



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
CURSO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DO GOSSIPOL EXISTENTE EM
ÓLEO DE SEMENTE DE ALGODÃO**

FERNANDO AUGUSTO SILVEIRA JORGE

FORTALEZA

2006

FERNANDO AUGUSTO SILVEIRA JORGE

ESTUDO DA ADSORÇÃO DO GOSSIPOL EXISTENTE EM ÓLEO DE SEMENTE DE
ALGODÃO.

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos, área de concentração em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Wilane de Figueiredo

FORTALEZA

2006

Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário Hamilton Rodrigues Tabosa CRB-3/888

J71e Jorge, Fernando Augusto Silveira

Estudo da adsorção do gossipol existente em óleo de semente de algodão [manuscrito] / Fernando Augusto Silveira Jorge
71 f., il., enc.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006
Orientador: Raimundo Wilane de Figueiredo
Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

1. Isoterma de adsorção 2. Bauxita 3. Sílica I. Figueiredo, Raimundo Wilane de II. Universidade Federal do Ceará – Mestrado em Tecnologia de Alimentos
III. Título

CDD 664

ESTUDO DA ADSORÇÃO DO GOSSIPOL EXISTENTE EM ÓLEO DE SEMENTE DE
ALGODÃO

Esta Dissertação foi submetida à Coordenação e ao corpo Docente do Curso de Mestrado em Tecnologia de Alimentos, como parte dos requisitos necessários à obtenção de Mestre em Tecnologia de Alimentos, área de concentração em Tecnologia de Alimentos, outorgada pela Universidade Federal do Ceará.

Fernando Augusto Silveira Jorge

Dissertação aprovada em 29 de Agosto de 2006.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Raimundo Wilane de Figueiredo
Orientador

Prof. Dr. Geraldo Arraes Maia

Profa. Dra. Sueli Rodrigues

À meus filhos

Nicolas, Angelita e Annelise

E à minha esposa Adriana

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus que a tudo provê.

A minha esposa Adriana, minha mãe Nirvana Yala e meu tio Ricardo por sempre estarem ao meu lado com Amor e carinho.

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Ceará, porto de todo a pesquisa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Raimundo Wilane de Figueiredo pela extrema confiança, compreensão e amizade demonstrada em todo o percurso.

Este trabalho de pesquisa contou com a participação do Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Junior como co-orientador, disponibilizando instalações e equipamentos do Departamento de Engenharia Química da UFC, orientando nos aspectos técnicos e científicos relacionados a adsorção e dando apoio geral ao projeto, em parceria com o Departamento de Tecnologia de Alimentos, sem os quais não seria possível sua realização. Desta forma, fazemos aqui referencia e agradecimentos ao Prof. Célio por todo o apoio prestado.

Aos Professores Dr. Geraldo Arraes Maia e Sueli Rodrigues pelas correções da Dissertação na condição de Membros da Banca Examinadora.

Ao Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção (GPSA) do Departamento de Engenharia Química da UFC, que me acolheu com grande carinho. A alguns de seus membros, Prof^a Diana Cristina Silva, Estélio, Murilo, Arruda, Olizete, Kássia, Andréa, Érika.

Ao CNPq pela bolsa que me auxiliou na execução desse trabalho.

Ao Secretário de Pós-graduação Paulo Mendes pelas importantes orientações referentes aos trâmites burocráticos e aos prazos.

Às minhas amigas do Laboratório de Frutos, Vandira, D. Hilda, Marina, Joélia e Andréia pelo apoio e carinho que me dispensaram nos períodos que estive no laboratório.

Ao Rafael Rios e Wilton Miranda pela execução e explicação referente às características texturais dos materiais adsorventes.

Ao meu amigo Hugo Leonardo pelo apoio e incentivo.

Aos meus colegas de Mestrado e aos demais professores, sempre marcos de orientação. Ao Prof. Dr. Cláudio Ernani Mendes da Silva, coordenador do curso de Mestrado.

A Cooperativa Central dos Produtores de Algodão e Alimentos Ltda (COCENTRAL), e seu Presidente Sr. José Apolônio de Castro Figueira, não somente pela ajuda financeira e pelo fornecimento de amostras, mas especialmente por ter fundamentado e incentivado minha carreira profissional promovendo as bases de meus conhecimentos técnicos e minha experiência de vida.

RESUMO

Existem poucas pesquisas que abordam o comportamento do gossipol presente em óleo de semente de algodão frente a materiais adsorventes. As técnicas de adsorção são bastante utilizadas em tecnologias de diversas naturezas e segmentos industriais, desde tratamento de resíduos industriais tóxicos até em aplicações nas indústrias alimentícia e farmacêutica. Por outro lado, o gossipol, aldeído polifenólico com efeitos tóxicos em ruminantes jovens e não ruminantes, presente na semente das plantas do gênero *gossypium* (algodoeiro), tem sido objeto de estudo pelas suas importantes atividades biológicas. O presente trabalho tem como objetivo fundamentar cientificamente e tecnologicamente, no que concerne ao comportamento do gossipol no fenômeno de adsorção, um processo industrial capaz de reduzir o teor de desse pigmento presente em óleo de semente de algodão. Foram selecionados alguns tipos de adsorvente: argila ativada e a bauxita calcinada termo ativada. A isoterma de adsorção do gossipol em bauxita ativada se ajustou melhor ao modelo de Langmuir e a argila ativada ao modelo Freundlich. A bauxita ativada apresentou melhor capacidade de adsorção do gossipol do que a argila ativada. A primeira adsorveu 65,9 e 85,1, dados em μmol de gossipol por grama de adsorvente, nas temperaturas de 60°C e 80°C respectivamente, e a segunda 43,3 e 56,7 nas mesmas temperaturas. Contudo a bauxita ativada foi ineficiente na redução da cor. Este fato se deve provavelmente a transformações do gossipol, indicando que a concentração dessa substância não possui relação direta com a intensidade da cor. São necessários estudos da transformação do gossipol relacionados aos tratamentos tecnológicos sugeridos para sua eliminação no óleo bruto de algodão. De forma geral, observamos que a retirada do gossipol através de adsorção por si só não é suficiente para empreender um projeto de refino alternativo para o óleo bruto de algodão. As técnicas de adsorção provavelmente serão coadjuvantes em um processo de refino modificado desse produto.

Palavras-chaves: Isoterma de adsorção, bauxita, sílica.

ABSTRACT

There are few researches that approach the behavior of the present gossypol in oil of seed of cotton concerning to materials adsorbents. The techniques of adsorption are quite used in technologies of several types and industrial segments, from treatment of poisonous industrial residues to in applications in the food and pharmaceutical industries. On the other hand, the gossypol, aldehyde polyphenolic with poisonous effects in ruminant young and no ruminant, found in the seed of the plants of the gender *gossypium* (cotton), it has been study object for their important biological activities. The present work has as objective bases scientifically and technologically, in what it concerns to the behavior of the gossypol in the phenomenon of adsorption, an industrial process capable to reduce the tenor of that present pigment in oil of cotton seed. Some types of adsorbents were selected: activated clay and the bauxite roasted term activated. The isotherm of adsorption of the gossypol in activated bauxite it has adjusted better to the model of Langmuir and the clay activated to the model Freundlich. The activated bauxite presented better capacity of adsorption of the gossypol than the activated clay. The first adsorbed 65,9 and 85,1, data in gossypol μmol for gram of adsorbente, in the temperatures of 60°C and 80°C respectively, and the second 43,3 and 56,7 in the same temperatures. However, the activated bauxite was inefficient in the reduction of the color. This fact is probably due to changes of the gossypol, indicating that the concentration of that substance doesn't possess direct relationship with the intensity of the color. Studies are necessary to be done in order to check the transformation of the gossypol related to the technological treatments suggested for its elimination in the rough oil of cotton. In a general way, we observed that the retreat of the gossypol through adsorption by itself is not enough to undertake a project of refine alternative for the rough oil of cotton. The techniques of adsorption will probably be supporting in a process of a refine modified of this product.

Keyword: adsorption isotherms, bauxite, silica.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Variação da produtividade média das safras de algodão em rama (fibra contendo o caroço) de 1990 a 2006 no estado do Ceará.	7
FIGURA 2 – Principais produtos e subprodutos da indústria do algodão	8
FIGURA 3 – Fluxograma geral para obtenção de óleo refinado de algodão, mostrando as etapas de extração e refino.....	11
FIGURA 4 - Corte longitudinal da semente de algodão.	13
FIGURA 5 – Fórmula estrutural do gossipol.	14
FIGURA 6 - Formas tautoméricas em equilíbrio do Gossipol.	15
FIGURA 7 - Reação de formação de sal de sódio com o gossipol.....	16
FIGURA 8 – Estrutura dos poros de um material adsorvente genérico.....	19
FIGURA 9 – Classificação BDDT das isotermas de adsorção com adsorbato gasoso.....	21
FIGURA 10 – Detalhes construtivos do reator de bancada.	25
FIGURA 11 - Fluxograma de execução da análise para determinação de gossipol.....	30
FIGURA 12 - Isoterma de adsorção dos materiais adsorventes tendo como adsorbato gás nitrogênio.....	33
FIGURA 13 - Distribuição do tamanho de poro dos materiais adsorventes.	33
FIGURA 14 – Cinética de adsorção dos materiais adsorventes.	35
FIGURA 15 - Ajustes das isotermas da adsorção de gossipol sobre argila com as equações em seus formatos lineares.	40
FIGURA 16 - Ajustes das isotermas da adsorção de gossipol sobre bauxita com as equações em seus formatos lineares.....	41
FIGURA 17 - Isotermas de adsorção de gossipol em óleo bruto de algodão com as curvas referentes aos modelos matemáticos que melhor se ajustaram.....	44
FIGURA 18 - Variação da cor do óleo com a diluição.....	46
FIGURA 19 - Gráfico dos valores de cor espectrofotométrica com o percentual de óleo bruto em mistura com óleo refinado de algodão.....	47
FIGURA 20 - Variação da cor espectrofotométrica e do teor de gossipol com o tempo em ensaio de adsorção em bancada..	49
FIGURA 21 - Redução de pontos da cor espectrofotométrica por grama de óleo e por grama de material adsorvente.....	50

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Produção do algodão em caroço no Ceará:	6
TABELA 2 - Características físico-químicas do óleo de algodão.	9
TABELA 3 – Quadro comparativo entre adsorção física e química.	21
TABELA 4 – Características dos materiais adsorventes usados obtidos nos ensaios com o Autosorb 1.	32
TABELA 5 – Resultados das preparações das amostras de óleo de algodão para determinar os pontos experimentais das isotermas.	36
TABELA 6 - Valores obtidos nas análises estatísticas para os pontos experimentais gerados nos ensaios de adsorção de gossipol sob argila para determinação da isoterma na temperatura de 60°C.....	38
TABELA 7 - Valores obtidos nas análises estatísticas para os pontos experimentais gerados nos ensaios de adsorção de gossipol sob argila para isoterma na temperatura de 80°C.....	38
TABELA 8 - Valores obtidos nas análises estatísticas para os pontos experimentais gerados nos ensaios de adsorção de gossipol sob bauxita para isoterma na temperatura de 60°C.....	38
TABELA 9 - Valores obtidos nas análises estatísticas para os pontos experimentais gerados nos ensaios de adsorção de gossipol sob bauxita para isoterma na temperatura de 80°C.....	38
TABELA 10 – Cálculo das constantes obtidas pelo ajuste das isotermas considerando modelo matemático de Freundlich em sua forma não-linear e linear.....	38
TABELA 11 – Cálculo das constantes obtidas pelo ajuste das isotermas considerando o modelo matemático de Langmuir em sua forma não-linear e linear.....	39
TABELA 12 – Cálculo das constantes obtidas pelo ajuste das isotermas considerando o modelo matemático de Langmuir- Freundlich em sua forma não-linear.	39
TABELA 13 – Cálculo das constantes obtidas pelo ajuste das isotermas da cor espectrofotométrica com argila como material adsorvente considerando os modelos matemáticos de Langmuir-Freundlich e Redlich-Peterson.	52

SUMÁRIO

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract.....	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
1 Introdução	1
2 Objetivos	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 Revisão da Literatura.....	4
3.1 Importância Histórica da Cultura do Algodão no Ceará	4
3.2 Os Produtos do Algodoeiro.....	7
3.2.1 Obtenção e Refino de Óleo de Semente de Algodão.....	9
3.3 Gossipol	12
3.3.1 O Gossipol na Semente do Algodoeiro.....	12
3.3.2 Estrutura e Propriedades Químicas do Gossipol	14
3.3.3 Conformação Espacial e Isomeria	14
3.3.4 Principais Reações Químicas do Gossipol.....	15
3.3.5 Aspectos Fisiológicos do Gossipol.....	17
3.4 Fundamentos Teóricos da Adsorção	18
3.4.1 Isotermas	20
4 Materiais e Métodos	23
4.1 Materiais	23
4.1.1 Óleo Bruto de Algodão	23
4.1.2 Materiais Adsorventes	23
4.1.3 Reagentes	23
4.1.4 Branqueador de Bancada.....	24
4.2 Métodos	26
4.2.1 Caracterização Texturais dos Materiais Adsorventes.....	26
4.2.2 Determinação das Isotermas de Adsorção.	26
4.2.3 Ensaio de Adsorção Em Bancada	27
4.2.4 Determinação do Teor de Gossipol	28
4.3 Determinação da Cor.....	31

5	Resultados e Discussão.....	32
5.1	Características Texturais dos Adsorventes	32
5.2	Cinética de Adsorção.....	34
5.3	Isotermas de Adsorção.....	36
5.3.1	Resultados das Preparações das Amostras de Óleo.....	36
5.3.2	Resultados dos Ensaios para determinação das Isotermas.....	36
5.4	Efeito dos Tratamentos sobre a Cor	45
5.4.1	Avaliação de Desempenho da Metodologia da Análise de Cor.	45
5.4.2	Comportamento da Cor nos Ensaios de Cinética	48
5.4.3	Comportamento da Cor nos Ensaios de Isotermas	49
6	Conclusões	53
7	Referências Bibliográficas	55
	Anexo 1 - Pontos críticos da distribuição χ^2	58
	Anexo 2 - Tabela de distribuição do valor de F.....	59
	Anexo 3 - Pontos críticos da distribuição <i>t-student</i>	60

1 INTRODUÇÃO

Segundo a *United States Department of Agriculture (USDA)* (2006), o óleo de semente de algodão é o sexto mais produzido no mundo com 4,56 milhões de toneladas na safra de 2005/2006, seguido do óleo de palma (dendê) com 35,37 milhões de toneladas, soja com 33,8, canola com 16,85, girassol com 10,08 e amendoim com 5,17. No Brasil o óleo de algodão possui grande relevância para a agroindústria, sendo o segundo mais produzido com 482 mil toneladas, perdendo apenas para o óleo de soja com 10.230 mil toneladas.

A cotonicultura representa grande potencial econômico para o estado do Ceará. O Programa de Cotonicultura cearense está sendo desenvolvido em 35 municípios, que juntos representam 75% da área plantada e do volume de produção do Estado. Esses municípios foram selecionados, tomando-se como base suas áreas individuais de plantio, que na sua maioria ultrapassa a casa dos 1.000 ha (SEAGRI; 2006). O processamento do óleo é necessário para sustentar o complexo do algodão.

Existem duas vertentes quando enfocamos tecnologicamente e cientificamente o processamento do óleo de semente de algodão: uma é o estudo do gossipol como impureza ou como possível produto com valor econômico considerável, outro é a obtenção de óleo refinado com ótima qualidade e processado com redução de custos e de passivo ambiental.

A presença do gossipol em óleo refinado de algodão é fator de decréscimo de qualidade para consumo humano, tanto por sua toxidez (KALLA, 1982) quanto por conferir ao óleo propriedades organolépticas indesejáveis (coloração escura). Têm-se demonstrado que as causas principais da permanência de residual de gossipol após o refino são as más condições de extração e armazenagem do óleo bruto (YOUSEF, 1998) e processo de neutralização e centrifugação ineficientes, fatos esses comuns na atual realidade das industriais de processamento desse produto no nordeste. O desenvolvimento de tecnologia para superar essa dificuldade pode agregar valor ao óleo refinado e assim patrocinar seu uso mais amplo para fins culinários.

Por outro lado, tem-se observado um interesse crescente por parte da comunidade científica e empresarial no desenvolvimento de um processo tecnológico baseado na eliminação das impurezas por ação de agentes adsorventes em óleos. Foram apresentados diversos trabalhos sobre o assunto no “XI Congresso Latinoamericano AOCS de los Aceites y Grasas”, realizado nas cidades de Rosário e Buenos Aires, na Argentina, de 13 a 18 de Novembro de 2005.

O uso de técnicas de adsorção de modo geral tem como vantagem a redução dos custos de processo e a diminuição significativa de resíduos (SALINAS, 2004). Vários estudos se têm realizado no sentido de remover o gossipol do óleo de algodão por ação de adsorventes (FALARAS, 1999), abrindo caminho para se desenvolver posteriormente uma tecnologia de refino físico para óleo de algodão.

O estudo do comportamento do gossipol frente aos materiais adsorventes é o ponto de partida na determinação da viabilidade e da diretriz para o desenvolvimento de procedimento adequado para uso da adsorção. Para tanto, foi realizado o estudo da cinética de adsorção em equipamento de bancada que reproduz as condições normalmente encontradas na indústria e o delineamento das isothermas de adsorção dos materiais adsorventes frente ao gossipol.

Outro aspecto importante é o comportamento da cor. Nosso trabalho adaptou técnica de quantificação da cor baseada em metodologia normatizada (AOCS, 1997). Em todos os ensaios realizados de cinética e para determinação das isothermas de adsorção foram determinados o conteúdo de gossipol e quantificado sua cor. Gerou-se assim representações gráficas da variação da cor e os gráficos de isothermas de adsorção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Fundamentar cientificamente e tecnologicamente, no que concerne ao comportamento do gossipol no fenômeno de adsorção, um processo industrial capaz de reduzir o teor de desse pigmento presente em óleo de semente de algodão, dando suporte para o desenvolvimento de um processo de refino alternativo de óleo bruto de algodão, com a redução de custos e de passivo ambiental, em substituição ao processo clássico de refino químico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Montar equipamento de bancada que possa simular as condições operacionais encontradas na indústria de forma a minimizar os erros provindos de *scale-up*.
- Realizar a análise de teor de gossipol e avaliar espectrofotometricamente a cor como forma de quantificação dos efeitos dos ensaios realizados no equipamento de bancada.
- Identificar os materiais adsorventes, e sua respectiva natureza físico-química, que possuem atividade de adsorção sobre o gossipol natural do óleo bruto de algodão, considerando ainda sua viabilidade econômica.
- Realizar a caracterização dos materiais adsorventes usados no que se refere à área de adsorção e porosidade.
- Determinar as condições operacionais ótimas para promover a máxima adsorção do gossipol, tais como temperatura, vácuo, velocidade de agitação e quantidade do material adsorvente, através de cinética de adsorção.
- Mensurar a variação do parâmetro de qualidade cor, considerando que outros fatores como oxidação dos constituintes, outros tipos de pigmentos e qualidade do óleo bruto têm influencia sobre este parâmetro.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 IMPORTÂNCIA HISTÓRICA DA CULTURA DO ALGODÃO NO CEARÁ

Foi no ano de 1777 que pela primeira vez se pensou na cultura do algodão como uma alternativa rentável e comercial para o Estado do Ceará, visto que já era usado como matéria-prima para a manufatura caseira de fios, tecidos e redes. Em 1783 o capitão-mor Azevedo de Moutauri remeteu para Lisboa um saco de algodão e após peças manufaturadas de renda e bordado de algodão, chamando a atenção de empresários portugueses. No ano de 1783 estabeleceu-se em Fortaleza o português Antônio José Moreira Gomes, empresário que desenvolveu a cadeia econômica do algodão até o ponto de constituir-se, ao lado da criação de gado bovino, a mais substancial fonte econômica da capitania (Girão, 1947)

Com o desenvolvimento dessa cultura, no início do século XIX os agricultores cearenses já exportavam de trinta a quarenta mil arrobas de pluma. As espécies cultivadas eram o crioulo ou inteiro (*Gossypium brasiliense*) e o quebradinho (*Gossypium purpurescens*), ambos arbóreos. Nesta época, o óleo somente possuía aproveitamento para produção de sabão artesanal (Girão, 1947). Segundo relatório do Presidente Vilela Tavares, de 1853, o algodão contribuía com 60% das exportações do Ceará. Nesse período, com o objetivo de melhorar a qualidade e rendimento das plantações, foi introduzido no Ceará o algodão herbáceo (*Gossypium hirsutum*), provindo dos Estados Unidos e já cultivado com sucesso na Paraíba (Nobre, 1989).

A partir de 1871, com o final dos conflitos nos Estados Unidos, o preço do algodão em pluma começou a abaixar no mercado internacional. A crise do algodão no Ceará se agravou ainda mais devido ao desaparecimento do trabalho escravo, a crescente emigração para o Amazonas, a ineficiência das ações governamentais e uma série de estiagens, especialmente a famosa seca de 1915 (Girão, 1947).

