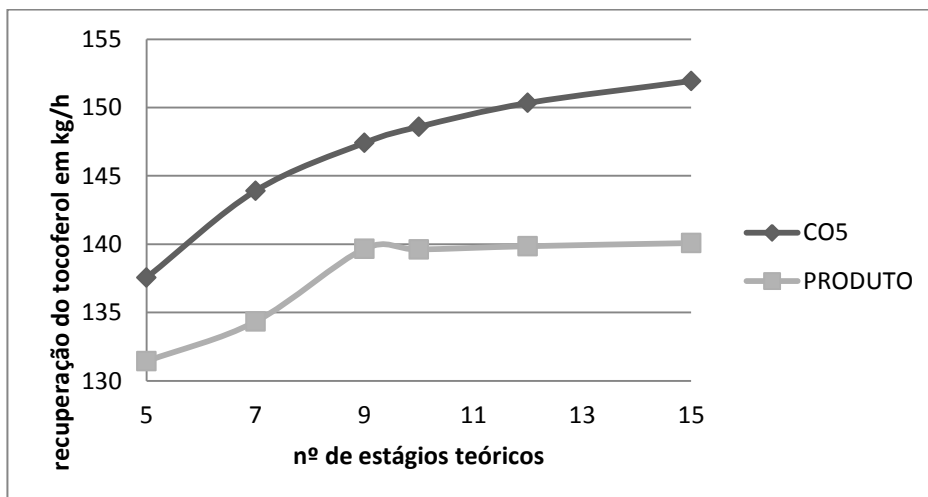


Figura 9 – Estudo do Número de Estágios Teóricos na C-1

Como pode ser observado na Figura 9, entre os estágios 5 a 9 ocorre um crescimento significativo da extração de tocoferol. Os estágios posteriores há uma estabilidade, não havendo então a necessidade de um aumento destes, sendo assim foi conclusivo a escolha ótima de estágios iguais a 9 na coluna C-1, porém, conforme observado na figura 10, na coluna C-3, o melhor caso ocorre com 10 estágios teóricos.



Figura 10 – Estudo do Número de Estágios Teóricos na C-3

#### 4.5 Estágios teóricos na c-2 e c-4 (figuras 5)

Não foi necessária a análise de número de estágios teóricos para as duas colunas de recuperação de solventes (C-2 e C-4, Figura 5a e 5b), uma vez que a C-2 com dois estágios teóricos e um condensador apresenta uma recuperação de 99,99% de etanol, enquanto que a C-4 apresenta o mesmo resultado com uma coluna com 1 estágio (flash) e um condensador .

Analisando este cenário, se percebe-se que o melhor resultado, em relação a purificação do tocoferol, ocorre com a corrente ETANOL em 88 °C, 1 bar, 800 kg/h e 35% de água, e com os estágios especificados.



## 5-AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Confirmada a viabilidade técnica da planta, deve-se avaliar a sua viabilidade econômica. Para tal foi escolhido como método para este trabalho o Lucro de Empreendimento (*Venture Profi*).

De acordo com Perlingeiro (2005), o lucro do empreendimento (LE) pode ser obtido pela equação (1). Primeiramente calculamos o lucro bruto (LB) e posteriormente são descontados o imposto de renda (IR), a depreciação (D), a compensação de risco (CR) e o retorno sobre investimento relativo (RI).

$$LE = LB - (IR + D + CR + RI) \quad (1)$$

Em que para cálculo de LE ,segundo PERLINGEIRO (2005) ,seria a função obtida pelo uso do  $I_{fixo}$  e  $I_{total}$ , onde modificando a equação (1) chegamos às equações (2), (3) e (4).

$$LE = 0,5 * (R - C_{total} - 0,1I_{fixo}) - 0,5I_{total} \quad (2)$$

$$I_{fixo} = 1,81 * ISBL \quad (3)$$

$$I_{total} = 2,34 * ISBL \quad (4)$$

O ISBL (Inside Battery Limits) é o investimento referente à aquisição, transporte e instalação dos equipamentos, podendo ser calculado como o valor da compra de equipamentos multiplicado por um valor experimental. Baseado nesta definição pode-se considerar que o ISBL é equivalente ao capital de investimento total (TCI), sendo calculado conforme equação (5).

$$C_{TCI} = 1,05 * f_L * \sum_i \left( \frac{I_i}{I_{bi}} \right) * C_{p_i} \quad (5)$$

O fator de Lang (fL) para uma planta que processa apenas fluidos foi considerado igual a 5,7. Ii (I2009 = 527,9) e Ibi (I2000 = 394) são os índices de custo no ano presente e no ano-base, respectivamente.

