

**PREDIÇÃO NÃO DESTRUTIVA DE PROPRIEDADES FÍSICAS E
QUÍMICA EM FIBRAS DE ALGODÃO NATURALMENTE COLORIDO**

DEMETRIUS JOSÉ DA SILVA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA

CAMPINA GRANDE – PB

FEVEREIRO DE 2014

PREDIÇÃO NÃO DESTRUTIVA DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICA EM FIBRAS DE ALGODÃO NATURALMENTE COLORIDO

DEMETRIUS JOSÉ DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias / Área de Concentração: Agricultura familiar e sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros

**CAMPINA GRANDE
FEVEREIRO DE 2014**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na sua forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação

S586p Silva, Demetrius José da
Predição não destrutiva de propriedades físicas e química
em fibras de algodão naturalmente colorido [manuscrito] : / Demetrius
José da Silva – 2014.
39 p. : il.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) – Universidade
Estadual da Paraíba, Centro de Ciências Humanas e Agrárias, 2014.

“Orientador: Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros, Embrapa
Algodão”.

1. Espectroscopia VIS-NIR. 2. HVI. 3. Análise multivariada.
4. *Gossypium hirsutum*. I. Título.

21. ed. CDD 633.51

PREDIÇÃO NÃO DESTRUTIVA DE PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICA EM FIBRAS DE ALGODÃO NATURALMENTE COLORIDO

DEMETRIUS JOSÉ DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias da Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Agrárias/ Área de Concentração: Agricultura familiar e sustentabilidade.

Aprovado em 24 de Fevereiro de 2014

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Márcio José Coelho de Pontes (D. Sc., Química Analítica) – UFPB



Prof.ª Dr.ª. Liziane Maria de Lima (D. Sc., Biotecnologia) – Embrapa Algodão



Prof. Dr. Everaldo Paulo de Medeiros (D. Sc., Química Analítica) – Embrapa Algodão (Orientador)

*A todas as pessoas que amo e que sempre estão (e estarão)
presentes na minha vida, dando apoio e incentivo;
e àqueles que acreditaram no meu potencial
e na minha capacidade,
Dedico*

*A Deus, pois sem Ele nada seria possível,
e a meus pais, pelos valores e ensinamentos transmitidos,
e pelo amor incondicional e mútuo,
Ofereço.*

“Living is easy with eyes closed.”

— John Lennon

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sem ele nada seria possível, e a meus pais, Roberto da Silva e Maria Lúcia dos Santos, pelo suporte, apoio incondicional e amor incomensurável.

Aos meus irmãos, Sheila, Roberto, Aurélia e Thiago, pelo apoio moral, união e pela certeza de que sempre poderei contar com todos, não importando o quão complicada seja a ocasião. E às minhas sobrinhas, Beatriz, Heloisa, Roberta, Bruna e Isadora, por representarem a perspectiva de dias ainda melhores e tornarem a vida dessa maravilhosa família ainda mais alegre.

Ao meu amor, Sâmmua Ribeiro, por tornar minha vida mais feliz e sensata, e por compartilhar, ao longo dessa ainda curta mas prazerosa caminhada, cada momento de alegria, felicidade e angústia com muita compreensão, carinho e paciência.

Aos meus amigos (a família que eu escolhi): Rodolpho Nascimento e Flávia Sousa, Regilane Pontes, André Dantas, Adriano Dantas, Júlio César Guimarães, Thiago Sobreira, Uilma Diniz, Ricardo Cesar (Zezé), Alanna Araújo, Flávio Pereira, Dácio Almeida, Remy Farias, Nicholas Queiroz, Felipe Leal, Itacy Montenegro, Tiago Azeredo, Diego Batista, Herbert Moraes e Vítor Jerônimo (*in memoriam*) que, apesar da distância, sempre se mantêm presentes, mantendo viva a chama da amizade que nunca de extinguirá.

Aos meus grandes amigos que, juntamente comigo, foram a banda BlackMail: Ivan Uchôa, André Cabral, Adriano Cabral e Romero Medeiros, pelos ensaios e apresentações públicas sempre muito divertidas e que tornam nossa amizade cada vez mais fortalecida e duradoura.

Ao orientador, Dr. Everaldo Paulo de Medeiros, e à coorientadora Dra. Riselane de Lucena Alcântara Bruno, pelos inúmeros ensinamentos transmitidos, pela oportunidade a mim concedida e pela confiança em mim depositada.