Além do exposto, o começo do século XX foi marcado por dificuldades no setor econômico e, por conseguinte, no processo de industrialização. Como a economia cearense mantinha laços com a Amazônia, o Ceará foi muito prejudicado com a retração do comércio internacional da borracha, obrigando o Estado a buscar financiamento externo. Iniciou-se uma campanha de descrédito contra o Ceará de âmbito nacional e com repercussão internacional, onde se estereotipou a ultrajante expressão “indústria da seca” (Nobre, 1989).

Após esse período de recessão, a partir de 1930, a produção algodoeira do Ceará expandiu-se de maneira impressionante, pelo grande consumo das usinas de beneficiamento, em multiplicação em vários pontos do interior, e da procura do mercado nacional e internacional, especialmente o europeu (Girão, 1947).

Entram em cena importantes figuras de empresários cearenses com o espírito empreendedor e pioneiro, entre elas Pedro Filomeno Ferreira Gomes, sendo um dos primeiros no aproveitamento dos subprodutos do algodão. Até então a única operação realizada consistia na prensagem da pluma para efeito de exportação e o esmagamento do caroço por processos rudimentares em pequenos estabelecimentos com a obtenção de óleo de péssima qualidade para atender a procura da população mais pobre. Pedro Filomeno se uniu aos seus concorrentes, dentre eles Antônio Diogo de Siqueira & Filhos e Teófilo Gurgel Valente, formando uma sociedade na nova e pioneira firma Siqueira Gurgel, Gomes & Companhia Limitada, ainda hoje em atividade com o nome Siqueira Gurgel, atuando somente no ramo de saboaria e instalada na cidade de Caucaia. Assim sendo, tomou impulso considerável àquela atividade extrativa e o fabrico de óleos e sabões de boa qualidade, para o consumo externo. O novo processo de aproveitamento do caroço do algodão ampliou a procura da matéria-prima e seu preço, estimulando assim seu cultivo (Nobre, 1989). Nos anos posteriores foram instaladas novas unidades fabris para processamento da pluma e extração e refino do óleo, como a usina Evereste, Ceará Industrial, Santo Antônio, Usina Pimentel, Fábrica São José, Cotonifício M. L. Barbosa & Companhia e várias pequenas cooperativas de processamento da pluma e extração do óleo que deram origem, em 1971, à Cooperativa Central dos Produtores de Algodão Ltda. Na década de 60 foram importados equipamentos sofisticados, até hoje usadas, para os processos de refino do óleo de algodão, denominados supercentrífugas, o que viabilizou ainda mais o seu refino (Girão, 1947).

A partir da década de 70, iniciou-se a expansão de uma cultura praticamente inexistente no Brasil: a soja. Essa leguminosa, domesticada pelos chineses a cerca de cinco mil anos, foi introduzida no Rio Grande do Sul em 1914. O reinado da soja ocorreu com a pressão norte-americana sobre os países sul-americanos com o objetivo de ampliar seu mercado consumidor tanto do óleo como de equipamentos para colheita e tratamento das lavouras. Extensas áreas dos Estados- Unidos eram cultivadas com soja, tornando-o o maior produtor do mundo.

Apesar do Ceará nunca ter cultivado esse vegetal, a partir de 1970 várias refinarias se adaptaram ao processamento de óleo de soja, captando a matéria-prima (óleo bruto) de outros estados como Bahia, Goiás e Paraná. Dessa forma, o consumo do óleo de soja ampliou-se em detrimento ao de algodão (Nobre, 1989).

Na década de 80, devido a vários fatores como a praga do bicudo (inseto que deteriora o algodão), falta de incentivos do governo e a pressão e ampliação do consumo do óleo de soja, observou-se uma grande queda na produção de algodão, como vemos no quadro abaixo (Sampaio, 1990):

TABELA 1 - Produção do algodão em caroço no Ceará:

Ano	Área Cultivada (Ha)	Produção (Em ton.)
1980	1.304.000	141.780
1981	1.000.000	90.000
1982	-	203.907
1983	747.192	63.509
1984	803.494	284.982
1985	755.548	180.245
1986	761.328	98.835
1987	329.066	30.210
1988	457.874	131.807
1989	469.946	57.790

Fontes: Anuário do Ceará, v.1 – Anos 80.

Em nível nacional, nos últimos 20 anos a Embrapa Algodão mantém programas de melhoramento genético do algodoeiro que lhe permite lançar continuamente cultivares de algodões específicos para as diversas regiões do Brasil onde se realiza o cultivo desta malvácea. Neste contexto, o programa de melhoramento do algodão desenvolvido pela Embrapa Algodão em cooperação com empresas estaduais (IPA, IAC, IAPAR, EBDA, EMPARN, EMPAER-MT, EMPAER-MS, EPACE e EPAMIG) e privadas (FUNDAÇÃO-MT e FUNDAÇÃO-BA) conduz anualmente uma rede de ensaios, onde são avaliadas milhares de linhagens em diversas localidades das regiões (EMBRAPA, 2005).

A Secretaria de Desenvolvimento Rural do Estado do Ceará, igualmente em parceria com a Embrapa Algodão, vem organizando e implementando um programa de desenvolvimento da cotonicultura cearense, usando tecnologias modernas de pesquisa e produção (SEAGRI, 2004). Com isso, pretende-se alcançar a auto-suficiência no atendimento a demanda do parque têxtil do Estado, que atualmente se destaca como o primeiro pólo produtor do Nordeste e o terceiro do país, perdendo apenas para São Paulo e Santa Catarina e geração de emprego e renda na zona rural (Ferreira, 2005). Na maioria das áreas de produção da região Nordeste, em especial na região semi-árida, que corresponde a mais de 70% do total do Nordeste, predomina na cotonicultura o pequeno produtor, que utiliza a mão-de-obra familiar, com elevada importância social e econômica, para centenas de municípios zoneados para o cultivo do algodão (EMBRAPA, 2005).

Os esforços e pesquisas têm originado bons resultados no que concerne à produtividade do algodoeiro no estado do Ceará, como podemos ver no gráfico abaixo (CONAB, 2006):

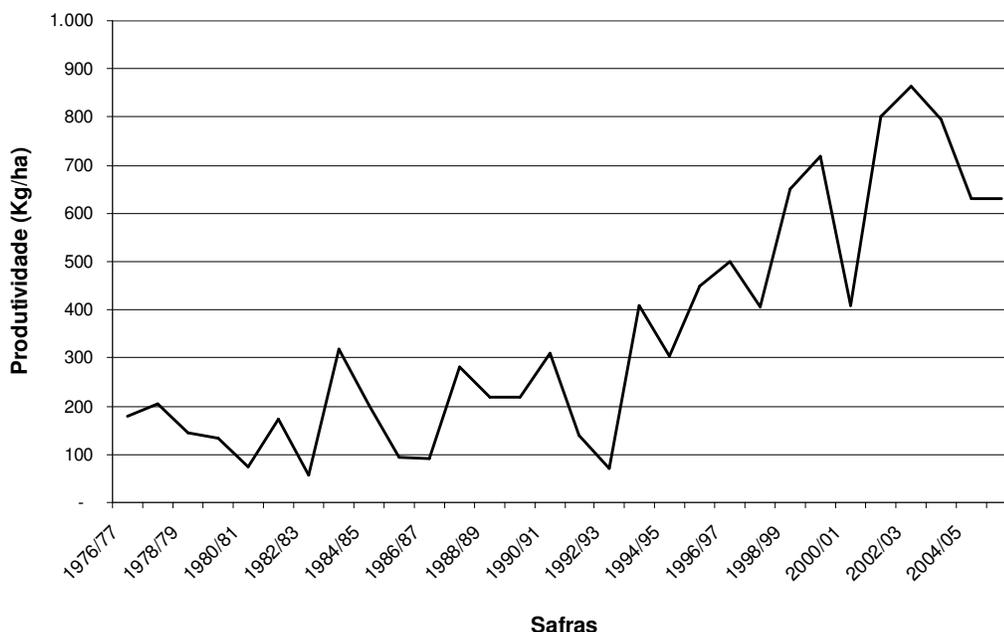


FIGURA 1 – Variação da produtividade média das safras de algodão em rama (fibra contendo o caroço) de 1990 a 2006 no estado do Ceará.

Apesar dos avanços da produtividade do algodão no Ceará, sua produção está ainda aquém da média nacional e mesmo em nível de Região Nordeste. Na safra mais recente, 2004/2005, a produtividade média do algodão no Nordeste foi de 2.641 kg/ha de algodão em rama (dados preliminares sujeito a pequena variação). A média de produtividade do Nordeste foi influenciada especialmente pelas safras do Maranhão e Bahia, com produtividades de 2400 e 3300 kg/ha respectivamente, em contraste com a produtividade cearense na ordem de 630 kg/ha nessa mesma safra (CONAB, 2006).

3.2 OS PRODUTOS DO ALGODOEIRO

Além da fibra, seu principal produto, o algodoeiro produz diversos subprodutos, que apresentam também grande importância econômica, destacando-se o línter, que corresponde a cerca de 10% da semente do algodão, o óleo bruto, média de 15,5% da semente, a torta, que é quase a metade da semente. Na figura abaixo são apresentados os principais produtos e subprodutos do complexo do algodão (EMBRAPA 2005):

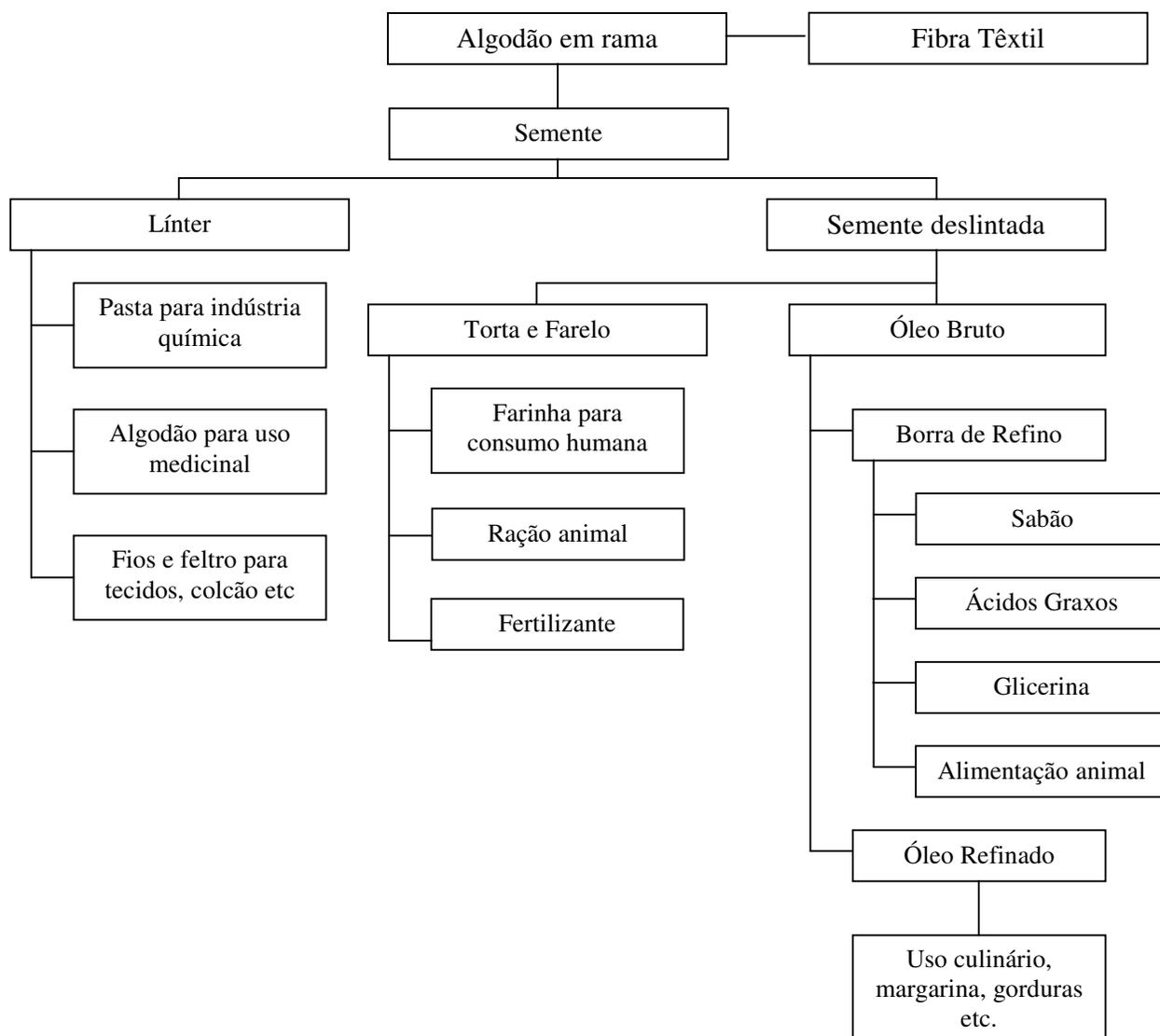


FIGURA 2 – Principais produtos e subprodutos da indústria do algodão

Maior destaque será dado para o óleo extraído da semente de algodão. Após o refino, pode-se obter óleo comestível utilizado em tempero e frituras de excelente qualidade nutricional, devido à presença de ácidos graxos essenciais, sendo o de maior destaque o ácido linoléico, que no organismo é transformado em ácido araquidônico (EMBRAPA, 2005). O óleo de algodão possui mais de 52% de ácido linoléico e 22% de ácido oléico, sendo que seu grau de insaturação e perfil geral de ácidos graxos conferem propriedades físicas após hidrogenação ótimas para uso como margarinas e gorduras (MORETTO, 1998). Além do mais, o óleo de algodão é rico em vitamina E ou alfa tocoferol, que é um antioxidante natural, o que lhe confere maior vida-de-prateleira, apresentando melhor estabilidade oxidativa, com menor probabilidade de rancificação e sofrendo menos alteração que os óleos de milho e de soja (EMBRAPA, 2005).

Segundo a Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, da ANVISA, o óleo de algodão após o refino deve possuir as seguintes características:

TABELA 2 - Características físico-químicas do óleo de algodão.

Parâmetro	Limites
Densidade relativa	0,918 - 0,926 (20°C/20°C) 0,915 - 0,923 (25°C/25°C)
Índice de refração (n_D^{40}).	1,458 - 1,466
Índice de saponificação.	189 – 198
Índice de iodo (Wijs).	99 – 119
Matéria insaponificável, g/100g.	Máximo 1,5
Acidez, g de ácido oléico/100g	
óleo refinado	Máximo 0,3
óleo semi-refinado	Máximo 0,5
Índice de peróxido, meq/kg.	Máximo 10
Teste de Halphen.	Positivo

FONTE: Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

3.2.1 OBTENÇÃO E REFINO DE ÓLEO DE SEMENTE DE ALGODÃO

De forma geral, a produção de óleo bruto e dos resíduos industrializados é composta de três etapas básicas: (a) armazenamento das sementes oleaginosas, (b) preparação da matéria-prima e (c) extração do óleo bruto. Essas três etapas são fundamentais na qualidade do óleo gerado e afeta sensivelmente o processo posterior de refino.

As condições de armazenamento refletem a qualidade do óleo, visto que devemos considerar algumas características dos grãos. As sementes ou grãos, em seus processos de respiração, absorvem oxigênio e liberam gás carbônico e água, liberando calor, aumentando a umidade e conseqüentemente ativando as enzimas e seus processos biológicos em geral, diminuindo a qualidade do óleo gerado especialmente pelo aumento da acidez, fixação de cor etc. Um armazenamento inadequado, sem abrigo da luz solar, com pouca ventilação e muita umidade propicia a respiração da semente oleaginosa (MORETTO, 1998).

Atualmente existem duas formas de extração do óleo: por prensagem mecânica e por solvente. As condições de extração são fundamentais para a qualidade do óleo, especialmente no óleo de algodão. Extração sob altas temperaturas ocasiona a transformação por oxidação do gossipol e de outros compostos, aumenta o teor de ácidos graxos livres podendo chegar a carbonização.

O refino ou refinação pode ser definido como um conjunto de processos que visam tornar os óleos brutos em óleos comestíveis. Exceto em alguns casos, como o azeite de dendê, a grande maioria dos óleos e gorduras destinados ao consumo humano devem ser submetidas

ao refino. A finalidade geral do refino é melhorar a aparência, odor e sabor dos óleos, além de tornar o produto nutricionalmente adequado. Para isso, o refino não modifica quimicamente a principal estrutura química dos óleos, os triglicerídios ou triacilglicerois, mas elimina as seguintes substâncias naturalmente presentes nos óleos brutos (MORETTO, 1998):

- Substâncias coloidais, proteínas, fosfatídios e produtos de sua decomposição;
- Ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais etc;
- Corantes e pigmentos, como clorofila, xantofila, carotenóides e, exclusivamente no óleo de algodão, o gossipol;
- Substâncias voláteis tais como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas etc;
- Substâncias inorgânicas tais como sais de cálcio, magnésio e outros metais;
- Umidade.

O processo de refino do óleo de algodão praticado na região Nordeste do Brasil conta com uma etapa especial diferente de outros tipos de óleo: uma segunda neutralização ou adição de soda cáustica. Esta etapa é necessária para a retirada do gossipol e outros pigmentos. O procedimento básico de refino tem sofrido pouca alteração ao longo dos anos. Abaixo temos o fluxograma geral de obtenção e refino de óleo de algodão (BAILEY, 1948):

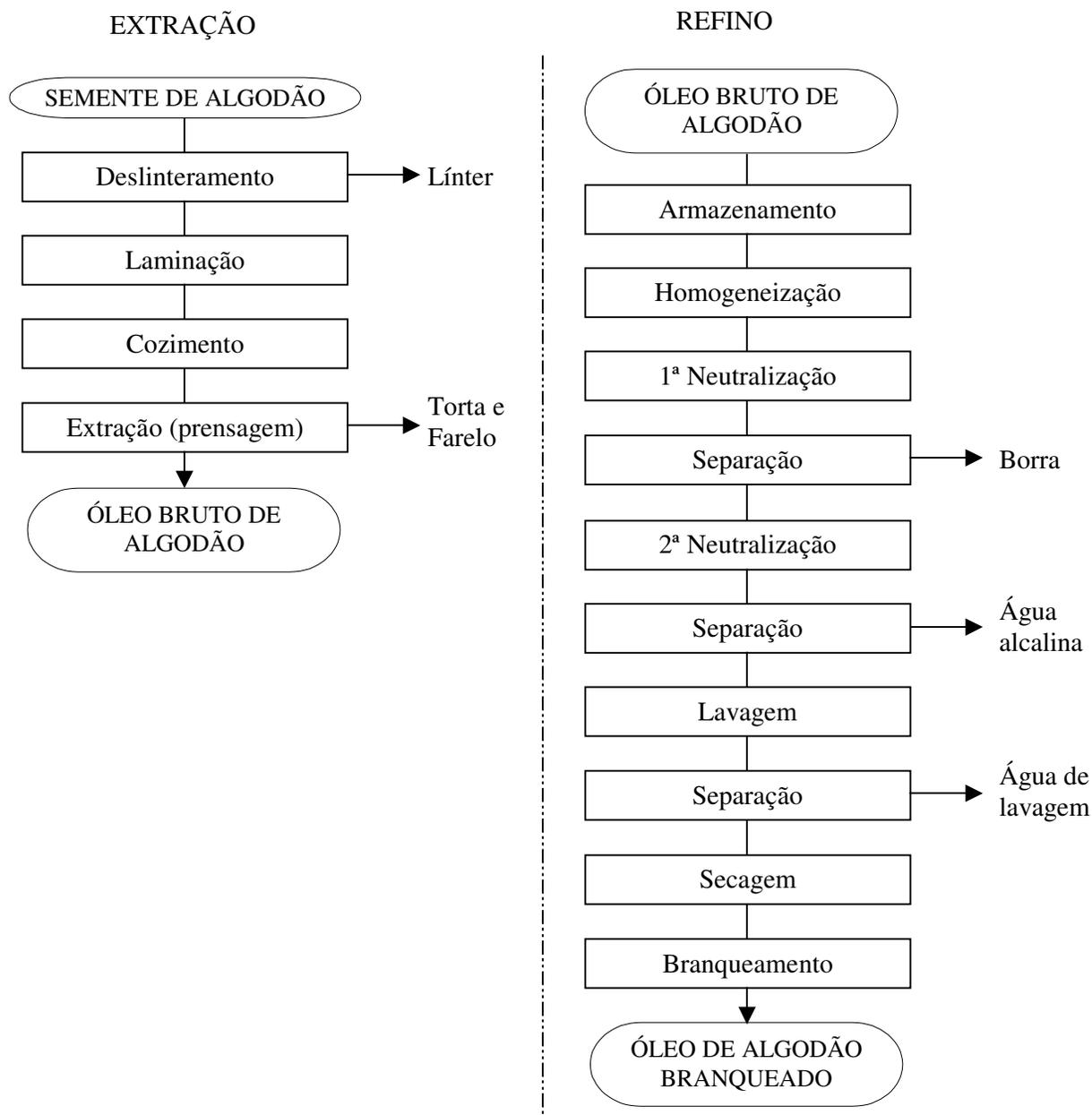


FIGURA 3 – Fluxograma geral para obtenção de óleo refinado de algodão, mostrando as etapas de extração e refino

A coloração severamente escura característica do óleo bruto de algodão não se deve diretamente à presença do gossipol, como poderíamos pensar, porém indiretamente, pela formação de seus derivados e complexos com outros constituintes da semente de algodão (MARKMAN,1968). Com o gossipol são encontradas pelo menos 15 outras substância colorida no algodão, que pigmentam em alaranjado, azul e verde (SINGLETON, 1973).