O custo total ( $C_{total}$ ) inclui o custo de produção ( $C_{prod}$ ) e os custos gerais ( $C_{gerais}$ ), e podem ser expressos em função dos custos de matéria-prima ( $C_{matprim}$ ), custos com utilidades ( $C_{util}$ ), a receita (R), o investimento fixo ( $I_{fixo}$ ), e o investimento total ( $I_{total}$ ). Para o calculo do custo total, se fez uso das equações (6), (7) e (8).

$$R = p * Prod \quad (6)$$

$$C_{matprim} + C_{util} = \sum_i (p_i * q_i) * fo \quad (7)$$

Onde p é o preço de venda por tonelada do produto (\$/t), e Prod é a taxa de produção prevista (t/ano),  $p_i$  e  $q_i$  são, respectivamente, o preço de compra e a quantidade de matéria-prima utilizada, e fo é o fator anual de operação da planta (horas/ano). Foi considerado 7920 h/ano de operação (330 dias/ano).

$$C_{total} = 1,37(C_{matprim} + C_{util}) + 0,104I_{fixo} + 0,034R \quad (8)$$

Uma vez dimensionado os equipamentos foi iniciada a análise de custo do processo. Inicialmente será levantado o custo de compra dos equipamentos onde utilizou-se o método de Lang segundo SEIDER et al. (1999).

### 5.1 - Custo de bombas centrífugas (CPB)

Considerando bombas centrífugas, com um estágio e rotação de 3600 rpm, podemos calcular seu valor pelas equações 9, 10e 11

$$S = Q(H)^{0,5} \quad (9)$$

$$C_B = \exp\left[9,2951 - 0,6019[\ln(S)] + 0,0519[\ln(S)]^2\right] \quad (10)$$

$$C_{PB} = F_T F_M C_B \quad (11)$$

Em que S é o fator de tamanho da bomba, Q é o fluxo que passa através da bomba (em galões/min), H é a altura manométrica da bomba (em ft),  $F_T$  (fator para o tipo de bomba selecionada) é igual a 1 e  $F_M$  é o fator para o tipo de material selecionado. Neste caso, foram consideradas bombas de aço carbono desta forma  $F_M$  é igual a 1,35.  $C_{PB}$  é o custo da bomba (em US\$), cujo valor é duplicado por considerar a compra de uma bomba reserva para cada bomba utilizada. No caso, como se utilizam 2 bombas no processo, são adquiridos, 4 bombas.

Como as bombas centrífugas geralmente utilizam um motor elétrico, cujo valor é adicionado ao custo de cada bomba, a relação de  $C_{PB}$  fica conforme as equações 12 e 13:

$$C_B = \exp\left\{5,4866 + 0,13141[\ln(P_C)] + 0,053255[\ln(P_C)]^2 + 0,028628[\ln(P_C)]^3 - 0,0035549[\ln(P_C)]^4\right\} \quad (12)$$

$$C_{PM} = F_T C_B \quad (13)$$

Em que  $P_c$  é a potência de cada bomba (em HP),  $F_T$  é o fator relacionado ao tipo de motor (nesse caso  $F_T = 1,8$ ), e  $C_{PM}$  é o custo unitário do motor (em US\$).

Tabela 4 – custo da Bomba

Equipamento	Altura (m)	Vazão (m <sup>3</sup> /h)	Potência (HP)	Valor (US\$)
B1	6,01	0,05	1	554,92

## 5.2-Custo dos trocadores de calor (CPTC)

Os trocadores de calor utilizados são do tipo casco e tubo, cabeça flutuante (*floating head*), e o material de construção é de aço carbono tanto no lado do casco, como no tubo. As equações 14, 15, 16 e 17 são utilizadas para o cálculo do custo dos trocadores.

$$C_B = \exp \left\{ 1,667 - 0,8709[\ln(A)] + 0,09005[\ln(A)]^2 \right\} \quad (14)$$

$$F_M = a + \left( \frac{A}{100} \right)^b \quad (15)$$

$$F_P = 0,9803 + 0,018 \left( \frac{P}{100} \right) + 0,0017 \left( \frac{P}{100} \right)^2 \quad (16)$$

$$C_{PTC} = F_P F_M C_B \quad (17)$$

Em que A é a área de troca térmica (em ft<sup>2</sup>), F<sub>M</sub> é o fator relacionado com o material do trocador de calor (nesse caso, a = b = 0), F<sub>L</sub> é o fator de correção do comprimento do tubo (para L = 8 ft, F<sub>L</sub> = 1,25), F<sub>P</sub> é o fator de pressão, P é a pressão no lado do casco (em psig), e C<sub>PTC</sub> é o custo de cada trocador de calor.