Aos membros do Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ): Edijane Valéria, Joabson Borges, João Paulo Saraiva, Adenilton Camilo, Iranilma Maciel, Clébia França, Lígia Sampaio, Akleino Silva, Emanice Martins, Priscilla Dantas e Thércio Rodrigues por todo o apoio ao trabalho de pesquisa desenvolvido e à convivência sempre harmoniosa e enriquecedora. A todo o quadro de funcionários e estagiários da Embrapa Algodão, que sempre se mostraram dispostos a ajudar na realização do presente trabalho, principalmente Joênio e Maiza (Laboratório de Fibras), que sempre disponibilizaram todo o tipo de informação requerida para o desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus colegas de mestrado: Allisson Rafael, Angélica Avelino, Alexandre Souza, Kátia Dutra, Ewerton Bronzeado, Victor Hugo Assis, Yuri Lacerda, Talyta Gonçalves, Vandeir Gouveia, Géssica Laize, Sérgio Fideles, pelo companheirismo e auxílio mútuo.

Aos membros da banca examinadora composta pelo Dr. Márcio Coelho e Dra. Liziane de Lima, pelas excelentes contribuições para a melhoria do presente trabalho. Ao Prof. Pedro Dantas Fernandes, pelos ensinamentos apreendidos, os quais seguirei ao longo de toda a minha vida.

À Embrapa pelo oferecimento da excelente infraestrutura de pesquisa, ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias pela oportunidade de realizar o sonho da obtenção do título de Mestre, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos.....	2
1.1.1. Objetivo geral	2
1.1.2. Objetivos específicos.....	3
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Algodão colorido	4
2.2. Técnicas para análises de algodão	5
2.3. Espectroscopia	10
2.4. Espectro na região do visível.....	10
2.5. Tecnologia NIR	11
2.6. Quimiometria.....	13
2.7. Pré-processamento.....	13
2.8. Reconhecimento de padrão.....	14
2.9. Análise de componentes principais (PCA).....	15
2.10. Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)	15
3. MATERIAL E MÉTODOS	17
3.1. Cultivares e preparo das amostras	17
3.2. Obtenção dos dados no HVI.....	18

3.3. Obtenção do teor de cera	19
3.4. Obtenção dos espectros no NIR.....	21
3.4. Análise dos dados	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1. Resultados de referência.....	23
4.2. Análise espectral e calibração multivariada	27
5. CONCLUSÕES	33
6. REFERÊNCIAS.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: faixas espectrais do visível específicas e suas correspondentes frações de absorbância e transmitância.	11
Tabela 2: médias do Teste de Tukey ($p \leq 0,01$) para as variáveis de referência das cultivares de algodão estudadas.	23
Tabela 3: resumo dos métodos utilizados nos modelos de calibração empregando NIR e PLS com relação às variáveis para propriedades físicas (FIB, UHM, UNF, SFI, STR, ELG, MIC, MAT, CSP) e teor de cera (WAX) de fibras de algodão.	30

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: fibras maduras (A) e imaturas (B) em microscopia eletrônica, <i>nep</i> visto a olho nu (C) e <i>nep</i> em microscopia eletrônica (D) (GORDON e HSIEH, 2007).	7
Figura 2: fibras bruta (A) e mercerizada (B) rompidas no processo de fiação em microscopia eletrônica (HEARLE et al., 1998).	8
Figura 3: padrão universal de graus de folha em fibra de algodão (USDA, 2007).	9
Figura 4: amostras de plumas das cultivares de algodão utilizadas no estudo.	18
Figura 5: sistema HVI (<i>High Volume Instruments</i>) modelo HVI 1000 (USTER [®] , 2010).	19
Figura 6: processo de extração com álcool em extratores de Randall (A) e funis utilizados para a separação da solução de cera (B).	20
Figura 7: amostras de cera extraída de fibras das cultivares BRS 8H (A), BRS Rubi (B) e BRS Verde (C) em balão de Randall escolhidas aleatoriamente.	24
Figura 8: escores (A) de PC-2 x PC-1 obtidos das amostras de seis cultivares de algodão (○ BRS 8H; △ BRS Aroeira; ● BRS Topázio; ▼ BRS Verde; ▲ BRS Safira; ■ BRS Rubi); e pesos (B) das variáveis determinadas no HVI.	26
Figura 9: espectros brutos (A) e pré processados com algoritmo de Savitzky-Golay (B), MSC (C) e SNV (D).	28
Figura 10: valores preditos vs. valores medidos para: rendimento de fibra (FIB) (A), comprimento médio (UHM) (B), uniformidade (UNF) (C), índice de fibras curtas (SFI) (D), resistência (STR) (E), alongamento à ruptura (ELG) (F), índice de micronaire (MIC) (G), maturidade (MAT) (H), índice de fiabilidade (CSP) (I) e teor de cera (WAX) (J).	31