3.3 GOSSIPOL

Gossipol é um pigmento amarelo presente em várias partes do algodoeiro, porém sua principal fonte é a semente (KAMGA, 2001). O algodoeiro pertence à família das *Malvaceae* e ao gênero *Gossypium*. Segundo recente classificação, a família das *Malvaceae* herda os integrantes das antigas famílias *Sterculiaceae*, *Tiliaceae* e *Bombacaceae*, ficando constituída de 252 gêneros e cerca de 2.330 espécies espalhadas pelo mundo, com destaque à América do Sul (WIKIPÉDIA, 2006).

As *Malvaceae* possuem representantes de considerável valor econômico, sendo utilizadas na ornamentação em todo o mundo, como as espécies dos gêneros *Alcea*, *Hibiscus* e *Malvaviscus* ou, ainda, por serem utilizadas na indústria têxtil como o *Gossypium* e *Urena* (juta) (BOVINI, 2001).

3.3.1 O GOSSIPOL NA SEMENTE DO ALGODOEIRO

O gossipol está presente especialmente na parte interna da semente de algodão (amêndoa) confinado em glândulas, corpos ovo esferoidal com diâmetros entre 100 e 400 μm . As glândulas representam em geral 2,4 a 4,8% do miolo da semente e o gossipol representa 20,6 a 39% da massa das glândulas, enquanto outros pigmentos contam apenas 2% (SINGLETON, 1973).

As glândulas de pigmento possuem uma parede resistente que protege o conteúdo da glândula dos demais tecidos dentro da semente intacta, sendo resistente a pressões em presença de baixa umidade. Todavia, o contato com água, especialmente em altas temperaturas, promove a ruptura imediata e a liberação dos pigmentos. O controle da temperatura e da umidade na extração é importante para a qualidade do óleo bruto, considerando a instabilidade química do gossipol e derivados no meio extra-glandular. O uso de vapor direto deve ser bem controlado no aquecimento.

A figura abaixo representa a semente de algodão em corte longitudinal mostrando as glândulas e demais constituintes morfológicos.

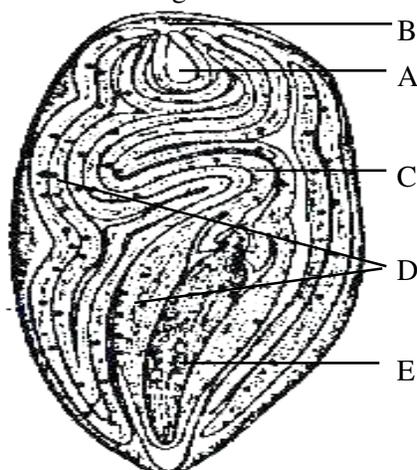


FIGURA 4 - Corte longitudinal da semente de algodão. A, endosperma; B, núclulas; C, cotilédones; D, glândulas de gossipol; E, hopicotil.

A concentração de gossipol nas sementes de algodão varia amplamente com os genótipos da planta. Podemos encontrar espécies com ausência de gossipol, como em algumas variedades selvagens australianas, e espécies com até 9% em peso da semente. Os estudos empreendidos por Yingfan Cai *et al* (2004) confirmaram a existência dessa variação, mesmo em sementes de genótipos de uma mesma espécie.

Genótipos da espécie *Gossipium hirsutum*, especialmente entre o grupo das melhoradas por cruzamento e das tradicionais, e entre as espécies *Gossipium hirsutum* e *Gossipium barbadense* apresentam teores amplamente diferenciados de gossipol. Apesar do exposto, o teor de gossipol mais comumente encontrado na semente está entre 0,6 e 2% (BENBOUZA *et al*, 2002).

Um algodoeiro sem glândulas de gossipol na semente tem sido produzido para serem plantado comercialmente, porém essa variedade é mais sujeita às diferentes pragas naturais e sua fibra perde resistência, rendimento em fibra, qualidade etc (SINGLETON, 1973). Isso demonstra o sucesso nas pesquisas para desenvolvimento de variedades melhoradas desse vegetal, podendo levar a criação de genótipos que possam ser ótimas para produção de fibra, farinha para alimentação humana e óleo vegetal sem gossipol associado à resistência a pragas no cultivo (YINGFAN, 2004).

A relação entre o teor de gossipol é a resistência das plantações ao ataque de pragas é fator relevante e tem sido objeto de estudo. Variedades do *G hirsutum* e *G barbadense* com teores de gossipol na semente variando entre zero e 0,03% demonstraram menor resistência às pragas do que as variedades dessas mesmas espécies com teores de gossipol em torno de 0,8% (YINGFAN, 2004).

3.3.2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES QUÍMICAS DO GOSSIPOL

Devido à relativa complexidade de sua estrutura, existem alguns conceitos distintos relativos à natureza química do gossipol. Przybylski *et al* (2003) define esse composto como um sesquiterpeno devido à existência de resíduos de isopreno na estrutura e interpreta como sendo o 2,2'-bis(8-formil-1,6,7-trihidroxi-5- isopropil-3-metilnaftaleno). Kamga *et al* (2001) define como um aldeído polifenólico considerando a existência de grupamentos hidroxila ligados aos anéis aromáticos e quimicamente nomeia-o como 1,1',6,6',7,7'-hexahidroxi-5,5'-diisopropil-3,3'-dimetil-(2,2'-dinaftaleno)- 8,8' – dicarboxaldeído.

Sua fórmula mínima é $C_{30}H_{30}O_8$ e peso molecular 518,6. A estrutura molecular em sua forma tautomérica de aldeído esta representada na Figura 5.

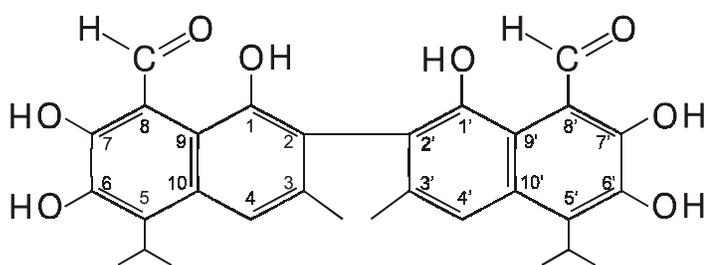


FIGURA 5 – Fórmula estrutural do gossipol.

O “gossipol total” em óleo de semente de algodão é definido como o gossipol e derivados químicos que são capazes de reagir com um complexo diaminopropanol, formado com a dissolução de 3-amino-1-propanol em dimetilformamida, que por sua vez reage com a anilina formando o dianilinogossipol sob as condições do teste. Gossipol, análogos e derivados contendo um grupamento aldeído livre são determinados por este método (AOCS, 2000).

3.3.3 CONFORMAÇÃO ESPACIAL E ISOMERIA

O gossipol exibe atropisomerismo como resultado da restrição espacial da rotação entre a ligação simples dinaftil, ou seja, entre os carbonos C_2-C_2' . Isto resulta na formação de duas formas enantioméricas estáveis opticamente ativas: *l*- ou (–) e *d*- ou (+) (DODOU, 2005). Essa restrição espacial ou estérica é causada pelos grupamentos metil e hidroxila e/ou grupos hemiacetais na posição orto relativa a ligação binaftaleno, dificultando sua rotação apesar de ser ligação simples (BEISEL, 2005).

As duas formas podem ser separadas e são consideradas diferentes em relação a sua toxicidade e sua atividade biológica. Existe, portanto, interesse no estudo do potencial de

racemização do gossipol, ou seja, em métodos para converter uma forma na outra para potencializar seu uso fitoterápico. O impedimento estérico o torna relativamente resistente a racemização, e essa resistência depende dos tipos de grupamentos presentes nos diferentes derivados (BEISEL, 2005). As formas de equilíbrio em solução também afetam a conformação espacial da estrutura.

Estudos têm demonstrado que o gossipol ocorre em três formas de equilíbrio ou tautoméricas: aldeído, quinóide enólico ou cetônica e hemiacetal ou lactona. Em solvente não-polar está predominantemente na forma de aldeído, enquanto que em solvente polar coexistem em equilíbrio aldeído e lactona. Em soluções alcalinas ocorre na forma tautomérica de cetona ou ainda como anidrogossipol. A forma cetônica pode ainda estar presente em soluções ácidas (PRZYBYLSKI, 2001). A figura 6 representa as três formas tautoméricas do gossipol:

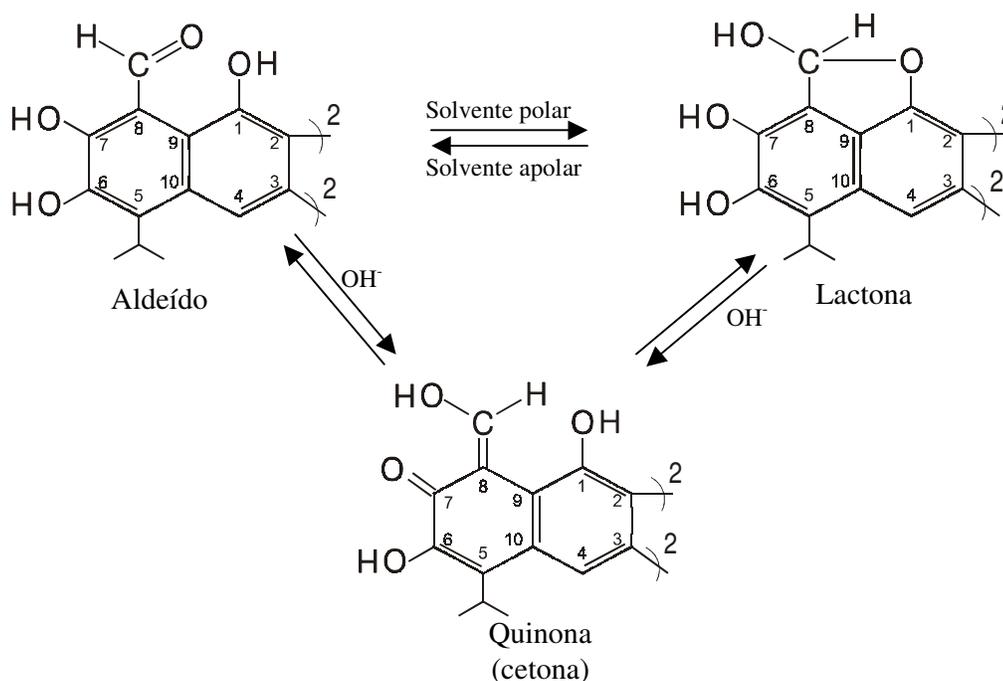


FIGURA 6 - Formas tautoméricas em equilíbrio do Gossipol.

3.3.4 PRINCIPAIS REAÇÕES QUÍMICAS DO GOSSIPOL

O gossipol possui características muito ácidas para um fenol. Pode ser facilmente oxidado possuindo assim características anti-oxidantes. É solúvel na maioria dos solventes de polaridade intermediária, como álcool, porém pouco solúvel em hexano e água (SINGLETON, 1973)

Reação com bases fortes.

A formação de sais (gossipolatos) é uma propriedade química do gossipol muito importante do ponto de vista tecnológico. Seus sais se tornam solúveis em água e insolúveis no óleo, consistindo o meio contemporâneo usado para remoção do gossipol no refino de óleo bruto de algodão, denominado refino alcalino ou químico. A figura 7 representa a reação de uma base forte com o gossipol, demonstrando também que ela é revertida sob meio ácido.

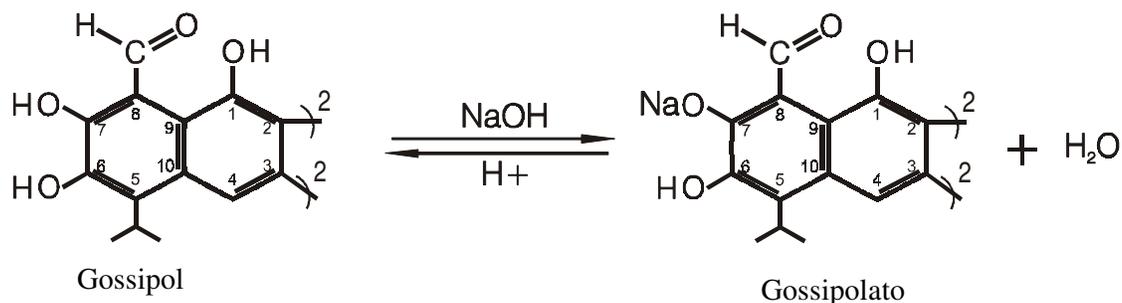


FIGURA 7 - Reação de formação de sal de sódio com o gossipol

Formação de Bases de Schiff

Muito citada na literatura é a formação das bases de Schiff na estrutura do gossipol. Tais compostos são derivados da reação dos grupamentos aldeído com aminas (BOYD, 1983). Existe interesse especial nas bases de Schiff formada pela reação do gossipol com ésteres metílicos de L-aminoácidos, éteres cíclicos aminados, oxialquil aminas, n-butilamina e tetrahydrofurfuril amina (PRZYBYLSKI, 2005).

A conversão do gossipol em suas bases de Schiff é importante para o estudo de sua isomeria espacial e funcional, usando recursos como espectroscopia de infravermelho próximo e marcadores moleculares. Em alguns mecanismos bioquímicos modelados para suas funções fisiológicas, como agente tóxico ou terapêutico, existem a formação das bases de Schiff. A conversão do gossipol em dupla base de Schiff amplia seu campo de aplicação para uso terapêutico, pois esta possui toxicidade reduzida e mantém sua atividade biológica em suas funções terapêuticas (PRZYBYLSKI, 2003).

Complexo com metais.

Outra característica do gossipol é a formação de complexo estáveis com vários metais divalentes e trivalentes. Para os cátions divalentes de berílio, níquel e cobre o complexo formado na proporção de 1:1 molar e a estrutura possui a forma tautomérica de lactato. Com o cátion divalente de zinco o complexo formado induz a formação cetônica (PRZYBYLSKI, 2001). Contudo, não forma complexo com cátions monovalentes, a não ser com a formação de base de Schiff (PRZYBYLSKI, 2003).

O complexo com ferro bivalente e trivalente é especialmente importante por possuir aplicação tecnológica. A adição de sais de ferro em rações animais contendo farelo de caroço de algodão reduz a toxicidade do gossipol. Esse fato pode ser explicado pela redução da solubilidade do gossipol com a formação do complexo. Ainda estão desenvolvendo estudos para a determinação da estrutura com complexo formado com o ferro (PRZYBYLSKI, 2001).

A formação do complexo com ferro nos dois estados de valência usando técnicas de vaporização de solvente em pressão reduzida gera complexo sólido com colorações distintas do gossipol puro. O complexo com o íon Fe^{+2} resulta coloração amarelo esverdeado enquanto com Fe^{+3} gera coloração vermelho amarronzada (PRZYBYLSKI, 2001). Esse fato sugere a influencia negativa desse cátion em óleo bruto de algodão, podendo influenciar em sua coloração.

Formação de ésteres

A formação de ésteres de ácidos carboxílicos com gossipol ocorre nas hidroxilas ligadas aos anéis aromáticos. Mais comum é a obtenção de ésteres com ácido acético. A esterificação pode ocorrer nas seis hidroxilas, formando o hexaacetato de gossipol, ou em algumas hidroxilas. A aplicação mais comum dessa reação é na obtenção de um derivado que substitui o gossipol como padrão analítico: o monoacetato de gossipol (MARKMAN, 1968).

Oxidação do Gossipol

Em longo período de estocagem do óleo bruto de algodão, o gossipol e seus compostos de degradação podem causar fixação de cor, dificultando enormemente o refino e transferindo ao óleo refinado coloração indesejada, marrom ou cinza (KAMGA, 2001).

3.3.5 ASPECTOS FISIOLÓGICOS DO GOSSIPOL.

O gossipol não é somente importante como praguicida naturalmente presente na semente de algodão, como também se trata de um relevante fitoquímico de imenso interesse, sendo objeto de estudos como anti-câncer, anti-microbiano, anti-HIV, anti-oxidante e como contraceptivo masculino (Pharmacia Institute of China Medicine Academy 1995).

Constitui um composto antiinflamatório que tem sido estudado extensivamente desde a década de 1960 na ocasião de sua descoberta como agente contraceptivo masculino, e atualmente se conhece sua atividade anti-viral e anti-parasídica, mesmo presente em níveis micromolares, além de sua atividade anti-tumoral, já citada (DODOU, 2005).

O (-)-enantiômero é geralmente mais potente nos sistemas biológicos quando comparado com o (+)-enantiômero ou com a mistura racêmica. Têm-se sugerido que a forma (-)-enantiômero interage em baixas concentrações com as células de maneira

estereoespecífica, enquanto que as interações não-estereoespecíficas acontecem em concentrações mais elevadas em ambas as formas enantioméricas (DODOU, 2005).

Pesquisas têm demonstrado sua relevante potência contra células cancerígenas, com o (–)-enantiômero apresentando maior citotoxicidade do que outros quimioterápicos comumente usados, como cisplatina, melfalana e decarbazina. A oxidação do gossipol em sua atividade anti-tumoral leva a formação do gossipolone (DODOU, 2005).

O problema com a aplicação do gossipol como uma droga terapêutica é a sua potencial toxicidade, fato esse baseado na existência de dois grupamentos aldeídos. A conversão do gossipol em dupla base de Schiff amplia seu campo de aplicação para uso terapêutico, pois esta possui toxicidade reduzida (PRZYBYLSKI, 2003).

O gossipol é composto potencialmente tóxico que induz sinais clínicos graves no homem e nos animais monogástricos, tais como edemas pulmonares e hemorragias hepáticas, tornando-se um composto indesejável na alimentação humana (EMBRAPA, 2005). Suas características tóxicas não tinham relevância na comunidade científica, porém assumiu importância devido ao consumo de farinhas e compostos alimentares produzidos a partir da semente do algodão como suplemento protéico para animais e para humanos, sendo que os níveis desse composto encontrados comumente em óleos não geraram casos de intoxicação em humanos (SINGLETON, 1973).

O pigmento retirado das glândulas de gossipol é aproximadamente quatro vezes mais tóxico do que o gossipol puro, em quantidades equivalentes. A DL_{50} do gossipol puro para ratos em dose única está entre 2,4 a 3,34 mg/Kg quando administrada com água e 10% mais tóxico quando com óleo. Em solução aquosa em presença de glicina com concentração equimolar, não se alcançou a DL_{50} em valores até 6,0 mg/Kg. Com o pigmento retirado das glândulas intactas, se determinou valores de DL_{50} em ratos na ordem de 0,925 a 2,170 mg/Kg em água e levemente mais baixo em óleo (SINGLETON, 1973).

3.4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DA ADSORÇÃO

Designa-se como “adsorção” um processo onde são usados sólidos especiais, chamados adsorventes, para remover substâncias em fases líquidas ou gasosas, valendo-se de sua capacidade de interação superficial com tais substâncias. O termo “adsorção” foi usado pela primeira vez em finais do século XIX, mas o próprio processo não foi usado amplamente até os anos quarenta quando o carvão ativado foi usado para o tratamento de água municipal (ADSORPTION RESEARCH, 2006).

As teorias e técnicas relativas à adsorção são consideradas complicadas se comparadas com outros métodos como extração, destilação ou decantação. Os atributos mais importantes em um material adsorvente são: capacidade de adsorção, seletividade, regenerabilidade, cinética, compatibilidade e custo (KNAEBEL, 2002).

A capacidade de adsorção é a característica mais importante de um adsorvente. Em um sistema simples, é definido como a quantidade de uma substância, designada como adsorbato, que é adsorvida por um material adsorvente, por unidade de massa (ou volume) de adsorvente. A capacidade de adsorção depende da concentração fluido-fase, da temperatura e de outras condições como vácuo, agitação etc (ADSORPTION RESEARCH, 2006).

Uma característica importante nos materiais adsorventes, que afetam diretamente ou indiretamente os atributos, é a distribuição de tamanho médio de poro definido como o tamanho espacial disponível que uma partícula é capaz de ocupar no poro de um adsorvente. Conforme classificação da IUPAC (2006), segundo seu tamanho médio os poros são classificados em microporos ($d_p < 20 \text{ \AA}$), mesoporos ($20 \text{ \AA} \leq d_p < 500 \text{ \AA}$) e macroporos ($d_p \geq 500 \text{ \AA}$). Na Figura 8 temos a representação aproximada de como seria a estrutura de um material adsorvente com relação aos poros (KNAEBEL, 2002).