Uma vez que a área de troca térmica de todos os trocadores de calor é de 60,31 m<sup>2</sup> e uma pressão no lado do casco fixo de 1400 psia, o custo do equipamento é igual para todos, conforme mostra a Tabela 5, tendo valor igual a 28.330 dólares. Como são 8 trocadores ao total, o custo da compra de trocador é de 226.600 dólares.

Tabela 5– Custo dos trocadores de calor

Equipamento	Calor trocado (kj/h)	Custo (US\$)
T1	28192	28.330,00
T2	598	28.330,00
T3	2413	28.330,00
T4	115287	28.330,00

### 5.3 -Custo de colunas de destilação e separadores ( $C_{PT}$ )

Os custos de compra de torres de destilação e dos separadores são obtidos através das equações 18,19 e 20:

$$C_V = \exp \left\{ 7,0374 + 0,18255[\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)]^2 \right\} \quad (18)$$

$$C_{PL} = 237,1(D_i)^{0,63316} (L)^{0,80161} \quad (19)$$

$$C_{P_t} = F_M C_V + C_{PL} \quad (20)$$

Em que  $F_M$  é o fator de material, que para o aço carbono é igual a 1,  $W$  é o peso do vaso foi considerado  $W = 125450$  lb, para  $9000 < W < 2.500.000$  lb,  $D_i$  é o diâmetro interno do vaso (em ft), e  $L$  é o comprimento (em ft),  $C_{PL}$  é o custo adicional,  $C_{PT}$  é o custo do trocador.

Além disso, considerou-se a utilização do prato *Sieve*, cujo fator relacionado a esse tipo de bandeja ( $F_{TT}$ ) é igual a 1. O custo do interno de coluna (recheio) é obtido a seguir, onde  $D$  é o diâmetro da coluna,  $N_T$  é o número de pratos de equilíbrio e  $F_{NT}$  é o fator relacionado à  $N_T$ ,  $F_{TM}$  é o fator relacionado com material de construção da coluna, para tal foi utilizado às equações 21, 22 e 23.

$$C_{BT} = 369 \exp(0,1739D) \quad (21)$$

$$F_{NT} = \frac{2,25}{1,0414^{NT}} \quad (22)$$

$$C_{PI} = N_T F_{NT} F_{TT} F_{TM} C_{BT} \quad (23)$$

Os valores calculados estão presentes na tabela 6.

Tabela 6 – Custo das Torres de Destilação

Equipamento	Custo (US\$)
c-1	236.800,00
c-2	232.800,00
c-3	237.200,00
c-4	232.000,00

#### **5.4 -Lucro do empreendimento (LE)**

Considerando o cambio do dólar igual a R\$2,00 e somando o valor de todos os equipamentos, veremos que houve um gasto de R\$2.333.100,00. Com este dado resolvendo a equação (2), percebemos que houve um lucro de R\$ 132.276.196,00. A Tabela 7 apresenta a resolução de todas as equações apresentadas neste capítulo para o processo estudado.

Tabela 7 – Análise de Custo Simplificada do Processo

		<b>Obs.</b>
TCI ( ISBL), R\$	18.709.102	
Ctotal, R\$/ano	145.870.883	
Ifixo, R\$	33.863.475	
Itotal, R\$	43.779.299	
Cmatprim, R\$/Hr	11.749,3	
Etanol,	1.749	p = 2,30 R\$/L <sup>1</sup> , q = 600 kg/hr
Água	0,3	p = 1,51R\$/m <sup>3</sup> , q = 200 kg/hr
Desodorizado do Óleo de Soja	10.000	P=10 R\$/Kg(1) q=1000Kg/hr
Cmatprim, R\$/ano (custo total de matéria-prima* fo)	93.054.456,00	fo = 7920 h (330 dias de operação)
C <sub>Util</sub> , R\$/ano	238.287,07	
Energia Elétrica, R\$/ano	80,37	Energia elétrica = 0,47464R\$/KW (3)
Utilidades Quentes, R\$/ano	152.966	P=0,84 R\$ /m <sup>3</sup>
Utilidades Frias, R\$/ano	85.240,70	P= 16,48 R\$/GJ
Receita de venda		
Vitamina E, R\$/ano	358.447.320	P=337 R\$/KG (2)
Ácidos graxos	69.141.600	P=10 R\$/KG (1)
Receita, R\$/ano	427.588.920	
<b>LE, R\$/ano</b>	<b>132.276.196</b>	