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CSP – Índice de Fiabilidade

CV_{médio} – Coeficiente de Variação Médio

DP – Desvio Padrão

ELG – Alongamento à Ruptura

FIB – Rendimento de Fibra

HCA – Análise Hierárquica de Agrupamentos

HVI – *High Volume Instruments*

L – Variáveis Latentes

LDA – Análise Discriminante Linear

MAT – Maturidade

MIC – Micronaire

MSC – Correção Multiplicativa de Sinal

NIR – Infravermelho Próximo

PC's – Componentes Principais

PCA – Análise de Componentes Principais

PLS – Mínimos Quadrados Parciais

r – Coeficiente de correlação

R² – Coeficiente de determinação

RMSECV – Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada

SFI – Índice de Fibras Curtas

S-G – Algoritmo de Savitzky-Golay

SIMCA – Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classe

SNV – Transformação Padrão Normal de Variação

STR – Resistência

UHM – Comprimento Médio

UNF – Uniformidade

USDA – Departamento de Agricultura dos Estados

UV – Ultravioleta

VIS – Visível

V_{MÁX} – Valor Máximo

V_{MIN} – Valor Mínimo

WAX – Teor de Cera

RESUMO

SILVA, Demetrius José da. Msc; Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão; Fevereiro 2014; **Predição não destrutiva de propriedades físicas e química em fibras de algodão naturalmente colorido**; Orientador: Everaldo Paulo de Medeiros.

As análises das propriedades físicas das fibras de algodão são feitas em sistema HVI, que se caracteriza pelo alto custo de aquisição e manutenção, realiza análises invasivas e não pode ser usado para avaliação de características químicas das amostras. Já os métodos clássicos para análise de fibras de algodão são destrutivos, demorados, laboriosos e exigem grandes quantidades de reagentes. A espectroscopia VIS-NIR surge como uma boa alternativa para a análise de fibras de algodão branco e naturalmente colorido, pois se trata de um método que mantém a integridade da amostra, permite várias determinações simultaneamente e tem um custo de aquisição relativamente baixo se comparado ao HVI. Pelo exposto, objetivou-se obter modelos de calibração para a predição de atributos da fibra de algodão naturalmente colorido utilizando espectroscopia na região do visível (VIS) e infravermelho próximo (NIR), aliadas a técnicas de análise multivariada. Um conjunto de 72 amostras independentes de seis cultivares de algodão foi utilizado, sendo 24 delas de duas cultivares de fibra branca (BRS 8H e BRS Aroeira) e 48 amostras de quatro cultivares de fibra naturalmente colorida (BRS Topázio, BRS Verde, BRS Safira e BRS Rubi). As amostras foram analisadas para as propriedades de rendimento de fibra (FIB), comprimento médio (UHM), uniformidade (UNF), índice de fibras curtas (SFI), resistência (STR), alongamento à ruptura (ELG), micronaire (MIC), maturidade (MAT), índice de fiabilidade (CSP) e teor de cera (WAX). Os resultados de referência foram submetidos ao Teste de Tukey e análise de componentes principais (PCA). Os espectros de reflectância foram obtidos na faixa espectral de 400 a 2500 nm, os quais foram pré-processados (Savitzky-Golay, MSC e SNV) antes da calibração pelo método de regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Constatou-se significância entre as variáveis SFI, ELG e WAX, as

duas primeiras para as cultivares de fibra naturalmente coloridas, com exceção da BRS Topázio, e a última para a cultivar BRS Verde. As medidas de STR, UHM e CSP destacam-se para as cultivares de fibra branca e possuem relação negativa entre as variáveis MIC, MAT e FIB. No conjunto de amostras avaliadas, as medidas de SFI, ELG e WAX tendem a fornecer correlação inversa com as demais variáveis analisadas. Os resultados dessas medidas em sistema HVI, tanto em fibra branca e naturalmente colorida, são dependentes da composição da fibra para os teores de cera. Os modelos de calibração por PLS, em espectros pré-processados, para as principais propriedades que expressam a qualidade de fibras de algodão foram compatíveis com os resultados obtidos em sistema HVI. A aplicação da espectroscopia VIS-NIR e calibração por PLS são estratégias que fornecem resultados satisfatórios para análise de fibra de algodão com rapidez, precisão e confiabilidade.