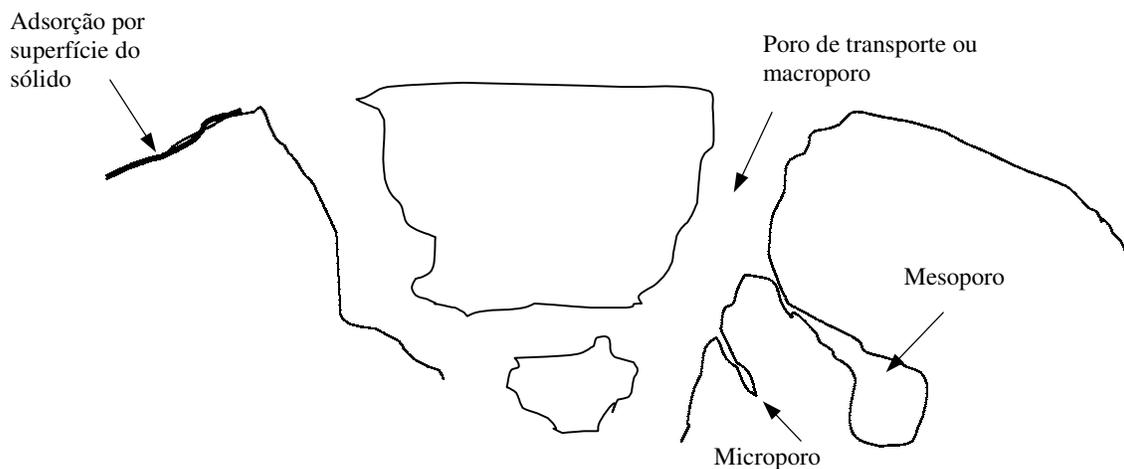


FIGURA 8 – Estrutura dos poros de um material adsorvente genérico.

Os microporos contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e pigmentos como o gossipol e derivados. Os macroporos são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

O grau de cobertura numa dada superfície por um adsorbato é geralmente expresso em termos da sua fração de cobertura (θ): $\theta = N/N_m$. Esta grandeza quantifica a razão existente entre o número de centros de adsorção ocupados, N , e o número máximo de centros disponíveis, N_m . Define-se velocidade de adsorção como a variação da fração de cobertura de uma superfície ao longo do tempo. Durante o processo de adsorção estabelece-se um equilíbrio dinâmico entre as moléculas de adsorbato (no estado líquido ou gasoso) livres e adsorvidas (FARIA, 2004).

3.4.1 ISOTERMAS

O gráfico da capacidade de adsorção de um material adsorvente sobre um adsorbato em estado de equilíbrio com a fase fluída em uma determinada temperatura é denominada isoterma de adsorção. Esta capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é função da pressão do adsorbato (quando gases) ou da concentração do adsorbato (quando líquidos) e da temperatura. Além de representar um importante comportamento na interação entre adsorvente e adsorbato, as isotermas otimizam a utilização dos materiais adsorventes diminuindo a relação custo e benefício, já que podemos dosar tais materiais conforme a concentração inicial do adsorbato e o quanto desejamos adsorver. Na variação da concentração pode-se obter uma curva que representa bem as isotermas de adsorção (KNAEBEL, 2002).

Em geral os dados de equilíbrio de adsorção de um dado adsorvente são determinados e apresentados por estas curvas. São de grande importância para o projeto de sistemas de adsorção uma vez que, em geral, os leitos de adsorção trabalham essencialmente a temperatura constante, enquanto a pressão e a quantidade de gases adsorvidos variam. Investigações termodinâmicas são necessárias para definir quais os adsorventes mais adequados e avaliar a sua capacidade de adsorção. Dados experimentais são geralmente descritos por modelos simples.

Há dezenas de milhares de registros na literatura de isotermas para diversos tipos de adsorventes e gases. Contudo, a maioria destas isotermas resulta da adsorção física, como veremos mais a frente. Elas podem ser convenientemente agrupadas em 6 classes, que representam a classificação originalmente proposta por Brunauer, Deming, Deming and Teller (classificação BDDT), adotado também pelas normas da IUPAC (PENDLETON, 2002). Na Figura 9 é mostrado um esboço destes tipos de isotermas.

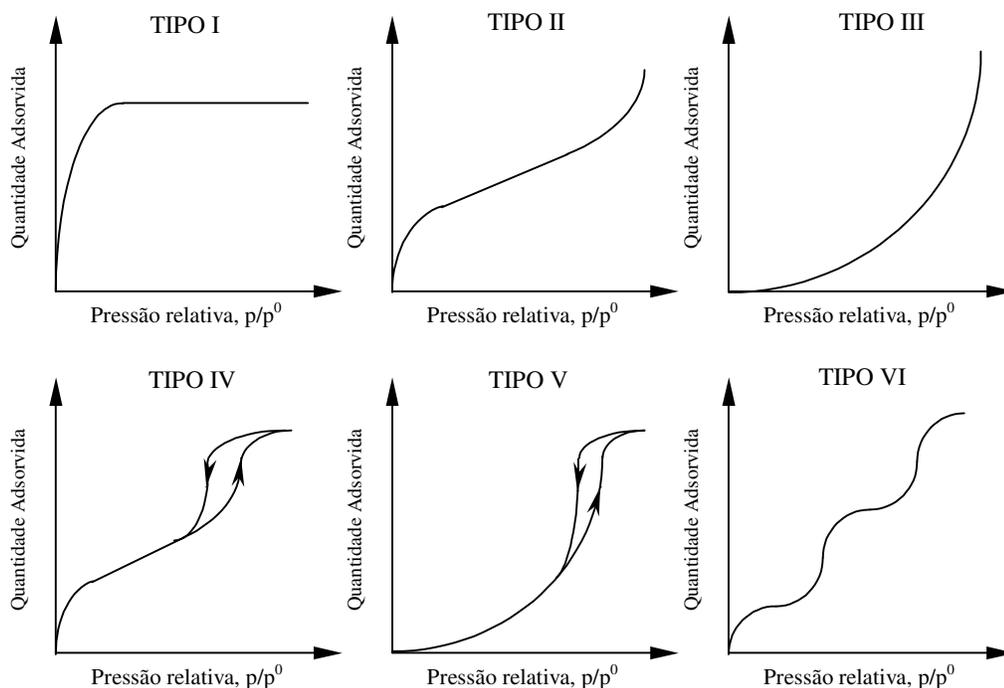


FIGURA 9 – Classificação BDDT das isotermas de adsorção com adsorbato gasoso.

Cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro envolvido. A isoterma do tipo I está relacionada à adsorção em microporos. A isoterma do tipo II está relacionada à adsorção em sistemas não porosos. Nas isotermas do tipo IV a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), consequência da presença de finos capilares. Finalmente, isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos (CLAUDINO, 2003).

O tipo de interação entre adsorvente e adsorbato também afeta o delineamento da isoterma. As interações entre adsorbato e adsorvente são classificadas em fisiosorção e a quimiosorção. A Tabela 3 mostra um quadro comparativo das diferenças básicas de cada tipo (PENDLETON, 2002).

TABELA 3 – Quadro comparativo entre adsorção física e química.

Fisiosorção (Adsorção física)	Quimiosorção (Adsorção química)
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específico (baixa seletividade)	Altamente específico (alta seletividade)
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Sem dissociação do adsorbato	Pode envolver dissociação do adsorbato
Somente significativo em relativamente baixa temperatura	Possível em uma larga faixa de temperatura
Rápida e reversível	Pode ser lenta, geralmente irreversível

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem freqüentemente ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume ou quantidade adsorvida adsorvido em função da pressão do gás ou concentração do adsorbato no meio líquido. Essas equações provêm de modelos teóricos, os mais utilizados são os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir- Freundlich, BET, Dubinin- Astakhov e Redlich-Peterson. Abaixo temos os modelos matemáticos de isotermas mais utilizados:

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 ÓLEO BRUTO DE ALGODÃO

Foram utilizados óleos de semente de algodão bruto de empresas de extração do estado do Ceará. As amostras foram colhidas diretamente das prensas da indústria de extração e imediatamente resfriados por volta de 5° C para evitar alterações do gossipol. Foram retiradas amostras individuais de aproximadamente 1000 mL, para evitar fracionamento por cristalização no resfriamento, em garrafas de vidro âmbar com fechamento hermético. Todos esses cuidados visaram prevenir alterações químicas nos componentes do óleo.

Foram observadas as condições de extração, referente à laminação da semente, temperatura da prensa, do óleo gerado e de cozimento da semente laminada, e ainda se havia alguma adição de outro componente na semente para fins de enriquecimento da torta. As condições técnicas gerais das empresas que forneceram as amostras foram consideradas boas, gerando um óleo apto para proceder a pesquisa científica, sem alterações indesejáveis aparentes. As amostras somente foram mantidas sob refrigeração até o momento dos ensaios.

4.1.2 MATERIAIS ADSORVENTES

Foram utilizadas amostras de materiais adsorventes de empresas especializadas na fabricação desses materiais. Foram utilizadas argila branqueante para óleos vegetais à base de sílica e óxido de alumínio (bauxita termo ativada ou simplesmente bauxita). Vale observar que a bauxita adquirida não possui grau alimentício, sendo testada com o propósito de fundamentar cientificamente obtenção desse material para uso em óleo vegetal comestível. Cada material adsorvente foi caracterizado quanto suas características físicas como descrito em item posterior.

4.1.3 REAGENTES

Os reagentes para análise de gossipol foram todos da marca Merck. O padrão primário de gossipol é proveniente da empresa Sigma Aldrich, com 98% de pureza de acordo com Certificado de Análise fornecido pelo fabricante. O solvente para determinação da cor, clorofórmio, é de marca nacional considerando a pouca influencia nos resultados da leitura espectrofotométrica.

4.1.4 BRANQUEADOR DE BANCADA

O equipamento montado para proceder os ensaios de adsorção em bancada foi fruto de pesquisa na área de tecnologia mecânica. A linha de raciocínio fundamentou-se na confecção de um sistema em que se possibilitasse o controle dos parâmetros de operação e que refletisse o que existe comumente na indústria, reduzindo assim os desvios oriundos do *scale-up*. A principal dificuldade a ser superada foi a criação de um sistema de vedação dinâmica que mantivesse o vácuo onde penetra o eixo do agitador mecânico.

Tal equipamento consta de um vaso em vidro (bequer de forma alta sem bico) de 1000 mL e tampa em material plástico (Nylon Tecnil) munido de sistema de vedação com anéis “Oring” para garantir a manutenção do vácuo e compensar a dilatação térmica, além de esticadores helicoidais e base do mesmo material da tampa para fechar o sistema. A tampa possui ainda entrada central para o eixo do agitador mecânico munido com anel “Oring” de vedação dinâmica, entrada para termômetro, abertura para a bomba de vácuo, abertura para inserir os materiais adsorventes e para retirada de amostras. A construção de um suporte e argola de fixação da tampa no suporte de constituição pesadas foi muito importante na estabilização do sistema e eliminação de oscilações.

Na figura 10 temos alguns detalhes do desenho construtivo do sistema. O ângulo entre as duas palhetas do agitador esta disposto em 90°. Entretanto, considerando que são sustentadas por um pino rosqueado, podem ser movidas verticalmente e radialmente.

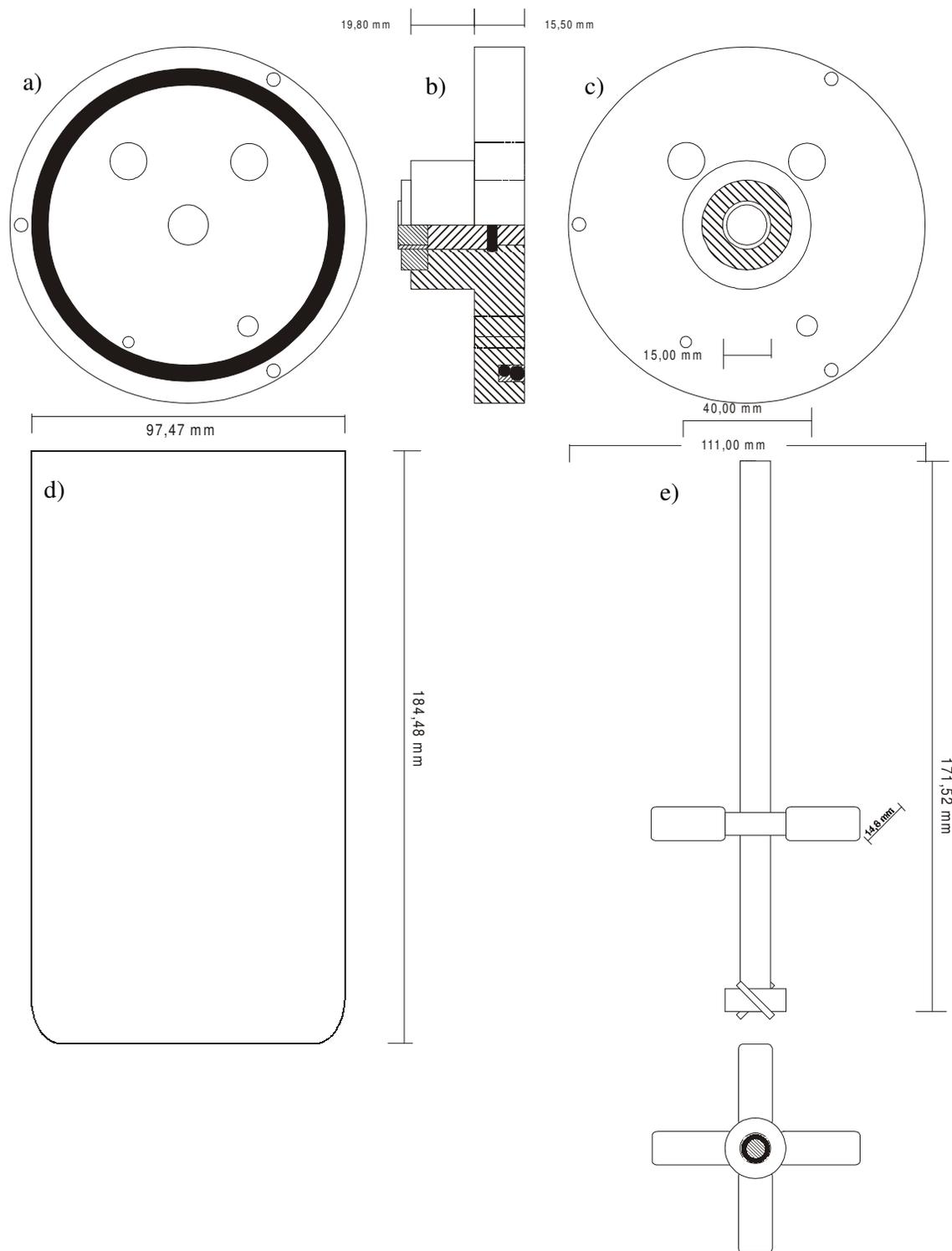


FIGURA 10 – Detalhes construtivos do reator de bancada: a) Vista inferior da tampa; b) Vista lateral da tampa; c) Vista superior da tampa; d) Vista lateral do corpo do reator; e) Vistas lateral e superior do eixo agitador.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAIIS DOS MATERIAIS ADSORVENTES

A análise textural dos materiais adsorventes foram determinadas no equipamento Autosorb®-1, fabricado pela empresa Quantachrome. Foi usado como gás de análise e adsorbato o nitrogênio gasoso, com tempo de estabilização de cinco minutos entre pontos.

Foram gerados os seguintes dados: área superficial pelo método BET, em m^2/g ; diâmetro médio de poro pelo método Dubinin-Astakhov (DA), em nm; volume de mesoporo pelo método BJH, em mL/g ; volume de Microporo pelo método Dubinin-Radushkevich (DR), em mL/g ; isoterma de adsorção para determinação do tipo padrão segundo Brunauer e distribuição de microporo pelo método DA.

4.2.2 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.

Os pontos experimentais para esboço gráfico das isotermas de adsorções foram determinados pelo contato entre o material adsorvente e alíquotas de óleo de algodão com diversas concentrações de Gossipol. Para tanto, foi realizado o seguinte procedimento:

- a) foram preparadas oito amostras de óleo de algodão consistindo da mistura em diversas proporções de amostras desse óleo em seu estado bruto e refinado. As amostras geradas possuíam teor de gossipol distintos, dentro da faixa anterior da suposta saturação do adsorbato no material adsorvente;
- b) as amostras foram analisadas em seu teor de gossipol e cor espectrofotométrica. Foram pesadas, com precisão de $0,1\text{mg}$, $7,0 \pm 0,1\text{g}$ de cada amostra para dentro de frasco âmbar de 15mL . O frasco possui tampa rosqueada e batoque que torna possível fechamento hermético;
- c) em cada um dos oito frascos foram adicionados $0,35 \pm 0,02\text{g}$, pesados com precisão de $0,1\text{mg}$, do material adsorvente;
- d) com auxílio de peça de vidro com ponta fina, foi injetado gás nitrogênio no seio do óleo para expulsar o oxigênio dissolvido e do “head space” durante aproximadamente um minuto. Concomitante a retirada da ponta de vidro sem interromper o fluxo do gás, o frasco foi fechado com o batoque e tampa, munindo-se ainda com filme de Teflon para garantir a vedação;
- e) os frascos foram colocados em banho-maria nas temperaturas desejadas. Foram realizadas agitações ocasionais. Posteriormente, foi determinado o tempo necessário para garantir o estado de equilíbrio de adsorção das misturas;

- f) após o período para garantir o estado de equilíbrio, os frascos foram retirados do banho-maria e imediatamente abertos. Rapidamente, para evitar queda da temperatura, o óleo foi filtrado em cadinho de Gooch com camada de Diatomita (0,5g) sob vácuo e acondicionado em frasco âmbar. Os frascos foram hermeticamente fechados e armazenados em freezer à -15°C por não mais de 3 dias para realizar a análise de Teor de Gossipol.

Para determinação dos pontos experimentais, foram anotados os resultados da análise de gossipol. São considerados os valores de Teor de Gossipol do óleo anteriormente ao contato com o material adsorvente. A diferença entre o teor de gossipol anterior e após o tempo de contato nas condições acima especificadas é a base de cálculo da quantidade de dessa substância que foi adsorvida pelo adsorvente. Usa-se a seguinte expressão matemática gerada pelo balanço de massa:

$$q = \frac{M_o(C_i - C_f)}{M_A(1 - C_f)}$$

onde: “q” é a quantidade adsorvida em gramas por grama de adsorvente, “M_o” e “M_A” são, respectivamente, a massa do óleo e adsorvente dados em gramas e “C_i” e “C_f” são a concentração inicial e final do adsorbato dados em gramas por grama de óleo.

O valor de “q” foi transformado em micromoles por grama de adsorvente (μmol/g), dividindo-se o valor encontrado pelo peso molecular do gossipol (518,6) e multiplicando-se por 10⁶. Plotou-se o gráfico de concentração em ppm de gossipol pela quantidade adsorvida em μmol/g e ajustaram-se os pontos experimentais com os modelos matemáticos padrão.

4.2.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BANCADA

Procedeu-se ensaios de adsorção em equipamento de bancada construído exclusivamente para esse fim. Os ensaios de branqueamento foram conduzidos com controle dos parâmetros de operação: temperatura, pressão, velocidade de agitação, quantidade de material adsorvente e tempo de contato, considerando que todos esses fatores são variáveis importantes no processo, especialmente o vácuo para evitar oxidação dos pigmentos. Inicialmente, todos os elementos do sistema encontraram-se desmontados. Cada ensaio obedeceu às seguintes ações:

- a) Foi realizada a pesagem do óleo de algodão cuja quantidade correspondeu à aproximadamente dois terços do volume total do vaso, ou seja, seiscentas gramas. Todas as pesagens, inclusive do material adsorvente, foram realizadas em balança com precisão de centésimo de grama devidamente calibrada.

- b) Procedeu-se então a montagem do sistema, acoplando-se o vaso à tampa e rosqueando as porcas nos esticadores, apertando-se gentilmente para não gerar tensões no vaso de vidro. Foram posicionados o Becker de 2000 ml (banho de água para aquecimento indireto), de maneira que o reator ficasse dentro dele, e a chapa de aquecimento com agitador magnético sob o sistema. O agitador então foi posicionado no centro e verticalmente de modo a encostar levemente no anel de vedação dinâmica. Foram montados o sistema de retirada de amostra, o termômetro e acoplada a mangueira que leva a bomba de vácuo.
- c) Procedeu-se assim o início do aquecimento até a temperatura desejada, em conjunto com a bomba de vácuo e o agitador. A redução da pressão foi ajustado por vacuometro existente na própria bomba sendo o valor máximo obtido de 130 mmHg em valor absoluto. A velocidade de rotação do agitador, dada em RPM, medida através de contagem e cronômetro, sendo isso possível devido às baixas velocidades de rotação.
- d) Depois de alcançado os parâmetros desejados, foi adicionado o material adsorvente por abertura na tampa com o auxílio do vácuo. Neste instante foi acionado o cronômetro, sendo retiradas as amostras nos tempos predefinidos. Após retirada, as amostras são imediatamente filtradas em cadinho de Gooch, sob vácuo, com placa sinterizada e com camada de aproximadamente 2 mm de terra diatomita formada pela deposição de 0,5g desse material. As amostras são imediatamente armazenadas em freezer à -15°C para realização posterior da análise de gossipol.