(1) Preço COMIGO (Cooperativa Agroindustrial do Sudoeste Goiano)

(2) Preço site ALIBABA.COM

(3) Preço da Light para indústria

## **6- CONCLUSÃO E SUGESTÃO**

Através do estudo da produção de tocoferol a partir da corrente de 1 tonelada/hora do desodorizado do óleo de soja, utilizando-se como solvente uma mistura de etanol e água com composição molar de 65% etanol e 35% água, na vazão de 800 kg/hr e pressão e temperatura de 1 bar e 88°C respectivamente, conclui-se que o sistema é tecnicamente e economicamente viável à concentração de 87,09 % do tocoferol utilizando um método de extração sequencial por torre de destilação.

Desta forma sugiro para novas pesquisas a realização de uma otimização para a planta, onde deve-se dimensionar os equipamentos utilizando métodos rigorosos e refazer dessa forma a avaliação econômica da planta.



## 7- BIBLIOGRAFIA

Almeida L. C. Simulação Numérica da Separação óleo-água em Hidrociclones para baixas frações de óleo - Projeto Final de Curso, Escola de Química/UFRJ - RJ : [s.n.], 2009.

Amaral L., Jaigobind S. J. e Jaigobind A. G. A Óleo de Soja - [s.l.] : Instituto de Tecnologia do Paraná, 2006.

Anon. A expansão Agrícola: Desafio de toda sociedade. *Veja*, 26: 169-176, nov. 1986

Aranda D. Desenvolvimentos Tecnológicos na Área do Biodiesel // Seminário 2004 - Biocombustíveis - Um Vetor de Desenvolvimento Nacional. - Rio de Janeiro : [s.n.], Set. de 2004.

Araújo, et. al. **1996**, “Simulação do Fracionamento do Sistema CO<sub>2</sub> Supercrítico/DDOS com a Equação de Peng-Robinson”, *Anais do 11o Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Rio de Janeiro, pp. 1277-1282.

Augusto-Ruiz, W. Peteólise do resíduo do extrato hidrossolúvel de soja. Campinas, FEA-UNICAMP. 1985.

Carvalho, F.C de et al. Concentração de capacidade de processamento industrial de soja em grão no Brasil. Seminario Nacional de Pesquisa de soja Embrapa, Campinas, 1984, p 1-19

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - 2012. - Acessado em 6 de outubro de 2012. - <http://www.embrapa.gov.br>.

EMBRAPA - Tecnologia para produção de óleo de soja. Setembro de 2001  
Documento 171.

EMBRAPA , 2004 - <http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/> . Visto em 14 de abril de 2013.

Erickson D. R. Bleachin/Adsorption Treatment // Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization. - Illinois : AOCS Press, 1995.

European Biodiesel Board EBB - European Biodiesel Board - 2011. - Acessado em 22 de maio de 2011. - <http://www.ebb-eu.org/stats.php>.

Falcão P. W. C. Produção de Biodiesel em Meio Supercrítico // Tese de D.Sc. - Rio de Janeiro : PEQ/COPPE/UFRJ, 2011.

Ballinger, F.P. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. IBGE 2012

Kiran E. e Pohler H. Volumetric Properties of Carbon Dioxide + Ethanol at High Pressures . - University of Maine, Orono : Department of Chemical Engineering, 1997.

Kusdiana D. e Saka S. Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment // Bioresour. Technol. - 2004. - pp. 91, 289-295.

Lee H., Chung B.H. e Park Y.H. Concentration of Tocopherols from Soybean Sludge by Supercritical Carbon Dioxide // JAOCS. - 1991. - 8 : Vol. 68. - pp. 571-573.

Lima P. C. R Biodiesel: Um Novo Combustível para o Brasil / Área XII, Recursos Mineirais, Hidrúcos e Energéticos ; Consultoria Legislativa. - Brasília - DF : [s.n.], 2005.

Mello Filho O. L. [et al.] Grain yield and seed quality of soybean selected for high protein content // Pesq. Agropec. Bras. - 2004. - 5 : Vol. 39. - pp. 445-450.

Mendes M. F. Estudo do Processo de Concentração da Vitamina E presente no Destilado da Desodorização do Óleo de Soja usando CO<sub>2</sub> Supercrítico. - Rio de Janeiro : COPPE/UFRJ, 2002.

Moreno B. N. A. Perspectivas da Produção de Biodiesel no Território Brasileiro // Projeto de Final de Curso, Escola de Química UFRJ. - julho de 2009.

Moretto E. e Fett R. Tecnologia de Oleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos . - São Paulo : Ed. Varela, 1998.

Prausnitz J. M., Reid R. C. e Poling B. E. The Properties of Gases and Liquids . - [s.l.] : McGraw-Hill Book Company, 2001. - Vol. 5.

Ramadhas A. S., Jayaraj S. e Muraleedharan C. Use of Vegetable Oils as IC Engine Fuels-a Review // Renew Energy. - 2004. - pp. 29, 727-742.

Ramos L. P. [et al.] Biodiesel: Um Projeto de Sustentabilidade Econômica e Sócio-Ambiental para o Brasil // Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento. - 2003. - Vol. 31. - pp. 28-37.

Savage P. e Pinnarat T. Assesment of Noncatalytic Biodiesel Synthesis Using Supercritical Reaction Conditions. - Michigan, EUA : [s.n.], 2008.

Souza A. F. F. Estudo do Processo de Produção de Biodiesel a partir de Etanol Supercrítico // Projeto Final em Engenharia Química, Escola de Química da UFRJ. - junho de 2010.

Van Gerpen J. Biodiesel Processing and Production // Fuel Processing Technology. - 2005. - Vol. 86. - pp. 1097-1107.

Van Ness H. C. e Smith J. M., Abott, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química . - [s.l.] : LTC, 2007. - Vol. 7.

Wikipédia, <http://pt.wikipedia.org/wiki/Vitamina>, visitado dia 14 de abril de 2013.

Woerfel J. B. Processing and Utilization of by-product from Soy Oil Processing // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 1981. - 58. - pp. 188-191.

## ANEXO 1

Estimação de Tc, Pc, Vc, W e Tb pelo método de Constantinou –gani

### Identificação do grupo (Constantinou Method)

Fonte: Poling *et al.* 5ªed.

Gorpo de 1ª ordem	tc1 <sub>k</sub>	pc1 <sub>k</sub>	vc1 <sub>k</sub>	k	tb1 <sub>k</sub>
1.CH <sub>3</sub> (1)	1.6781	0.019904	0.0750	0.29602	0.8894
2.CH <sub>2</sub> (2)	3.4920	0.010558	0.05576	0.14691	0.9225
3.CH (3)	4.0330	0.001315	0.03153	-0.07063	0.6033
4.H-C=C-H (4)	7.3691	0.017865	0.09541	0.25224	1.8433
5.CH <sub>2</sub> COO (5)	13.8116	0.021836	0.13649	0.75574	3.3953
6.OH (6)	9.7292	0.0051	0.0390	1.524	3.2152
7.ACCH <sub>3</sub> (2)	8.2130	0.0194	0.1036	0.334	1.9669
8.ACCH <sub>2</sub> (3)	10.3239	0.0122	0.1010	0.146	1.9478
9.ACOH (2)	25.9145	-0.0074	0.0316	0.737	4.4014
10.CH <sub>3</sub> CO	13.2896	0.0251	0.1340	1.015	3.5668
11.COOH(1)	23.7593	0.0115	0.1019	1.670	5.8337

**1. Ácido esteárico (todos os pseudos componentes foram calculados desta forma)**

k := 1..3

3 grupos do metodo de contribuição de grupo foram identificado:  
1 grupo 1, 16 grupos 2, 1 grupo 11

n<sub>k</sub> :=

1
16
1

tc1<sub>k</sub> :=

1.6781
3.4920
23.7593

pc1<sub>k</sub> :=

0.019904
0.010558
0.0115

vc1<sub>k</sub> :=

0.0750
0.05576
0.1019

tb1<sub>k</sub> :=

0.8894
0.9225
5.8337

ω1<sub>k</sub> :=

0.29602
0.14691
1.670

W := C

sem considerar segunda ordem de contribuição

$$TC_{\text{triolein}} := 181.128 \cdot \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot tc1_k) \right]$$

$$TC_{\text{triolein}} = 796.648$$

K

$$PC_{\text{triolein}} := \left[ \sum_k (n_k \cdot pc1_k) + 0.10022 \right]^{-2} + 1.3705$$