Os ensaios com o branqueador de bancada foram procedidos basicamente para determinação de uma curva de cinética. Os tempos definidos para retirada de amostras contado logo após a adição do material adsorvente foram normalmente, em minutos, 3, 6, 12, 30, 60, 120, 180, 240 e 300.

4.2.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GOSSIPOL

O teor residual de gossipol no óleo tratado em relação ao teor inicial de gossipol se constituiu em um parâmetro fundamental para determinar a eficiência do material adsorvente e dos parâmetros operacionais usados.

O teor de gossipol presente no óleo de algodão bruto e tratado foi determinado por espectrofotometria em leitura à 440 nm dos compostos derivados da reação com anilina após aquecimento com 3-amino-1-propanol dissolvido em N,N-dimetilformamida. O método usado

foi o normatizado pela *American Oil Chemical Society* (AOCS), Gossipol Total em Óleo, código AOCS Ca 13-56 (1997).

Em balança analítica eletrônica devidamente calibrada foram medidos aproximadamente $0,5\text{g} \pm 0,1\text{mg}$ da amostra a ser analisada diretamente em balão volumétricos de 50mL. Adicionou-se 10mL do complexo reagente, este último preparado por adição de 2mL de 3-amino-1-propanol em 10mL de ácido acético glacial em balão volumétrico de 100mL e, após resfriamento a temperatura ambiente, elevado a volume com N,N-dimetilformamida. Paralelamente foi conduzido um ensaio em branco adicionando 10mL do complexo reagente em balão de 50mL. Os balões volumétricos com a amostra e o complexo reagente homogeneizados e o ensaio em branco foram aquecidos em banho de água fervente por 30 minutos e, após resfriados à temperatura ambiente, elevados a volume.

Foram retiradas duas alíquotas de 2mL de cada balão com uso de pipeta volumétrica e transferidas para balões volumétricos de 25mL. O primeiro balão foi levado a volume com álcool isopropílico-hexano 3:2 e reservado e no segundo foi adicionado 2mL de anilina recentemente destilada e levada a banho-maria em água fervente por trinta minutos. Após resfriado a temperatura ambiente, os balões com anilina, amostra e branco, foram levados a volume e mantidos por uma hora para desenvolvimento da cor.

Com uso de espectrofotômetro ajustado para um comprimento de onda de 440nm fez-se a determinação da absorbância da alíquota reagida com anilina usando a primeira alíquota diluída da amostra como solução de referência. O aparelho é zerado com o ensaio em branco sem anilina e a leitura do branco adicionado de anilina não deve ser superior a 0,022. Na Figura 11 temos o fluxograma da análise de gossipol criado para proporcionar melhor entendimento da metodologia analítica como um todo.

Foi determinada uma curva de calibração usando gossipol padrão. Pesou-se 25mg do gossipol diretamente em balão volumétrico de 25mL, dissolveu-se e elevou-se a volume com o complexo reagente. Desta solução padrão foram tomadas alíquotas de 0,5mL, 1,0mL, 2,0mL, 3,0mL, 4,0mL e 5,0mL e transferidas para balões volumétricos de 50mL, sendo adicionadas em cada balão quantidade de complexo reagente suficiente para perfazer 10mL. Após foram tampados e levados a banho-maria com água fervente por trinta minutos, levados a temperatura ambiente e elevados a volume com álcool isopropílico-hexano 3:2.

De cada balão foram retiradas duas alíquotas de 2,0mL com uso de pipeta volumétrica e transferidas para balões volumétricos de 25mL. Um balão foi elevado a volume com álcool isopropílico-hexano 3:2 e reservado e ao outro foi adicionado 2mL de anilina e levado a banho-maria com água fervente por trinta minutos, sendo após resfriados a

temperatura ambiente e elevados a volume com álcool isopropílico-hexano 3:2. Após uma hora para a formação da cor, procedeu-se as leituras em espectrofotômetro à 440nm.

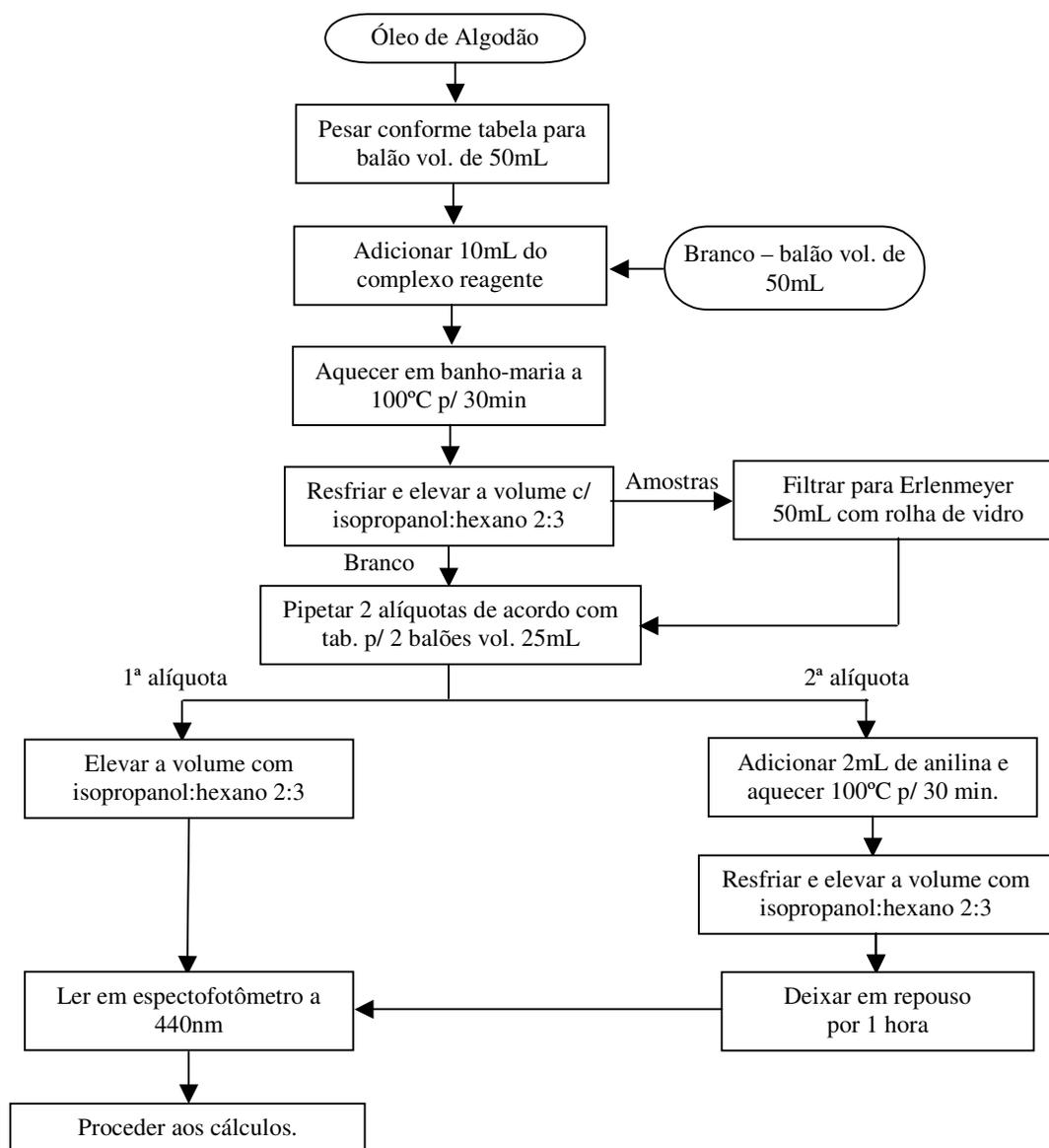


FIGURA 11 - Fluxograma de execução da análise para determinação de gossipol.

Foi determinada uma curva de calibração relacionando a quantidade em microgramas de gossipol presente na segunda diluição com a absorbância, obtendo-se a seguinte relação matemática por regressão linear, com r^2 igual a 0,9997:

$$\text{Absorbância} = 7,9726 \times 10^{-4} + 2,7300 \times 10^{-3} \times (\mu\text{g gossipol}),$$

Os intervalos de confiança ao nível de 95% de probabilidade para o valor de coeficiente angular é $\pm 6,0914 \times 10^{-5}$ e para o coeficiente linear é $\pm 2,84 \times 10^{-3}$.

4.3 DETERMINAÇÃO DA COR

Para a quantificação de cor utilizou-se metodologia adaptada nesse trabalho baseada no Método Espectrofotométrico para Determinação de Cor, *AOCS Official Method Cc 13c-50*. A modificação da metodologia se justifica devido à inaplicabilidade do método original à determinação de cor do óleo bruto de algodão, considerando que este possui forte tonalidade escura tornando inadequado para leitura no espectrofotômetro.

Segundo a metodologia “Notas Numeradas 1”, a relação entre o resultado de cor espectrofotométrica e Lovibond, que é o método clássico e mais usado industrialmente, é de 0,993. Contudo, nessa metodologia modificada certamente não se tem essa mesma correlação. Os passos para a determinação usada na pesquisa são:

- a) partindo-se das amostras de óleo originadas dos ensaios de adsorção em bancada pesa-se aproximadamente 0,5 com precisão de 0,1mg em Erlenmeyer de 25mL;
- b) imediatamente antes das leituras espectrofotométricas, diluir em 20mL de clorofórmio, medindo esse volume com auxílio de pipeta volumétrica;
- c) homogeneizar bem e fazer as leituras de absorbância com precisão de 0,001, zerando o espectrofotômetro com clorofórmio. Fazer as leituras nos comprimentos de onda de 460, 550, 620 e 670 nm;
- d) proceder aos cálculos da seguinte forma:

Cor do óleo diluído com clorofórmio:

$$\text{Cor}_{\text{dil.}} = 1,29 \times (A_{460}) + 69,7 \times (A_{550}) + 41,2 \times (A_{620}) - 56,4 \times (A_{670})$$

Cor do óleo original:

$$\text{Cor}_{\text{final}} = (20 / \text{Ma}_{(g)}) \times \text{Cor}_{\text{dil}}$$

Onde: $\text{Ma}_{(g)}$ é a massa do óleo em gramas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DOS ADSORVENTES

As características texturais dos materiais adsorventes foram determinadas pelo equipamento Autosorb[®] 1, da empresa Quantachrome Instruments Ltda. Analisador automático de área superficial e tamanho de poro, possuindo duas estações degasificadoras para preparação simultânea das amostras. Utiliza software baseado em Windows para operação, aquisição e geração de relatórios (QUANTACHROME, 2005). Fundamenta-se na adsorção e desorção do gás nitrogênio sob condições estritamente controladas.

Na Tabela 4 temos os resultados das análises texturais dos materiais adsorventes testados, a argila e a bauxita.

TABELA 4 – Características dos materiais adsorventes usados obtidos nos ensaios com o Autosorb 1.

Material adsorvente	Área superficial BET (m²/g)	Diâmetro médio de poro (nm)	Volume de poro BJH (mL/g)	Volume de Microporo DR (mL/g)
Argila	140,20	2,26	$4,244 \times 10^{-1}$	$1,133 \times 10^{-1}$
Bauxita	82,79	2,58	$2,310 \times 10^{-1}$	$8,052 \times 10^{-2}$

A argila se mostrou com área superficial bem mais elevada do que a bauxita. A argila, especialmente desenvolvida para uso em óleo vegetais, é declarada pelo fabricante como obtida com alta tecnologia para melhoramento de superfície. A bauxita possui características físicas mais grosseiras e aparentemente com mais impurezas e granulometria irregular.

Na Figura 12 temos a representação gráfica da isoterma gerada pelo equipamento Autosorb 1 como resultado da análise de caracterização dos materiais adsorventes. No eixo das abscissas estão os valores da razão entre a pressão de equilíbrio da adsorção do gás com o material adsorvente e a pressão inicial e nas ordenadas o volume em mililitros de nitrogênio adsorvido por grama de material adsorvente.

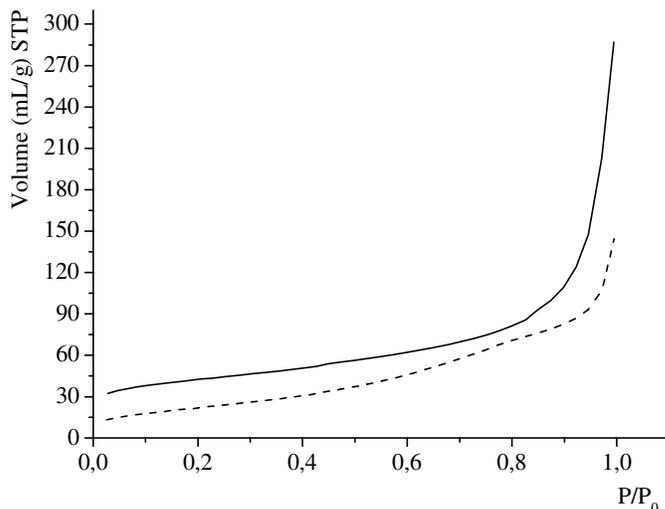


FIGURA 12 - Isoterma de adsorção dos materiais adsorventes tendo como adsorbato gás nitrogênio: — , com argila. ---- , com bauxita.

As isotermas se encaixam no tipo padrão II para adsorção de gases, de acordo com classificação de Brunauer (1940). Conforme Cavalcante (1998), as isotermas classificadas nesse tipo são normalmente observadas quando há grande variação de tamanho de poros.

Sobre este último, observamos na Figura 13 o gráfico da distribuição do tamanho de poro. A distribuição do volume de poro relacionada graficamente ao tamanho de poro é denominada distribuição do tamanho de poro. No eixo das abscissas temos escalado o tamanho de poro em Ångstrom (Å) e nas ordenadas a derivada do volume em função do tamanho do raio, dada em centímetros cúbicos por Ångstrom por grama de material adsorvente.

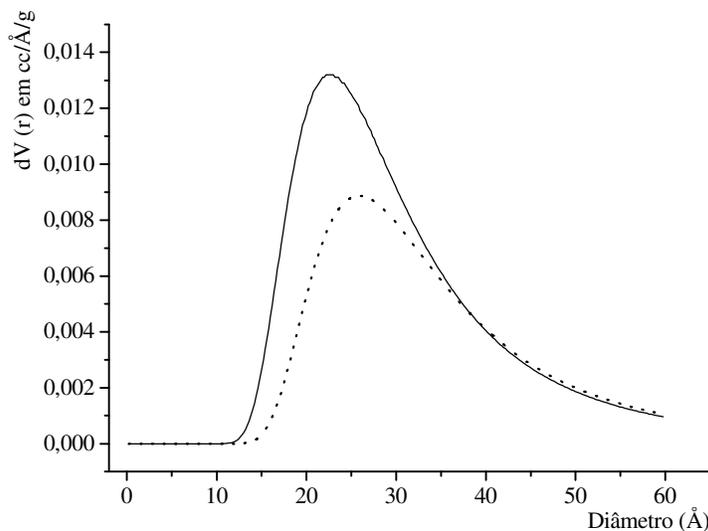


FIGURA 13 - Distribuição do tamanho de poro dos materiais adsorventes: — , argila; ---- , bauxita.

A base de dados que gerou o gráfico foi obtida pelo método de Dubinin-Astakhov (DA), forma geral da equação de Dubinin-Radushkevich (DR). A equação de Dubinin-Astakhov está descrita abaixo (KAPOOR, 1989):

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{RT}{\beta E} \ln \frac{P_s}{P} \right)^m \right]$$

onde “V” é o volume de gás adsorvido à pressão relativa P/P_s , “T” é a temperatura, “ V_0 ” o volume de microporo, “E” a energia de adsorção, β é o coeficiente de afinidade do adsorbato, “R” é a Constante Universal dos Gases e “m” está relacionado à distribuição do tamanho de poro.

A derivada dessa equação relativa ao diâmetro do raio gera os valores escalados no eixo das ordenadas. Ambos os materiais mostraram grande presença de microporos. A bauxita apresentou levemente superior regularidade dos poros, considerando que a curva se apresenta mais estreita.

5.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os dados de cinética de adsorção dos ensaios realizados em banho finito com reator de bancada usando argila e bauxita como materiais adsorventes estão dispostos graficamente na Figura 6.5. O óleo foi usado em seu estado bruto, com teor inicial de gossipol de 11.980 ppm. As condições de processo foram: rotação dos agitadores aproximadamente 130 RPM, temperatura 60°C, pressão absoluta 130 mmHg e quantidade de material adsorvente 5g por 100g de óleo bruto. Os parâmetros de processo foram escolhidos considerando àqueles praticados nas plantas industriais. É patente que o procedimento de cinética foi realizado no reator de bancada para simular o mais próximo quanto possível as condições operacionais existentes normalmente na indústria, reduzindo assim os erros de “scale up”.

Nas condições dos testes, podemos notar que o estado de equilíbrio na cinética da argila se apresentou em torno de 60 minutos. Observa-se porém uma rápida adsorção nos primeiros 12 minutos, com aproximadamente 70% do nível de saturação do adsorvente.

A rápida adsorção nos primeiros doze minutos se deve a condição granulométrica no material adsorvente que, conforme o fabricante, se encontra em granulometria de 200 mesh ou com diâmetro médio de aproximadamente 0,0127mm, contribuindo para potencializar a cinética do processo de adsorção. Esse fato concorda com a recomendação dos fabricantes do material referente ao tempo de contato com o óleo.

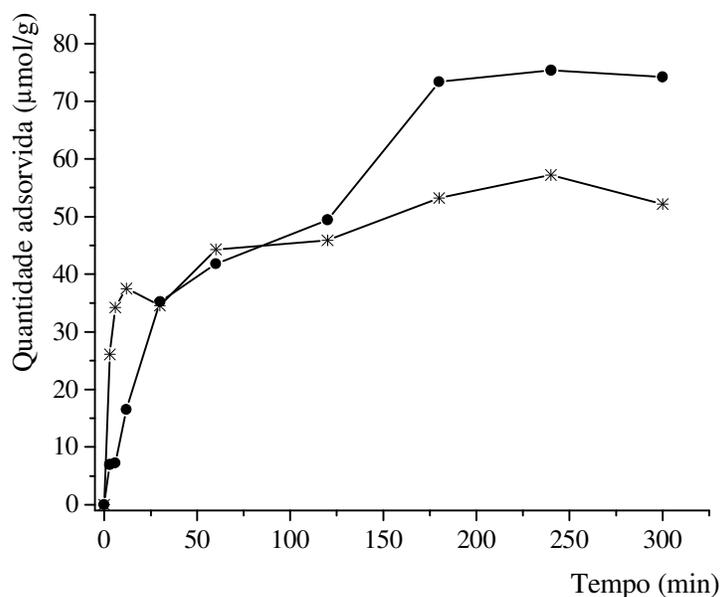


FIGURA 14 – Cinética de adsorção dos materiais adsorventes: —*—, argila; —•—, bauxita.

A curva de cinética da bauxita possui um perfil diferente. A adsorção se dá mais lentamente, de forma gradual e quase linear nos pontos iniciais, diferente do outro material que possui uma curva acentuada nos primeiros 12 minutos. Observa-se que 70% da quantidade de micromoles de gossipol adsorvida em relação a saturação do adsorvente foi atingido em torno de 120 minutos. Isso se deve provavelmente a granulometria do material, aumentando assim o tempo de difusão do adsorbato pela estrutura do grânulo do material. Em medição realizada com paquímetro digital de precisão de 0,01mm, o tamanho médio dos grânulos da bauxita foi $0,74 \pm 0,22$ mm.

A bauxita ativada é derivada direta do minério bauxita. O minério é calcinado para promover sua termo ativação e triturado. Sua granulometria não é totalmente adequada para uso em banho finito, como é o caso. Esse material se aplica bem para uso em percolação em coluna. Apesar desse fato, os testes de cinética demonstraram que a bauxita ativada possui maior afinidade pelo gossipol do que a argila. Os trabalhos de KAMGA *et al.* (2001), como mais adiante será ventilado, corroboram este fato.

5.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.

5.3.1 RESULTADOS DAS PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS DE ÓLEO.

As oito amostras de óleo de algodão, consistindo da mistura desse óleo em seu estado bruto e refinado, foram preparadas de modo a gerarem alíquotas com concentrações diversas de gossipol. O óleo bruto possuía teor de gossipol de 10.376,7 ppm e o refinado zero (não detectável). Os resultados das pesagens das massas de óleo bruto e refinado e as análises de Gossipol Total e cor espectrofotométrica estão apresentadas na Tabela 5.

TABELA 5 – Resultados das preparações das amostras de óleo de algodão para determinar os pontos experimentais das isotermas.

Massa de óleo bruto(g)	Massa de Óleo Refinado	Teor de Gossipol (ppm)	Cor Espectrofotométrica
2,6968	123,5284	233,5	3,3
4,626	123,3664	465,6	7,0
10,312	109,0812	748,6	19,4
13,672	108,6672	1450,8	25,7
25,2816	101,9808	1820,7	47,2
30,5508	88,4160	2442,5	61,5
38,8332	83,1536	3124,2	76,7
51,5668	77,2268	4165,4	97,0

5.3.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS.