$$PC_{\text{triolein}} = 12.441$$

bar

$$VC_{\text{triolein}} := 1000 \left[ \sum_k (n_k \cdot vc1_k) - 0.00435 \right]$$

$$VC_{\text{triolein}} = 1.065 \times 10^3$$

cm<sup>3</sup>/mol

$$TB_{\text{triolein}} := 204.359 \cdot \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot tb1_k) \right]$$

$$TB_{\text{triolein}} = 626.824$$

K

$$\alpha_{\text{triolein}} := 0.4085 \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot \omega1_k) + 1.1507 \right]^{\frac{1}{0.5050}}$$

$$\alpha_{\text{triolein}} = 1.167$$

usando Pc, Tc and Tb do Gani

fator acentrico estimado via Prausnitz et al., 1988, 4th ed.

$$\alpha_{\text{trioleinP}} := \frac{1}{0.08} \cdot \left[ 0.291 - \left( \frac{PC_{\text{triolein}} \cdot 10^5 \cdot VC_{\text{triolein}}}{10^6 \cdot 8.314 \cdot TC_{\text{triolein}}} \right) \right]$$

$$\alpha_{\text{trioleinP}} = 1.138$$

$$M := 284.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$d := \frac{1}{VC_{\text{triolein}}}$$

$$d = 9.392 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$D := d \cdot M$$

$$D = 0.267 \quad \text{g/cm}^3$$

## 2. Ácido linoleico

:

$$k := 1..4$$

4 grupos do método de contribuição de grupo foram identificados:  
1 grupo 1, 12 grupos 2, 1 grupo 11, 2 grupos 4

$$n_k :=$$

1
12
1
2

$$tc1_k :=$$

1.6781
3.4920
23.7593
7.3691

$$pc1_k :=$$

0.019904
0.010558
0.0115
0.017865

$$vc1_k :=$$

0.0750
0.05576
0.1019
0.09541

$$tb1_k :=$$

0.8894
0.9225
5.8337
1.8433

$$\omega1_k :=$$

0.29602
0.14691
1.670
0.25224

$W := C$

sem considerar segunda ordem de contribuição

$$TC_{\text{triolein}} := 181.128 \cdot \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot tc1_k) \right]$$

$$TC_{\text{triolein}} = 798.356$$

K

$$PC_{\text{triolein}} := \left[ \sum_k (n_k \cdot pc1_k) + 0.10022 \right]^2 + 1.3705$$

$$PC_{\text{triolein}} = 12.936$$

$$VC_{\text{triolein}} := 1000 \left[ \sum_k (n_k \cdot vc1_k) - 0.00435 \right]$$

$$VC_{\text{triolein}} = 1.032 \times 10^3$$

cm<sup>3</sup>/mol

$$TB_{\text{triolein}} := 204.359 \cdot \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot tb1_k) \right]$$

$$TB_{\text{triolein}} = 626.791$$

K

$$\omega_{\text{triolein}} := 0.4085 \ln \left[ \sum_k \left( n_k \cdot \omega_k \right) + 1.1507 \right]^{\frac{1}{0.5050}}$$

$$\omega_{\text{triolein}} = 1.146$$

Fator acentrico foi estimado via Prausnitz et al., 1988, 4th ed.

usando  $P_c, T_c$  e  $T_b$  de Gani

$$\omega_{\text{trioleinP}} := \frac{1}{0.08} \cdot \left[ 0.291 - \left( \frac{P_{\text{triolein}} \cdot 10^5 \cdot V_{\text{triolein}}}{10^6 \cdot 8.314 \cdot T_{\text{triolein}}} \right) \right]$$

$$\omega_{\text{trioleinP}} = 1.122$$

$$M := 280.5 \quad \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$d := \frac{1}{V_{\text{triolein}}}$$

$$d = 9.685 \times 10^{-4} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$D := d \cdot M$$

$$D = 0.272 \quad \text{g/cm}^3 \quad \text{J/mol}$$

### 3. Ácido oleico

$k := 1..4$

4 grupos de primeira ordem do metodo de contribuição de grupo foram identificados:

1 grupo 1, 14 grupos 2, 1 grupo 11, 1 grupo 4

$n_k :=$	$pc1_k :=$	$\omega_k :=$
1	0.019904	0.29602
14	0.010558	0.14691
1	0.0115	1.670
1	0.017865	0.25224

$vc1_k :=$	$tc1_k :=$	$tb1_k :=$
0.0750	1.6781	0.8894
0.05576	3.4920	0.9225
0.1019	23.7593	5.8337
0.09541	7.3691	1.8433