Os ensaios foram conduzidos em recipientes herméticos e sob atmosfera inertizada com gás nitrogênio para eliminação do oxigênio dissolvido. Esse procedimento visa evitar oxidação dos componentes do óleo, especialmente do gossipol, considerando que posteriormente serão determinados os pontos de cor e este é afetado pela oxidação dos pigmentos. Segundo Markman (1968), o gossipol é termicamente estável em óleo livre de hidro-peróxido e oxigênio dissolvido. Vale observar que o oxigênio não está sendo considerado como fator que afete o fenômeno de adsorção por si. Cada um dos materiais adsorventes em contato com o óleo bruto de algodão foram submetidos a temperaturas de 60°C e 80°C por 48 horas garantindo assim o estado de equilíbrio, como mais adiante é explicado.

Os modelos matemáticos para ajuste dos pontos experimentais foram selecionados arbitrariamente. Contudo, considerou-se a frequência de que esses modelos são empregados nos estudos referentes à adsorção. Os modelos usados foram os de Freundlich, Langmuir e Langmuir-Freundlich, conforme Knaebel (2002).

O processamento dos dados foi realizado eletronicamente com o programa Origin[®], versão 7.0, produzido pela OriginLab Corporation. A flexibilidade do programa proporcionou a realização de vários testes para determinar a melhor curva possível. O método de regressão não-linear é baseado no algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM), consistindo na ferramenta mais amplamente usada em ajuste não-linear dos mínimos quadrados.

Com a finalidade de enriquecer o trabalho de pesquisa, nos modelos de Freundlich e Langmuir foram utilizados dois métodos de ajuste para determinação das constantes: utilizando-se a forma original e a forma linear da expressão matemática. O modelo Langmuir-Freundlich foi aplicado com a expressão em sua forma original. As formas lineares de ambas estão mostradas abaixo:

$$\text{a) } \log n = \log \lambda + \alpha \log C \qquad \text{b) } \frac{C}{n} = \frac{C}{n_{\infty}} + \frac{1}{K n_{\infty}}$$

a) Forma linear da equação de Freundlich. b) Forma linear da equação de Langmuir.

Nas equações, “n” é a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio, nesse trabalho expresso em $\mu\text{mol/g}$ de material adsorvente; “C” a concentração do adsorbato da fase líquida após o estado de equilíbrio, em $\mu\text{mol/g}$ de óleo. Na equação de Freundlich, “ λ ” é uma constante que mensura a capacidade de adsorção do material adsorvente sobre o adsorbato, dado em $(\mu\text{mol/g})(\text{g}/\mu\text{mol})^{\alpha}$ e “ α ” um número menor que a unidade que reflete a tendência a adsorção, sendo adimensional. Na equação de Langmuir, “ n_{∞} ” é a quantidade máxima de adsorbato adsorvido, expresso nesse trabalho em $\mu\text{mol/g}$, e “K” uma constante que reflete a afinidade do adsorbato com respeito a superfície do material adsorvente, expresso em $\text{g}/\mu\text{mol}$. (KAMGA, 2001).

Observamos os coeficientes lineares e angulares das equações. Na equação de Freundlich, o coeficiente linear é $\log \lambda$ e o coeficiente angular é α . Para plotar o gráfico linear, deve-se escalar no eixo das abscissas os valores de $\log C$ e nas ordenadas $\log n$. Na equação de Langmuir, o coeficiente linear é $1/K * n_{\infty}$ e o coeficiente angular é $1/n_{\infty}$. Para plotar o gráfico linear, deve-se escalar no eixo das abscissas os valores de C e nas ordenadas C/n .

Nas Tabelas 6, 7, 8 e 9 estão apresentadas os valores estatísticos calculados com os dados experimentais para determinação das isotermas de adsorção.

TABELA 6 - Valores obtidos nas análises estatísticas para os pontos experimentais gerados nos ensaios de adsorção de gossipol sob argila para determinação da isoterma na temperatura de 60°C.

Modelo	R ²		χ^2	Variância (s ²)	F calculado
	Não linear	Linear			
Freundlich	0,9822	0,9894	2,366	0,00087	2,94
Langmuir	0,9508	0,9285	8,121	0,00030	

TABELA 7 - Valores obtidos nas análises estatísticas para os pontos experimentais gerados nos ensaios de adsorção de gossipol sob argila para isoterma na temperatura de 80°C.

Modelo	R ²		χ^2	Variância (s ²)	F calculado
	Não linear	Linear			
Freundlich	0,9884	0,9877	2,234	0,00114	5,50
Langmuir	0,9573	0,9187	10,076	0,00021	

TABELA 8 - Valores obtidos nas análises estatísticas para os pontos experimentais gerados nos ensaios de adsorção de gossipol sob bauxita para isoterma na temperatura de 60°C.

Modelo	R ²		χ^2	Variância (s ²)	F calculado
	Não linear	Linear			
Freundlich	0,9585	0,9842	16,061	0,00201	22,55
Langmuir	0,9536	0,9336	20,932	0,00009	
Langmuir-Freundlich	0,9536	-	16,737	-	-

TABELA 9 - Valores obtidos nas análises estatísticas para os pontos experimentais gerados nos ensaios de adsorção de gossipol sob bauxita para isoterma na temperatura de 80°C.

Modelo	R ²		χ^2	Variância (s ²)	F calculado
	Não linear	Linear			
Freundlich	0,9825	0,9700	13,624	0,00418	1098,16
Langmuir	0,9860	0,9884	12,816	0,000004	
Langmuir-Freundlich	0,9977	-	1,872	-	-

TABELA 10 – Cálculo das constantes obtidas pelo ajuste das isotermas considerando modelo matemático de Freundlich em sua forma não-linear e linear.

	Forma não linear		Forma Linear		
	α	λ	Coef. linear	Coef. angular = α	λ
Argila 60°C	0,477±0,034	14,34 ±0,74	1,1664 ± 0,0109	0,4543 ± 0,0192	14,67 ± 0,37
Argila 80°C	0,497±0,031	17,12 ± 0,75	1,2583 ± 0,0121	0,4316 ± 0,0196	18,13 ± 0,51
Bauxita 60°C	0,437±0,052	26,64 ± 1,85	1,4209 ± 0,0159	0,4433 ± 0,0229	26,37 ± 0,97
Bauxita 80°C	0,381±0,0279	48,44 ± 1,51	1,6787 ± 0,0246	0,4636 ± 0,0333	47,80 ± 2,70

TABELA 11 – Cálculo das constantes obtidas pelo ajuste das isotermas considerando o modelo matemático de Langmuir em sua forma não-linear e linear.

	Forma não linear		Forma Linear			
	n_{∞}	K	Coef. linear	Coef. ang.	n_{∞}	K
Argila 60°C	43,3 ± 5,3	0,500 ± 0,163	0,0389 ± 0,0094	0,0244 ± 0,0028	41,53 ± 4,77	0,684 ± 0,237
Argila 80°C	56,8 ± 8,4	0,399 ± 0,139	0,0297 ± 0,0080	0,0210 ± 0,0026	48,36 ± 5,87	0,787 ± 0,300
Bauxita 60°C	65,9 ± 7,5	0,738 ± 0,238	0,0156 ± 0,0049	0,0165 ± 0,0018	61,48 ± 6,69	1,211 ± 0,495
Bauxita 80°C	84,9 ± 4,19	1,837 ± 0,313	0,0059 ± 0,001	0,0116 ± 0,0005	86,08 ± 3,80	2,046 ± 0,434

TABELA 12 – Cálculo das constantes obtidas pelo ajuste das isotermas considerando o modelo matemático de Langmuir- Freundlich em sua forma não-linear.

	Forma não linear		
	n_{∞}	K	b
Argila 60°C	78,5±53,3	0,553±0,634	0,672±0,300
Argila 80°C	101,1±11,0	1,068±0,263	0,717±0,064

Nas Figuras 15 e 16 temos a representação gráfica das regressões lineares das quatro isotermas obtidas,ajustando-se pelos formatos lineares das equações de Freundlich e Langmuir.

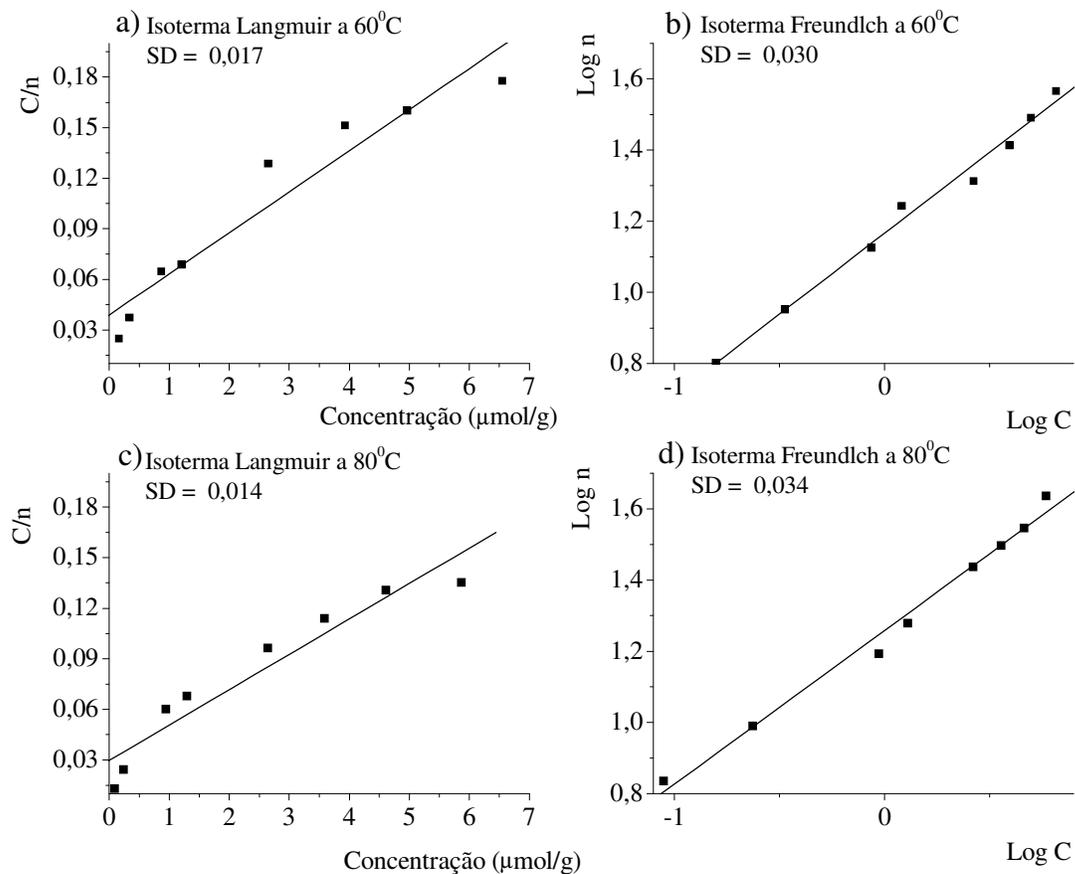


FIGURA 15 - Ajustes das isotermas da adsorção de gossypol sobre argila com as equações em seus formatos lineares: a) Com modelo de Langmuir conduzida a 60°C; b) Com modelo de Freundlich conduzida a 60°C; c) Com modelo de Langmuir conduzida a 80°C; d) Com modelo de Freundlich conduzida a 80°C.

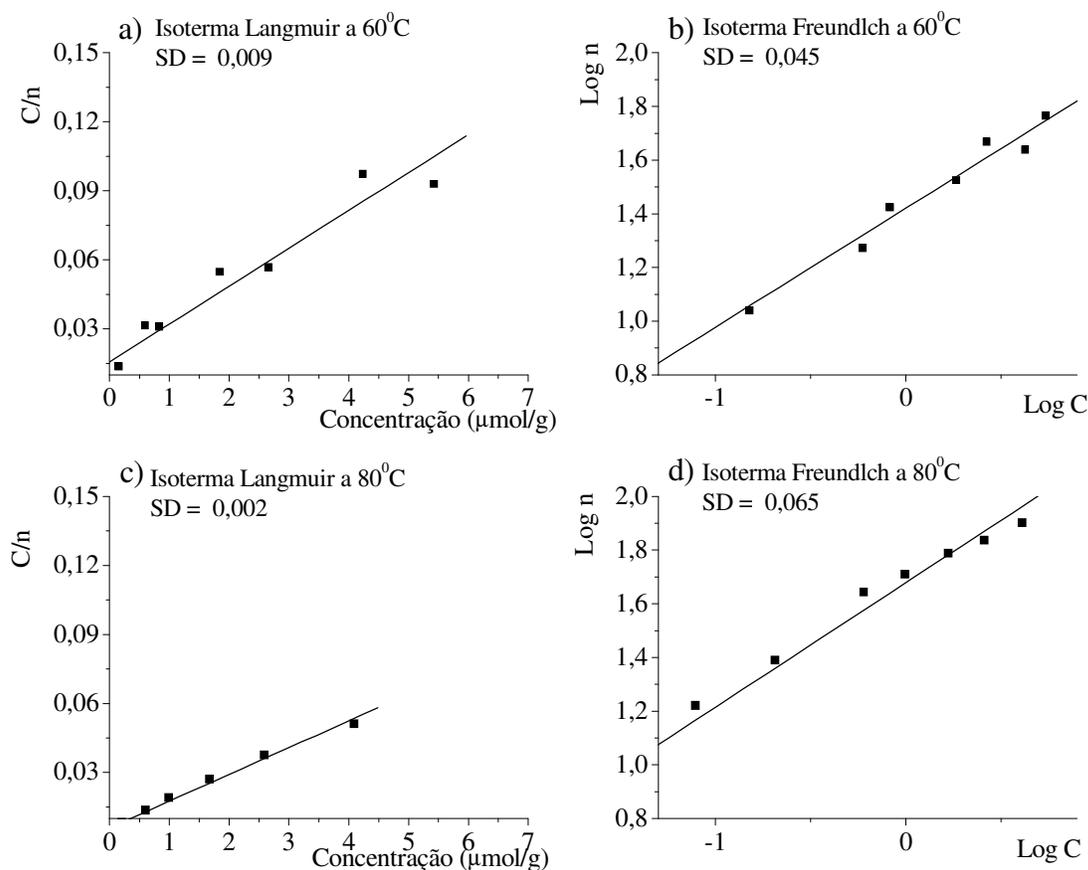


FIGURA 16 - Ajustes das isotermas da adsorção de gossipol sobre bauxita com as equações em seus formatos lineares: a) Com modelo de Langmuir conduzida a 60°C; b) Com modelo de Freundlich conduzida a 60°C; c) Com modelo de Langmuir conduzida a 80°C; d) Com modelo de Freundlich conduzida a 80°C.

Os dados gerados pelo programa foram interpretados sob alguns aspectos. As ferramentas estatísticas usadas foram: o cálculo dos valores dos Coeficientes de Determinação (R^2), o cálculo do qui-quadrado (χ^2) e o Teste F . O valor de R^2 quantifica o grau de dependência entre as variáveis com relação ao modelo matemático usado. O valor de χ^2 demonstra se existe significação estatística entre os pontos experimentais (INPUT) e os valores teóricos gerados pela regressão não linear (OUTPUT), de acordo com o modelo matemático usado e em um nível de probabilidade definido. Por fim, o teste F foi usado para verificar se existem diferenças significativas, em níveis de probabilidade determinados, entre os modelos matemáticos linearizados aplicados em um mesmo conjunto de pontos experimentais (GOMES, 1990).

O cálculo de R^2 para a argila no modelo de Freundlich gerou valor bem acima de 0,98 em sua forma original e linear. Aplicando o modelo de Langmuir nessa mesma isoterma, o valor de R^2 determinou-se em torno de 0,95 em sua forma original e 0,92 e sua forma linear.

Para o uso da ferramenta estatística Qui-quadrado foram comparados os valores de χ^2 obtidos pela regressão não-linear no programa Origin[®] àqueles da Tabela do Anexo 1 (Pontos críticos da distribuição χ^2), considerando oito graus de liberdade. Como podemos observar nas Tabelas 6 e 7, a regressão não-linear da argila usando a equação de Freundlich gerou valores de χ^2 localizados entre as colunas de 95% e 97,5% na Tabela do Anexo 1, podemos assim dizer que os pontos experimentais e os gerados pela regressão são próximos ao nível de probabilidade de 95%. Considerando os mesmos pontos e a regressão usando o modelo de Langmuir, os valores de χ^2 gerados localizaram-se entre as colunas de 25% e 50%, podemos assim dizer que são próximos ao nível de 25% de probabilidade.

No uso do Teste *F* foram comparados os valores do *F* calculados a partir das variâncias obtidas pela regressão linear no programa Origin[®] àqueles da Tabela constante no Anexo 2. Compararam-se os dois modelos linearizados usados em cada isoterma. No caso da isoterma da argila a 60°C existem diferenças significativas ao nível de 10% e na isoterma da argila à 80°C existem diferenças significativas ao nível de 2,5%. Estes dados estatísticos mostram que existem diferenças significativas no ajuste dos pontos experimentais pelos dois modelos propostos, sendo essa diferença mais acentuada para a isoterma a 80°C.

Podemos assim afirmar com bastante segurança que o modelo de Freundlich, levando em consideração o estudo estatístico apresentado, melhor representa a isoterma de adsorção de gossipol sobre argila ativada nas duas temperaturas testadas. Esse fato é corroborado pelo trabalho de Kamga *et al.* (2001), que determinou a isoterma de adsorção de gossipol sobre óxidos de silício (sílicas) como ajustável ao modelo de Freundlich.

Na Tabela 8, observamos que os resultados de R^2 interpretados independentemente para a isoterma da bauxita levada a 60°C não fundamentam afirmações conclusivas, provavelmente devido a imprecisões nesse ensaio de adsorção. Tal fato é corroborado pelo erro calculado para os valores de todas as constantes, notadamente maiores que os erros das constantes dos demais ensaios.

O ensaio de adsorção da bauxita levado a 80°C apresentou resultados bem mais precisos, como vemos na Tabela 9. Os valores de R^2 para os ajustes nos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich apresentaram-se bastante próximos entre si, em torno de 0,985. Contudo, na regressão com o modelo de Langmuir-Freundlich o valor de R^2 apresentou-se próximo da unidade.

Analisando os dados das Tabelas 8, observamos que a regressão não-linear da isoterma da bauxita a 60°C usando a equação de Freundlich e Langmuir-Freundlich gerou valores de χ^2 localizados entre as colunas de 5% e 2,5% na Tabela do Anexo 1. Podemos assim dizer que os pontos experimentais e os gerados pela regressão são iguais ao nível de

probabilidade de 2,5%. Considerando os mesmos pontos e a regressão usando o modelo de Langmuir, os valores de χ^2 gerados localizaram-se entre as colunas de 1% e 0,5%. Podemos assim dizer que são iguais ao nível de 0,5% de probabilidade. Como mencionamos antes, estes níveis tão baixos de proximidade entre os pontos experimentais e os gerados pela regressão se deve a imprecisões na determinação da isoterma.

Foram comparados os dados da Tabela 9 dos valores de χ^2 geradas na regressão não-linear dos pontos experimentais usando os modelos de Freundlich e Langmuir com a Tabela do Anexo 1. Observamos que estes pontos e os gerados pela regressão são próximos ao nível de probabilidade de 10% para o modelo de Freundlich e 25% para Langmuir. Notamos, todavia que o modelo de Langmuir-Freundlich se mostrou bastante adequado, mostrando-se proximidade significativa ao nível de 97,5% de probabilidade.

Considerando os resultados obtidos na bauxita na temperatura de adsorção de 80°C, mesmo com os valores de dos parâmetros estatísticos não corroborando, vamos considerar o modelo de Langmuir-Freundlich para a isoterma de adsorção do gossipol sobre bauxita à temperatura de 60°C.

O Teste F para a bauxita se mostrou sem importância para ambas as temperaturas, considerando que o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir-Freundlich e esse modelo não foi aplicado em sua forma linearizada.

Na Figura 17 são apresentadas as quatro isotermas ajustadas aos modelos matemáticos que melhor as representa, conforme considerações acima. O eixo das abscissas a concentração em $\mu\text{mol/g}$ de gossipol presente na fase líquida e as ordenadas a quantidade também em μmol de gossipol por grama de adsorvente, estabelecidas no estado de equilíbrio nas temperaturas específicas.

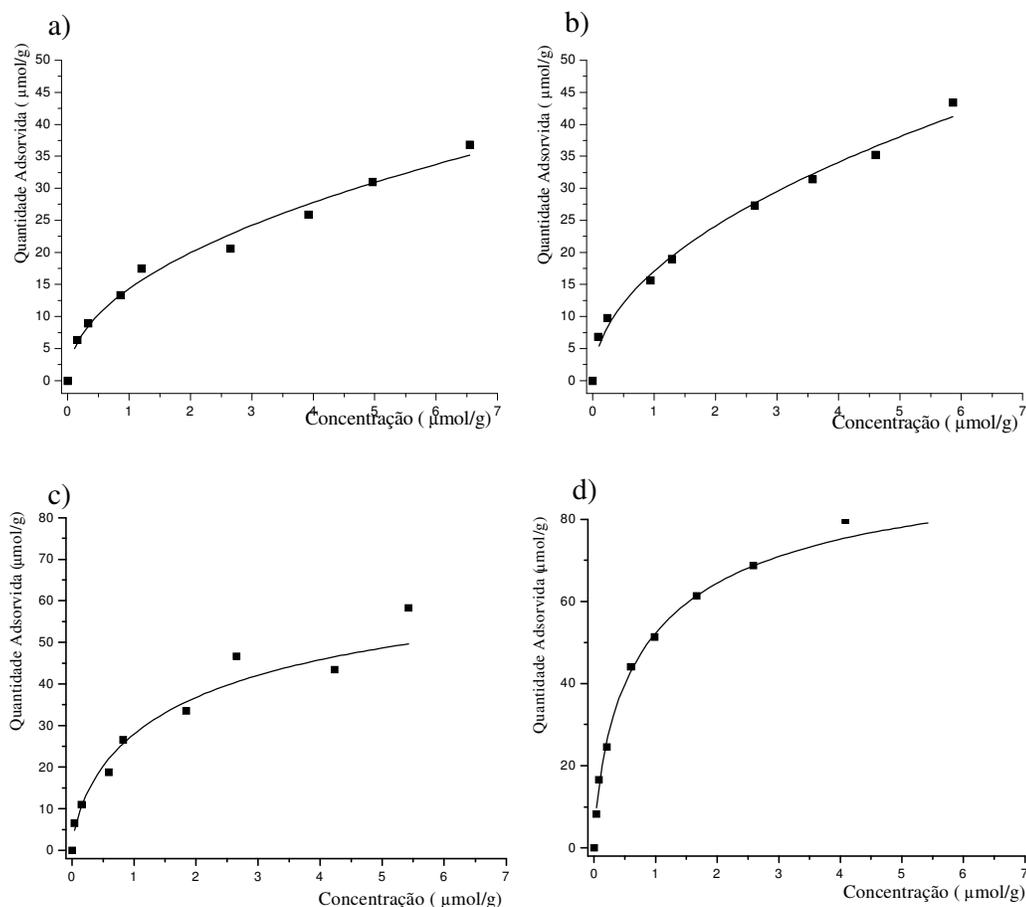


FIGURA 17 - Isothermas de adsorção de gossipol em óleo bruto de algodão com as curvas referentes aos modelos matemáticos que melhor se ajustaram. a) Sobre argila na temperatura de 60°C ajustada ao modelo de Freundlich. b) Sobre argila na temperatura de 80°C ajustada ao modelo de Freundlich. c) Sobre bauxita na temperatura de 60°C ajustada ao modelo de Langmuir-Freundlich. d) Sobre bauxita na temperatura de 80°C ajustada ao modelo de Langmuir-Freundlich.

Para garantir que o tempo de contato entre adsorvente e adsorbato atingiu o estado de equilíbrio nas condições do processo quatro pontos foram feitos em duplicada. Dois deles foram retirados com 24 horas de contato e dois com 72 horas de contato. Este procedimento foi realizado apenas com os ensaios a 60°C. Determinou-se que o estado de equilíbrio promoveu-se entre 24 e 48 horas para a argila e até 24 horas para a bauxita.

Observam-se diferenças entre os valores das constantes λ , α , n_m e K calculados diretamente pelo ajuste não-linear e pela regressão linear, provavelmente devido às diferenças entre métodos matemáticos. Será necessário um estudo mais detalhado das metodologias matemáticas do programa para determinar as causas precisas das diferenças.

O uso da regressão linear através da adequação de equações alométricas, hiperbólicas além de outras em modelos lineares é muito usado atualmente. Essa ferramenta é usada tanto para determinação do melhor modelo de isoterma quanto para encontrar os parâmetros. Contudo, pesquisa recentes mostraram as limitações a que estão sujeitas esse método, que sofre influencia do caminho da linearização e também da equação a ser linearizada. Em suma, os métodos de regressão não-lineares se mostraram a melhor forma de ajuste de pontos experimentais de uma isoterma (KUMAR, 2005).

Autores recentes afirmam que as transformações de equações de isotermas não lineares em formas lineares altera significativamente os coeficientes de erro, como o Coeficiente de Determinação e o qui-quadrado. Pode ainda alterar drasticamente a variância com relação à determinada pelo método da regressão não-linear (RATKOWSKY, 1990).

5.4 EFEITO DOS TRATAMENTOS SOBRE A COR

Faz-se conveniente reforçarmos um aspecto básico da pesquisa: os ensaios de adsorção foram conduzidos em meio complexo, contendo todos os componentes naturalmente presentes no óleo bruto de semente de algodão. Este fato afeta a capacidade de adsorção pela presença de coadsorventes e o comportamento da intensidade e tonalidade da cor do óleo com os tratamentos. Este último fato se dá pela interação do gossipol com fosfatídios, aminoácidos, ácidos graxos diinsaturados e complexação com metais, além de sua oxidação parcial (MARKMAN, 1968).

5.4.1 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA METODOLOGIA DA ANÁLISE DE COR.

Conforme anteriormente descrito, o método analítico AOCS Cc 13c-50 foi adaptado para determinação quantitativa da cor de óleo bruto de algodão. Tal adaptação foi necessária em decorrência de sua coloração fortemente escura e se fundamentou em diluições com clorofórmio P.A. com a finalidade de adequar a intensidade da cor às leituras do espectrofotômetro nos comprimentos de ondas indicados na metodologia. As diluições foram feitas em massa de óleo por volume de clorofórmio.

O estudo estatístico dos métodos analíticos e os procedimentos de validação têm adquirido grande repercussão devido às exigências de qualidade nos trabalhos de laboratório e pela publicação da NBR ISO/IEC 17025:2001. Segundo esta Norma, defini-se validação como a comprovação, através do fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos para uma aplicação pretendidos foram atendidos.

As características de desempenho do método, ou parâmetros de validação, devem incluir, quando aplicável: especificidade e seletividade, faixa de trabalho, faixa linear de trabalho e linearidade, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e tendência (bias), robustez, precisão (com intervalo de confiança) e incerteza de medição (INMETRO, 2003).

Os testes de especificidade e seletividade podem ser descartados considerando que a medida da cor não se refere a um analito específico, porém a influencia de múltiplos componentes que compõe a coloração do óleo. Os limites de detecção e quantificação não são aplicáveis considerando que as faixas de valores de cor estão bem acima dos limites de detecção do espectrofotômetro.

Exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro (INMETRO, 2003). Considerando que não existe valor de referência para este método específico, não foi possível a determinação da exatidão do método. Outrossim, para o trabalho de pesquisa foram considerados somente valores relativos. Os experimentos para robustez da metodologia não foi realizado considerando que existe somente uma variável: a diluição

Faixa de Trabalho e Linearidade

Para determinação da faixa de trabalho e verificação de resposta linear foram procedidas várias diluições com o clorofórmio e óleo refinado de algodão, realizando-se as leituras espectrofotométricas e a determinação da cor. A Figura 18 representa graficamente o comportamento da cor nas várias diluições, estando nas abscissas o volume em mililitros de clorofórmio por grama de óleo bruto e nas ordenadas a cor do óleo diluído.

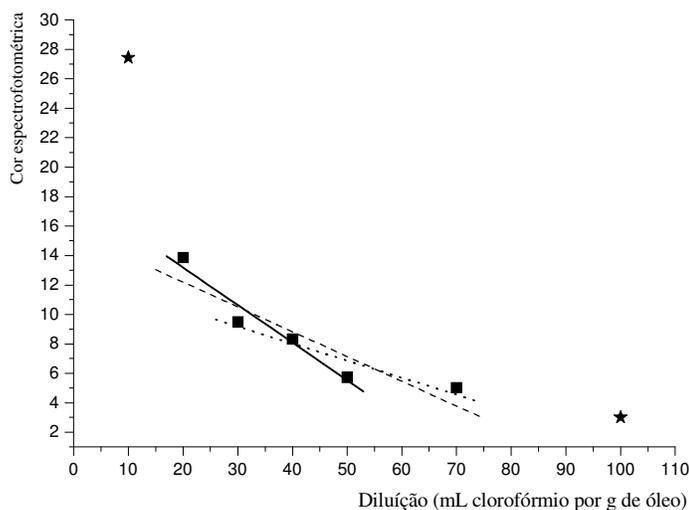


FIGURA 18 - Variação da cor do óleo com a diluição, com diversas curvas de ajuste linear.

A regressão linear mais adequada mostrou-se entre as diluições de 20 a 50, com Coeficiente de Correlação Linear (R) no valor de -0,9730. O valor de R para as diluições de 20 a 70 é -0,9199 e de 30 a 70 é -0,9339. Foi arbitrada a diluição média de 40 para proceder às demais análises considerando a faixa de cor do óleo bruto que será ensaiado no transcórre da pesquisa.

Sensibilidade

Conforme INMETRO (2003), a sensibilidade pode ser expressa pela inclinação da curva de regressão linear na determinação da linearidade da resposta do método. O coeficiente angular da regressão linear melhor adequada foi -0,2556, ou seja, aproximadamente 2,5 pontos de cor por cada 1/10 de diluição, dentro da faixa da regressão linear considerada.

Esse resultado demonstra que as diluições devem ser procedidas cuidadosamente de forma a minimizar os erros. Assim, as diluições foram feitas usando vidrarias de precisão (pipetas volumétricas) e realizadas imediatamente antes das leituras para evitar volatilização do clorofórmio.

Precisão e Intervalo de Confiança

Precisão é um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra ou amostras semelhantes. É geralmente expressa como desvio padrão (INMETRO, 2003).

Foram realizadas diversas determinações de cor, utilizando o método proposto, de amostras de óleo elaboradas pela mistura de várias frações de óleo bruto e óleo refinado. Tais misturas foram feitas com a finalidade de obtenção de diversos valores de cor. Na Figura 19 temos o gráfico que representa a regressão linear dos pontos experimentais obtidos. No eixo das abscissas temos o valor percentual de óleo bruto na mistura e no eixo das ordenadas o resultado da cor espectrofotométrica.

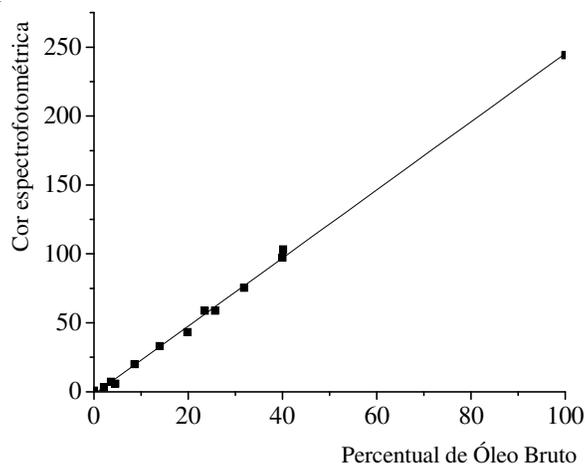


FIGURA 19 - Gráfico dos valores de cor espectrofotométrica com o percentual de óleo bruto em mistura com óleo refinado de algodão.

O ajuste por regressão linear gerou coeficiente angular no valor de $2,47 \pm 0,03$ e coeficiente linear de $-1,91 \pm 1,08$. O coeficiente de determinação foi 0,9983, indicando forte correção linear entre os pontos.

O programa Origin[®] calculou também o desvio padrão da regressão, do mesmo método com que foram obtidos estes valores da regressão das isotermas em sua forma linear (item 2.3.3.2). O programa usou a seguinte relação matemática:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (A + Bx_i)]^2}{N - 2}}$$

Onde “A” e “B” são respectivamente os coeficientes linear e angular gerados na regressão linear, y_i e x_i são os pontos experimentais e “N” o número de determinações. O desvio padrão calculado na regressão linear é 2,847 pontos de cor, valor considerado como o desvio padrão da metodologia.

Para o cálculo do erro padrão (U) levamos em conta o número de determinações e usamos a equação abaixo:

$$U = \frac{SD}{\sqrt{N}}$$

Como foram realizadas treze determinações, o valor de U foi determinado em 0,790. A determinação do intervalo de confiança foi realizada usando a tabela do Anexo 3 (Pontos críticos da distribuição t -student). O valor de t tabelado, com nível de significância de 5% e com doze graus de liberdade, é 2,179. Chegamos assim ao intervalo de confiança da determinação de cor espectrofotométrica, conforme abaixo:

$$Cor = C_i \pm t U \quad \therefore \quad Cor = C_i \pm 1,72$$

Onde C_i é a média do valor da cor determinada por esta metodologia.

5.4.2 COMPORTAMENTO DA COR NOS ENSAIOS DE CINÉTICA

As amostras geradas nos ensaios de cinética de adsorção em reator de bancada foram igualmente analisadas no que se refere a cor. A Figura 20 representa graficamente a variação da cor com o tempo juntamente com a variação do teor de gossipol. As condições de processo são as especificadas nos ensaios de cinética de adsorção.

Em ambos os ensaios observam-se uma redução da cor nos primeiros 12 minutos. Após este período, a cor no ensaio da argila não houve alterações. Ao contrário, observou-se intenso aumento da cor no ensaio com a bauxita, especialmente após uma hora de contato.

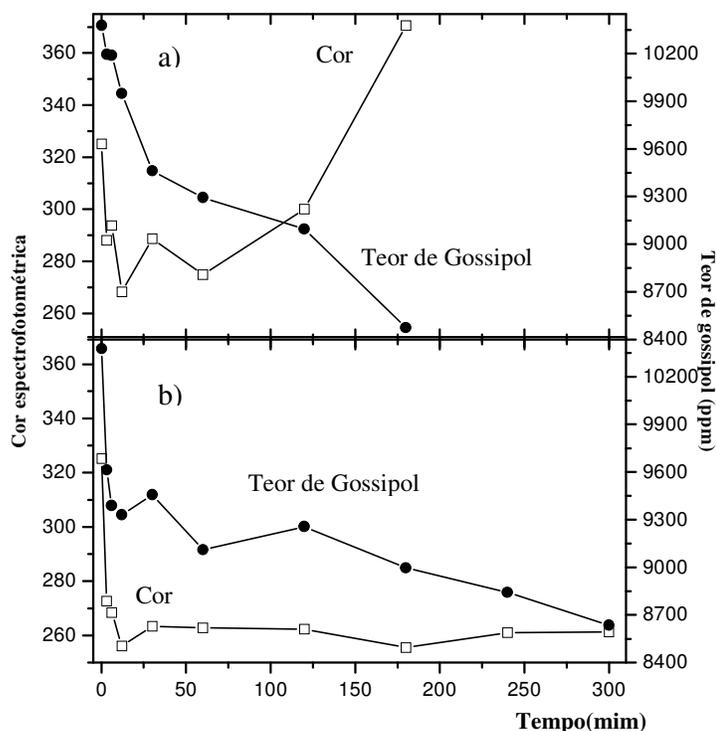


FIGURA 20 - Variação da cor espectrofotométrica e do teor de gossipol com o tempo em ensaio de adsorção em bancada, a) Ensaio com bauxita. b) Ensaio com argila.

Considerando a variação do teor de gossipol com o tempo, verificamos que este não possui necessariamente relação direta com os pontos de cor. Isso se deve a formação de derivados do gossipol oriundos de reações químicas ocasionadas durante o contato com o material adsorvente. Tal transformação química provavelmente se deu entre o gossipol e íons metálicos livres, como o férrico, presentes na bauxita.

Estes íons não estão presentes na argila, já que é formada de óxidos dentro de uma rede cristalina. Contudo, observamos que, aos 30 minutos aproximadamente, houve queda do teor de gossipol e constância da cor. Esse fato pode ter ocorrido devido a ação de outros pigmentos e/ou transformação química do gossipol em níveis mais baixos do que na bauxita.

5.4.3 COMPORTAMENTO DA COR NOS ENSAIOS DE ISOTERMAS

A Figura 21 representa graficamente as alterações da cor ocorridas nos ensaios para determinação das isotermas de adsorção do gossipol sobre os materiais adsorventes testados. No eixo das abscissas estão os valores da cor no final do ensaio, ou seja, a cor resultante do processo de adsorção em várias concentrações de gossipol. No eixo das ordenadas estão os valores de redução de pontos de cor por grama de óleo e por grama de material adsorvente.

Os gráficos propostos podem ser considerados como representações de isotermas indiretas. Os estados de equilíbrio em cada ponto são mensurados não pela concentração de um adsorbato específico, porém pelo efeito de um conjunto de substâncias que provocam a cor do óleo. Tal efeito não possui necessariamente relação linear com a concentração dos pigmentos; outrossim, devemos considerar alterações no gossipol e demais pigmentos durante o tempo de contato com os materiais adsorventes. Esses elementos geram gráficos distintos daqueles obtidos pela adsorção do gossipol.

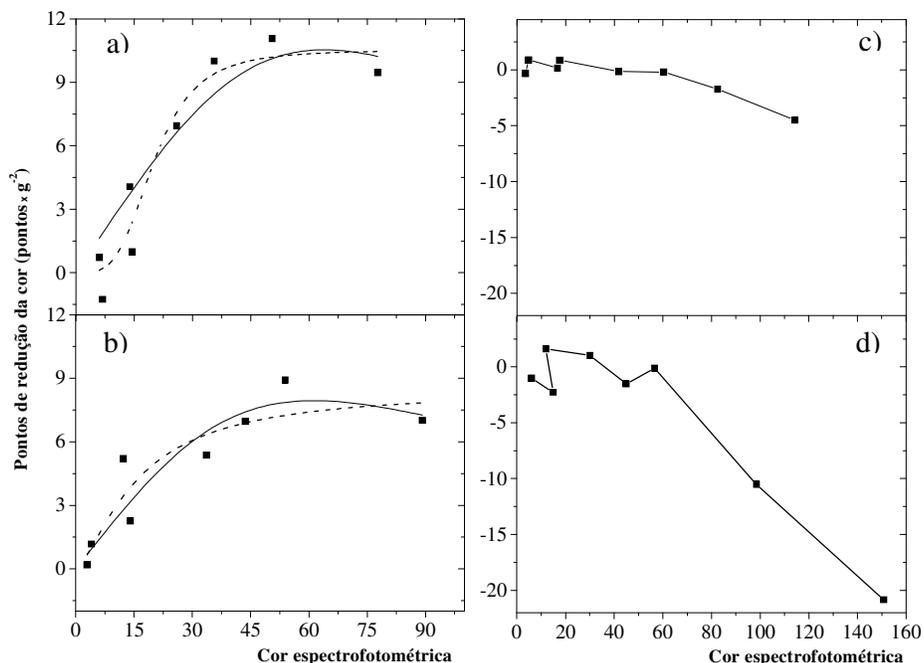


FIGURA 21 - Redução de pontos da cor espectrofotométrica por grama de óleo e por grama de material adsorvente. a) Sobre argila na temperatura de 60°C ajustada aos modelos: — Redlich-Peterson; ---- Langmuir- Freundlich. b) Sobre argila na temperatura de 80°C ajustada aos modelos: — Redlich-Peterson; ---- Langmuir- Freundlich. c) Sobre bauxita na temperatura de 60°C. d) Sobre bauxita na temperatura de 80°C.

É notório que nos pontos onde o eixo das ordenadas é negativo houve aumento da cor. Assim como nos ensaios de cinética, podemos observar nos gráficos “c” e “d” a influencia de um fator que afetou significativamente a cor das amostras, sugerindo a ocorrência de transformação do gossipol. Observa-se também que as transformações com a argila foram menos contundentes, demonstrando uma significativa diferença entre os dois materiais adsorventes testados. Em tese, podemos apontar como causa dessa diferença a presença de impurezas na composição da bauxita.

Nos ensaios com a argila, onde aparentemente não houve transformações químicas significativas, observou-se certa linearidade entre a redução do gossipol e a redução da cor. Contudo, nos ensaios com a bauxita observou-se aumento da cor apesar da redução do teor de Gossipol, indicando a existência de transformações químicas e sua interferência com a cor.

Pesquisa de Przybylski (2001) demonstra que a formação de complexo de gossipol com íon ferroso ou férrico provoca o aumento das leituras de absorvância nos comprimentos de ondas usadas na determinação da cor espectrofotométrica. Esse fato inevitavelmente provoca o aumento da cor do óleo ensaiado.

Na ficha técnica do produto bauxita termo ativada o fabricante informa que o conteúdo de óxido férrico está por volta de 3%. Isso pode indicar que o gossipol esteja formando complexo com o íon férrico ou com outros contaminantes da bauxita. Interessante lembrar que o ferro dos equipamentos em aço carbono de refino possui baixa solubilidade em óleo nas temperaturas usuais de processo, não havendo assim alterações perceptíveis de cor. Porém, em temperaturas por volta de 250°C no processo de desodorização, o equipamento e tubulações devem ser em aço inoxidável para evitar escurecimento do óleo.