$W := 0$

**Sem considerar contribuição de segunda ordem**

$$TC_{\text{triolein}} := 181.128 \cdot \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot tc1_k) \right]$$

$$TC_{\text{triolein}} = 797.504$$

K

$$PC_{\text{triolein}} := \left[ \sum_k (n_k \cdot pc1_k) + 0.10022 \right]^{-2} + 1.3705$$

$$PC_{\text{triolein}} = 12.684$$

$$VC_{\text{triolein}} := 1000 \left[ \sum_k (n_k \cdot vc1_k) - 0.00435 \right]$$

$$VC_{\text{triolein}} = 1.049 \times 10^3$$

$$TB_{\text{triolein}} := 204.359 \cdot \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot tb1_k) \right]$$

$$TB_{\text{triolein}} = 626.807$$

$$\alpha_{\text{triolein}} := 0.4085 \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot \omega1_k) + 1.1507 \right]^{\frac{1}{0.5050}}$$

$$\alpha_{\text{triolein}} = 1.156$$

Fator acentrico estimado via Prausnitz et al., 1988, 4th ed.

usando  $P_c, T_c$  e  $T_b$  de Gani

$$\alpha_{\text{trioleinP}} := \frac{1}{0.08} \cdot \left[ 0.291 - \left( \frac{PC_{\text{triolein}} \cdot 10^5 \cdot VC_{\text{triolein}}}{10^6} \right) \right]$$

$$\alpha_{\text{trioleinP}} = 1.13$$



$$M := 282.46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$d := \frac{1}{V_{\text{Triolein}}}$$

$$d = 9.537 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$D := d \cdot M$$

$$D = 0.269 \text{ g/cm}^3$$

#### 4. Ácido Palmítico

$$k := 1..3$$

3 grupos de primeira ordem do metodo de contribuição de grupo foram identificados:

1 grupo 1, 14 grupos 2, 1 grupo 11,

$$n_k :=$$

1
14
1

$$tc1_k :=$$

1.6781
3.4920
23.7593

$$pc1_k :=$$

0.019904
0.010558
0.0115

$$vc1_k :=$$

0.0750
0.05576
0.1019

$$tb1_k :=$$

0.8894
0.9225
5.8337

$$\omega1_k :=$$

0.29602
0.14691
1.670

W := C

Sem considerar 2 ordem

$$TC_{\text{triolein}} := 181.128 \cdot \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot tc1_k) \right]$$

$$TC_{\text{triolein}} = 780.381$$

K

$$PC_{\text{triolein}} := \left[ \sum_k (n_k \cdot pc1_k) + 0.10022 \right]^{-2} + 1.3705$$

$$PC_{\text{triolein}} = 14.177$$

$$VC_{\text{triolein}} := 1000 \left[ \sum_k (n_k \cdot vc1_k) - 0.00435 \right]$$

$$VC_{\text{triolein}} = 953.19$$

cm<sup>3</sup>/mol

$$TB_{\text{triolein}} := 204.359 \cdot \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot tb1_k) \right]$$

$$TB_{\text{triolein}} = 608.473$$

K

$$\omega_{\text{triolein}} := 0.4085 \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot \omega1_k) + 1.1507 \right]^{\frac{1}{0.5050}}$$

$$\omega_{\text{triolein}} = 1.093$$

Estimando fator acentrico via Prausnitz et al., 1988, 4th ed.

Using Pc, Tc and Tb from Gani

$$\omega_{\text{trioleinP}} := \frac{1}{0.08} \cdot \left[ 0.291 - \left( \frac{PC_{\text{triolein}} \cdot 10^5 \cdot VC_{\text{triolein}}}{10^6 \cdot 8.314 \cdot TC_{\text{triolein}}} \right) \right]$$

$$\omega_{\text{trioleinP}} = 1.034$$

D := d · M

$$M := 256.42 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$d := \frac{1}{VC_{\text{triolein}}} \quad D = 0.269 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$d = 1.049 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

## 5. Esqualeno

$k := 1..3$

3 grupos de primeira ordem do método de contribuição de grupo foram identificados:

08 grupos 1, 10 grupos 2, 06 grupos 4

$n_k :=$

08
10
6

$tc1_k :=$

1.6781
3.4920
7.3691

$pc1_k :=$

0.019904
0.010558
0.017865

$vc1_k :=$

0.0750
0.05576
0.09541

$tb1_k :=$

0.8894
0.9225
1.8433

$\omega1_k :=$

J/mol
0.29602
0.14691
0.25224

$W := 0$

**Sem considera 2 ordem**

$$TC_{\text{triolein}} := 181.128 \cdot \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot tc1_k) \right]$$

$$TC_{\text{triolein}} = 820.121$$

K

$$PC_{\text{triolein}} := \left[ \sum_k (n_k \cdot pc1_k) + 0.10022 \right]^{-2} + 1.3705$$

$$PC_{\text{triolein}} = 5.855$$

$$VC_{\text{triolein}} := 1000 \left[ \sum_k (n_k \cdot vc1_k) - 0.00435 \right]$$

$$VC_{\text{triolein}} = 1.726 \times 10^3$$

cm<sup>3</sup>/mol

$$TB_{\text{triolein}} := 204.359 \cdot \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot tb1_k) \right]$$

$$TB_{\text{triolein}} = 676.539$$

K

$$\omega_{\text{triolein}} := 0.4085 \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot \omega1_k) + 1.1507 \right]^{\frac{1}{0.5050}}$$

Estimando fator acentrico via Prausnitz et al., 1988, 4th ed.

Usando  $P_c, T_c$  e  $T_b$  de Gani

$$\alpha_{\text{triolein}} = 1.414$$

$$\alpha_{\text{trioleinP}} := \frac{1}{0.08} \cdot \left[ 0.291 - \left( \frac{P_{\text{Ctriolein}} \cdot 10^5 \cdot V_{\text{Ctriolein}}}{10^6} \right) \right]$$

$$\alpha_{\text{trioleinP}} = 1.785$$

$$M := 410 \quad \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$d := \frac{1}{V_{\text{Ctriolein}}}$$

$$d = 5.795 \times 10^{-4} \quad \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$D := d \cdot M$$

$$D = 0.238 \quad \text{g/cm}^3$$

## 6. Tocoferol

$k := 1..7$

7 grupos de 1 ordem foram identificados

04 grupos 1, 10 grupos 2, 03 grupos 3, 03 grupos 7, grupo 8, 01 grupo 9, 01 grupo 10

$n_k :=$

4
10
3
3
1
1
1

$tc1_k :=$

1.6781
3.4920
4.0330
8.2130
10.3239
25.9145
13.2896

$pc1_k :=$

0.019904
0.010558
0.001315
0.0194
0.0122
-0.0074
0.0251

$vc1_k :=$

0.0750
0.05576
0.03153
0.1036
0.1010
0.0316
0.1340

$tb1_k :=$

0.8894
0.9225
0.6033
1.9669
1.9478
4.4014
3.5668

$\omega1_k :=$

0.29602
0.14691
-0.07063
0.334
0.146
0.737
1.015

W := C

Sem considerar contribuição de 2 ordem

$$TC_{\text{triolein}} := 181.128 \cdot \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot tc1_k) \right]$$

$$TC_{\text{triolein}} = 878.695$$

K

$$PC_{\text{triolein}} := \left[ \sum_k (n_k \cdot pc1_k) + 0.10022 \right]^{-2} + 1.3705$$

$$PC_{\text{triolein}} = 8.389$$

$$VC_{\text{triolein}} := 1000 \left[ \sum_k (n_k \cdot vc1_k) - 0.00435 \right]$$

$$VC_{\text{triolein}} = 1.525 \times 10^3$$

cm<sup>3</sup>/mol

$$TB_{\text{triolein}} := 204.359 \cdot \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot tb1_k) \right]$$

$$TB_{\text{triolein}} = 697.834$$

K

$$\omega_{\text{triolein}} := 0.4085 \ln \left[ \sum_k (n_k \cdot \omega1_k) + 1.1507 \right]^{\frac{1}{0.5050}}$$

$$\omega_{\text{triolein}} = 1.412$$

$$M := 430 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$d := \frac{1}{VC_{\text{triolein}}}$$

$$d = 6.556 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$$

$$D := d \cdot M$$

$$D = 0.282 \text{ g/cm}^3$$

Estimando fator acentrico via Prausnitz et al., 1988, 4th ed.

usando Pc, Tc e Tb de Gani

$$\omega_{\text{trioleinP}} := \frac{1}{0.08} \cdot \left[ 0.291 - \left( \frac{PC_{\text{triolein}} \cdot 10^5 \cdot VC_{\text{triolein}}}{10^6 \cdot 8.314 \cdot TC_{\text{triolein}}} \right) \right]$$

$$\omega_{\text{trioleinP}} = 1.448$$

40