Nos gráficos referentes aos ensaios de adsorção com a argila foi possível realizar ajuste com os modelos adaptados de Redlich-Peterson e de Langmuir-Freundlich. As equações matemáticas adaptadas são as seguintes:

$$\text{a) } n_R = \frac{A C_{or}}{1 + B C_{or}^g} \qquad \text{b) } n_R = \frac{K n_{R\infty} C_{or}}{1 + K C_{or}}$$

Equações adaptadas: a) Redlich-Peterson e b) Langmuir-Freundlich, onde: C_{or} são os pontos de cor (pc) após o período de contato com o material, n_R são os pontos de cor reduzidos por grama de óleo por grama de material adsorvente, dado em pc/g^{-2} , e “A”, “B”, “K” e “ $n_{R\infty}$ ” são constantes.

Nos gráficos referentes aos ensaios com a bauxita não foi possível realizar ajuste com os modelos matemáticos usuais. Entretanto observamos uma tendência importante relativa a variação da cor. No ensaio a 80°C o aumento da cor foi mais pronunciada do que nos ensaios a 60°C, sugerindo que a reação de transformação do gossipol seja catalizada pela temperatura, podendo indicar, além de formação de complexo com o íon férrico um processo de oxidação.

A Tabela 10 traz os dados das constantes e do coeficiente de determinação R^2 calculadas pelo ajuste não-linear dos mínimos quadrados.

TABELA 13 – Cálculo das constantes obtidas pelo ajuste das isotermas da cor espectrofotométrica com argila como material adsorvente considerando os modelos matemáticos de Langmuir-Freundlich e Redlich-Peterson.

à 60°C	Modelo Langmuir-Freundlich			
	n_{∞}	K	α	R^2
	10,5245±1,2346	0,00001±0,00006	-1,7213±1,5073	0,9319
	Modelo Redlich-Peterson			
	A	B	g	R^2
0,00002±0,00025	0,2724±0,0954	2,5312±3,1073	0,8549	
à 80°C	Modelo Langmuir-Freundlich			
	n_{∞}	K	α	R^2
	8,4793±2,5451	0,0177±0,0361	0,5431±0,9400	0,8467
	Modelo Redlich-Peterson			
	A	B	g	R^2
0,00007±0,0005	0,2318±0,0806	2,2684±1,5287	0,8570	

Analisando os valores do Coeficiente de Determinação R^2 , podemos afirmar que o modelo de Langmuir-Freundlich se ajusta melhor à isoterma da argila ativada à temperatura de 60°C. Entretanto, a temperatura de 80°C não houve diferença significativa entre os dois modelos. De forma geral, ambos os modelos se adaptam bem as isotermas.

6 CONCLUSÕES

Os ensaios de adsorção demonstraram que dentre os materiais adsorventes testados a bauxita termo ativada teve melhores resultados na adsorção do gossipol nas duas temperaturas utilizadas. Na condição de saturação do material adsorvente, condição esta determinada pelos ensaios de isotermas e pelos ajustes no modelo de Langmuir, a bauxita adsorveu 51% a mais de gossipol do que a argila ativada. Contudo, deve ser aprimorada no que concerne a sua granulometria e pureza.

A melhor isoterma de adsorção para ajuste dos pontos experimentais nos ensaios com a bauxita demonstrou-se como o modelo de Langmuir, compatível com adsorção em monocamada. Para as isotermas com a argila, o melhor modelo para ajuste dos pontos experimentais demonstrou-se como sendo o de Freundlich. Esse fato indica que o gossipol interage através de um sistema em multicamada.

O conteúdo de impurezas presente na bauxita pode ter ação oxidante sobre os pigmentos, interagindo com o gossipol e contribuindo assim para o aumento da cor nos ensaios de adsorção. Os ensaios de cinética e de isotermas indicam que a cor possui relação tanto com a concentração de gossipol quanto pela formação destes compostos derivados.

O aumento da temperatura influenciou para o aumento da capacidade de adsorção do gossipol sobre os materiais adsorventes. Contudo, sobre a ação de algum elemento químico que interaja com o gossipol promovendo oxidação ou outro tipo de reação química, a temperatura acelera o processo de transformação promovendo um aumento da cor. Podemos concluir assim que o uso de temperaturas acima de 60°C em óleo com Gossipol deve ser realizado na ausência do ar e outros contaminantes.

De forma geral, foi observado que a retirada do gossipol através de adsorção por si só não é suficiente para empreender um projeto de refino alternativo para o óleo bruto de algodão. As técnicas de adsorção provavelmente serão coadjuvantes em um processo de refino modificado desse produto.

A análise de cor proposta, fundamentando-se no método oficial da AOCS e tomando-se mão de diluições, se mostrou satisfatório para a pesquisa. O reator de bancada se mostrou eficiente para os testes, conseguindo reproduzir as condições que normalmente são usadas nas indústrias. O sistema de alinhamento entre o eixo do agitador e o corpo do reator pode ser melhorado para se tornar mais prático e eficiente.

Alguns direcionamentos para futuras pesquisas podem ser propostos.

- a) Estudar o comportamento do gossipol e demais pigmentos presentes no óleo de algodão proveniente do primeiro refino, ainda com altos níveis de cor. Pode-se conjecturar a eliminação da etapa de segundo refino do óleo de algodão, reduzindo os custos e eliminando um efluente tóxico que atualmente constitui um grave problema na indústria de refino de óleo de algodão.
- b) Comparar os estados de oxidação do óleo com a redução do gossipol e a variação da cor em ensaios de adsorção. Isso pode ser feito partindo-se de um óleo recém extraído e procedendo-se oxidação controlada. É contundente que a oxidação do gossipol afeta a cor do óleo bruto devido a sua alta reatividade.
- c) Estudar a desorção com o objetivo de se obter um extrato concentrado de gossipol para aplicação como praguicida natural ou outras das muitas aplicações dessa substância.
- d) A pesquisa de um processo de refino alternativo para a produção viável de biodiesel a partir de óleo bruto de algodão.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN SJ, *et al.* Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresour Technol**; v. 88, n. 2, p. 143–152, 2003.
- AOCS - AMERICAN OIL CHEMICAL SOCIETY. **Official Methods and Recommended Practices of AOCS**, 5ª Edition, 1997.
- BEISEL, C.L. Conformational Analysis Of Gossypol And Its Derivatives By Molecular Mechanics. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM** 52 730 (2005) 51–58
- BENBOUZA, H. Development of a Visual Method to Quantify the Gossypol Content in Cotton Seeds. **Crop Science**, v.42, p. 1937–1942, nov., 2002.
- BOVINI, M.G. et al. **Malvaceae A. Juss. no Parque Estadual do Rio Doce, Minas Gerais, Brasil**. 2001. 32p. Parte de Dissertação (Mestrado em Botânica). Universidade Federal de Viçosa.
- BOYD, R; MORRISON, R. 1983. **Química Orgânica**. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, Portugal. 8ª Edição.
- BRASIL. Resolução nº 482 de 23 de setembro de 1999, ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Dispõe sobre padrões de identidade e qualidade de óleos e gorduras comestíveis.
- BRUNAUER, S. P. H. EMMETT, E. TELLER, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, **Journal of. American Chemists Society**. 1938, v. 60, p 309.
- BRUNAUER, S; DEMING, L; DEMING, W; TELLER, E. **Journal of. American Chemists Society**. 1940. v. 62. p. 1723.
- CAVALCANTE JR, CÉLIO LOUREIRO. **Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial**. Tese submetida a Concurso Público para professor titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará. Brasil, Ceará, Fortaleza, 1998.
- CLAUDINO, ANDRÉIA. **Preparação de Carvão Ativado a Partir de Turfa e Sua Utilização na Remoção de Poluentes**. 2003. 101 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina
- CONAB. Série Histórica de Grãos - Safra 1976/77 a 2005/06. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/download/safra/AlgodaoSerieHist.xls>>. Acesso em 09/03/2006
- DASH, R. K. Physisorption Analysis of Porous Solids. Drexel Nanotechnology Institute. 2004. Disponível em <<http://nano.materials.drexel.edu>>. Acesso em 20 de junho de 2006.
- DODOU, KALLIOPI, et al. Synthesis of gossypol atropisomers and derivatives and evaluation of their anti-proliferative and anti-oxidant activity. **Bioorganic and Medicinal Chemistry**. 13 (2005) 4228–4237.

EMBRAPA I Algodão. **Cultura do Algodão Herbáceo na Agricultura Familiar**. URL: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/Algodao-AgriculturaFamiliar>>. Acesso em 05 de Setembro de 2005.

EMBRAPA II Algodão. **Melhoramento do Algodoeiro na Embrapa Algodão** Disponível em: <<http://www.cnpa.embrapa.br/algodao/melhora2001.html>>. Acesso em 29 de Agosto de 2005.

FALARAS P. *et al.* **Clay Miner.** v. 34, p. 221, 1999.

FERREIRA, ASSUÉRO et al. **BNB Conjuntura Econômica**. – nº. 5 (jul.-ago. 2005)- Boletim elaborado pelo Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste/Etene, do Banco do Nordeste do Brasil/BNB. Fortaleza, Ceará, 2005, 108 p.

GIRÃO, Raimundo. **História Econômica do Ceará**. 1ª ed. Fortaleza: Instituto do Ceará, 1947.

GOMES, Frederico Pimentel. **Curso de Estatística Experimental**. 13ª ed. Piracicaba – SP. Livraria Nobel S/A. 1990.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações Sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**. 35 p. Revisão: 01. Mar. 2003.

IUPAC - International Union of Pure And Applied Chemistry. **Adsorption And Related Phenomena: General Concepts And Terminology**. 2001. Disponível em: http://www.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node14.html. Acesso em 26 de julho de 2006.

KALLA, N. R., **IRCS J. Med. Sci.** v. 10, p. 766, 1982.

KAMGA, R; Kayem, G. J; Rouxhet, P. G. Adsorption of Gossypol from Cottonseed Oil on Oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 232, p. 198-206, 2000.

KAPOOR, A.; RITTER, J. A.; YANG, R. T. On the Dubinin-Radushkevich Equation for Adsorption in Microporous Solids in the Henry's Law Region. The Department of Chemical Engineering, State University of New York at Buffalo. Buffalo, New York. **Langmuir**, v. 5, p. 1118-1121, 1989.

KNAEBEL, Kent S. **Adsorbent Selection**. Em: Adsorption Research, Inc, 2002, Dublin, Ohio. Disponível em: <<http://www.adsorption.com/publications/AdsorbentSel1B.pdf>>. Acesso em 15 de Janeiro de 2006.

KUMAR, K.V.; SIVANESAN, S. Prediction of optimum sorption isotherm: Comparison of linear and non-linear method. **Journal of Hazardous Materials**, B126, p.198–201, 2005.

SALINAS, V. M. V. **Refinación Física del Aceite de Soya**. Apresentação. X Congreso Latinoamericano AOCS de los Aceites Y Grasas. Dezembro, 2003.

SEAGRI. **Rumo ao Desenvolvimento Rural do Ceará**. URL: <<http://www.seagri.ce.gov.br>>. Acesso em 10 de Junho de 2006.

MARKMAN, A. L.; RZHEKHIN. **Gossypol and its Derivatives**. Israel Program for Scientific Translation Ltd. Moscou, 1968

MORETTO, Eliane; FETT, Roseane. **Tecnologia de óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Varela Editora e Livraria Ltda., 1998.

NOBRE, Geraldo da Silva. **O Processo Histórico de Industrialização do Ceará**. 1ª ed. Fortaleza, SENAI/DR-CE. Coordenadoria de Divulgação, 1989.

NOMEIR, A.A., M.B. ABOU-DOUNIA. 1982. Gossypol: High-performance liquid chromatographic analysis and stability in various solvents. **Journal of American Oil Chemists Society**. v. 59, p. 546–549.

PENDLETON, PHIL. **Adsorption, Adsorption Processes, Adsorption Column Design and Analysis**. University of South Australia. 2002. Disponível em: www.tau.ac.il/~phchlab/experiments/adsorption. Acesso em 16 de julho de 2006.

PHARMACIA INSTITUTE OF CHINA MEDICINE ACADEMY. **Modernization Research of Chinese herbal medicine** (Beijing: The Press of Beijing Medicine University) pp 156–187, 1995.

PRZYBYLSKI, PIOTR. Spectroscopic and semiempirical study of Gossypol complexes with Fe^{+2} and Fe^{+3} cations. **Journal of Molecular Structure**. v 569, p.147-155, 2001.

PRZYBYLSKI, PIOTR. Spectroscopic study PM5 semiempirical calculations of tautomeric forms of gossypol Schiff base with n-butylamine in the solid state and in the solution **Journal of Molecular Structure**, v 646, p 161–168, 2003.

PRZYBYLSKI, PIOTR. Spectroscopic and semiempirical studies of new Schiff base of gossypol with allylamine in solution. **J of Molecular Structure**. v. 751, p. 151–155, 2005.

QUANTACHROME. Autosorb 1 – Surface Area, Pore Size and Chemisorption. **Quantachrome Instruments**. Usa. 2005.

SAMPAIO, DORIAN. **Anuário do Ceará – Anos 80**. 1ª ed. Fortaleza: Stylus Comunicações, 1990

SINGLETON, V.L. and KRATZER, F.H. **Plant Phenolics**. Em: *Toxicants Occurring Naturally in Foods*. National Academy of Sciences: Washington, DC 1973, pp. 309-345.

RATKOWSKY, D.A. Handbook of nonlinear regression models. New York: Marcel Dekker Inc; 1990.

YINGFAN CAI *et al.* Gossypol HPLC assay in the evaluation of gland genotypes of cotton. **J. Bioscience**, v. 29, n. 1, p. 101–105, março, 2004. Indian Academy of Sciences.

USDA - United States Department of Agriculture / Foreign Agricultural Service. **Market and Trade Data**. Disponível em: < <http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/2006/06-07/toc.htm>> Acesso em 26 de julho de 2006

WIKIPÉDIA. A Enciclopédia Livre. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki>. Acesso em 27 de junho de 2006.

YOUSEF, E. A. A., **Grasas e Aceites**. v. 49, p. 185, 1998.

ANEXO 1

Pontos críticos da distribuição χ^2

G.L	<i>P</i>												
	99,5%	99,0%	97,5%	95,0%	90,0%	75,0%	50,0%	25,0%	10,0%	5,0%	2,5%	1,0%	0,5%
1	0,00004	0,00016	0,00098	0,00393	0,0158	0,102	0,455	1,32	2,71	3,84	5,02	6,63	7,88
2	0,0100	0,0201	0,0506	0,103	0,211	0,575	1,39	2,77	4,61	5,99	7,38	9,21	10,6
3	0,0717	0,115	0,216	0,352	0,584	1,21	2,37	4,11	6,25	7,81	9,35	11,3	12,8
4	0,207	0,297	0,484	0,711	1,06	1,92	3,36	5,39	7,78	9,49	11,1	13,3	14,9
5	0,412	0,554	0,831	1,15	1,61	2,67	4,35	6,63	9,24	11,1	12,8	15,1	16,7
6	0,676	0,872	1,24	1,64	2,20	3,45	5,35	7,84	10,6	12,6	14,4	16,8	18,5
7	0,989	1,24	1,69	2,17	2,83	4,25	6,35	9,04	12	14,1	16,0	18,5	20,3
8	1,34	1,65	2,18	2,73	3,49	5,07	7,34	10,20	13,4	15,5	17,5	20,1	22,0
9	1,73	2,09	2,70	3,33	4,17	5,90	8,34	11,40	14,7	16,9	19,0	21,7	23,6
10	2,16	2,56	3,25	3,94	4,87	6,74	9,34	12,50	16	18,3	20,5	23,2	25,2
11	2,60	3,05	3,82	4,57	5,58	7,58	10,30	13,70	17,3	19,7	21,9	24,7	26,8
12	3,07	3,57	4,40	5,23	6,30	8,44	11,30	14,80	18,5	21,0	23,3	26,2	28,3
13	3,57	4,11	5,01	5,89	7,04	9,30	12,30	16,00	19,8	22,4	24,7	27,7	29,8
14	4,07	4,66	5,63	6,57	7,79	10,20	13,30	17,10	21,1	23,7	26,1	29,1	31,3
15	4,60	5,23	6,26	7,26	8,55	11,00	14,30	18,20	22,3	25,0	27,5	30,6	32,8
16	5,14	5,81	6,91	7,96	9,31	11,90	15,30	19,40	23,5	26,3	28,8	32,0	34,3
17	5,70	6,41	7,56	8,67	10,10	12,80	16,30	20,50	24,8	27,6	30,2	33,4	35,7
18	6,26	7,01	8,23	9,39	10,90	13,70	17,30	21,60	26	28,9	31,5	34,8	37,2
19	6,84	7,63	8,91	10,12	11,70	14,60	18,30	22,70	27,2	30,1	32,9	36,2	38,6
20	7,43	8,26	9,59	10,85	12,40	15,50	19,30	23,80	28,4	31,4	34,2	37,6	40,0

ANEXO 2

Tabela de distribuição do valor de F

G.L denomi- nador	P	Graus de liberdade do Numerador									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,100	39,86	49,50	53,59	55,83	57,24	58,20	58,91	59,44	59,86	60,19
	0,050	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88
	0,025	647,79	799,48	864,15	899,60	921,83	937,11	948,20	956,64	963,28	968,63
	0,010	4052,2	4999,3	5403,5	5624,3	5764,0	5859,0	5928,3	5981,0	6022,4	6055,9
	0,001	405312	499725	540257	562668	576496	586033	593185	597954	602245	605583
2	0,100	8,53	9,00	9,16	9,24	9,29	9,33	9,35	9,37	9,38	9,39
	0,050	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
	0,025	38,51	39,00	39,17	39,25	39,30	39,33	39,36	39,37	39,39	39,40
	0,010	98,50	99,00	99,16	99,25	99,30	99,33	99,36	99,38	99,39	99,40
	0,001	998,38	998,84	999,31	999,31	999,31	999,31	999,31	999,31	999,31	999,31
3	0,100	5,54	5,46	5,39	0,05	5,31	5,28	5,27	5,25	5,24	5,23
	0,050	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
	0,025	17,44	16,04	15,44	15,10	14,88	14,73	14,62	14,54	14,47	14,42
	0,010	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23
	0,001	167,06	148,49	141,10	137,08	134,58	132,83	131,61	130,62	129,86	129,22
4	0,100	4,54	4,32	4,19	4,11	4,05	4,01	3,98	3,95	3,94	3,92
	0,050	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
	0,025	12,22	10,65	9,98	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,90	8,84
	0,010	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55
	0,001	74,13	61,25	56,17	53,43	51,72	50,52	49,65	49,00	48,47	48,05
5	0,100	4,06	3,78	3,62	3,52	3,45	3,40	3,37	3,34	3,32	3,30
	0,050	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
	0,025	10,01	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,68	6,62
	0,010	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05
	0,001	47,18	37,12	33,20	31,08	29,75	28,83	28,17	27,65	27,24	26,91
6	0,100	3,78	3,46	3,29	3,18	3,11	3,05	3,01	2,98	2,96	2,94
	0,050	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
	0,025	8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,52	5,46
	0,010	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87
	0,001	35,51	27,00	23,71	21,92	20,80	20,03	19,46	19,03	18,69	18,41
7	0,100	3,59	3,26	3,07	2,96	2,88	2,83	2,78	2,75	2,72	2,70
	0,050	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
	0,025	8,07	6,54	5,89	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,82	4,76
	0,010	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62
	0,001	29,25	21,69	18,77	17,20	16,21	15,52	15,02	14,63	14,33	14,08
8	0,100	3,46	3,11	2,92	2,81	2,73	2,67	2,62	2,59	2,56	2,54
	0,050	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
	0,025	7,57	6,06	5,42	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,36	4,30
	0,010	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81
	0,001	25,41	18,49	15,83	14,39	13,48	12,86	12,40	12,05	11,77	11,54
9	0,100	3,36	3,01	2,81	2,69	2,61	2,55	2,51	2,47	2,44	2,42
	0,050	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
	0,025	7,21	5,71	5,08	4,72	4,48	4,32	4,20	4,10	4,03	3,96
	0,010	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26
	0,001	22,86	16,39	13,90	12,56	11,71	11,13	10,70	10,37	10,11	9,89
10	0,100	3,29	2,92	2,73	2,61	2,52	2,46	2,41	2,38	2,35	2,32
	0,050	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
	0,025	6,94	5,46	4,83	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,78	3,72
	0,010	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85

ANEXO 3

Pontos críticos da distribuição *t-student*

G.l.	<i>P</i>			
	10%	5%	1%	0,1%
1	6,314	12,706	63,656	636,578
2	2,920	4,303	9,925	31,600
3	2,353	3,182	5,841	12,924
4	2,132	2,776	4,604	8,610
5	2,015	2,571	4,032	6,869
6	1,943	2,447	3,707	5,959
7	1,895	2,365	3,499	5,408
8	1,860	2,306	3,355	5,041
9	1,833	2,262	3,250	4,781
10	1,812	2,228	3,169	4,587
11	1,796	2,201	3,106	4,437
12	1,782	2,179	3,055	4,318
13	1,771	2,160	3,012	4,221
14	1,761	2,145	2,977	4,140
15	1,753	2,131	2,947	4,073
16	1,746	2,120	2,921	4,015
17	1,740	2,110	2,898	3,965
18	1,734	2,101	2,878	3,922
19	1,729	2,093	2,861	3,883
20	1,725	2,086	2,845	3,850