Palavras-chave: espectroscopia VIS-NIR, HVI, análise multivariada, *Gossypium hirsutum*.

ABSTRACT

SILVA, Demetrius José da. Msc; Universidade Estadual da Paraíba / Embrapa Algodão; Fevereiro 2014; **Non destructive prediction of physical and chemical proprieties in naturally colored cotton fiber**; Advisor: Everaldo Paulo de Medeiros.

The analyzes of the physical properties of cotton fibers are made in HVI, which is characterized by the high cost of acquisition and maintenance, performs invasive analysis and can't be used to evaluate chemical characteristics of the samples. The classical methods for analysis of cotton fibers are destructive, time consuming, laborious and require large amounts of reagents. The VIS and NIR spectroscopy appears as a good alternative for the analysis of white and naturally colored cotton fiber because this method maintains the integrity of the sample, can perform multiple measurements simultaneously and has a relatively low cost of acquisition if compared to HVI. This work aims to obtain calibration models for the prediction of physical properties of naturally colored cotton fiber using spectroscopy in the visible (VIS) and near-infrared (NIR) spectra, combined with multivariate analysis. A set of 72 independent fiber samples of six cotton cultivars were used, 24 of them of two with white fiber cultivars (BRS Aroeira and BRS 8H) and four with naturally colored fiber (BRS Topázio, BRS Verde, BRS Safira, and BRS Rubi) were analyzed. The samples were analyzed for fiber yield (FIB), upper half mean length (UHM), uniformity index (UNF), short fiber index (SFI), strength (STR), elongation (ELG), micronaire (MIC), maturity (MAT), count strength product (CSP) and wax content (WAX). A Tukey's test and principal component analysis (PCA) were performed in the reference results. The reflectance spectra were preprocessed (Savitzky-Golay, MSC and SNV) before a partial least squares regression (PLS) calibration method and then obtained within a spectral range of 400-2500 nm. The Tukey's test and PCA results were statistically significant for SFI, ELG and WAX (this last one is more specifically for BRS Verde) parameters to all analyzed cultivars but BRS Topázio. The STR, UHM and CSP measurements stand out for the white fiber cultivars and have a

negative relationship as compared to the MIC, MAT and FIB variables. In the set of evaluated samples, the SFI, ELG and WAX measurements tend to provide an inverse correlation with the other variables analyzed. The results of these measurements using HVI system, for white and naturally colored fiber, are dependent of the composition and the wax content of the the fiber. The PLS calibration models with pre-processed spectra used for analysis of the principal properties which express cotton fiber quality were consistent with results obtained in the HVI system. The application of VIS-NIR spectroscopy and PLS calibration are strategies that provide satisfactory results for the analysis of cotton fiber with speed, accuracy and reliability.

Keywords: VIS-NIR Spectroscopy, HVI, multivariate analysis, *Gossypium hirsutum*.

1. INTRODUÇÃO

O algodão (*Gossypium hirsutum* L. raça *latifolium* Hutch.) é uma das dez principais espécies mais cultivadas no mundo, em que mais de 150 países produzem ou consomem cerca de 120 milhões de toneladas por ano de algodão em pluma (BELTRÃO e AZEVEDO, 2008). Essa *commodity* é uma das mais importantes do mercado internacional, conseqüentemente a demanda por um melhor controle de qualidade da fibra de forma rápida e confiável é crescente (LIU et al., 2010) e vem sendo alvo de estudos nas últimas décadas, pois alguns dos métodos existentes exigem equipamentos caros, longos períodos de tempo na preparação das amostras e medições muito complexas (RODGERS et al., 2013).

Antes da década de 1960, a classificação da fibra de algodão era subjetiva e às vezes tendenciosa, pois se baseava na observação humana aliada apenas a microscópios e escalas. Ao longo dos anos, o USDA (United States Department of Agriculture) e outras organizações estabeleceram padrões para a classificação da fibra de algodão e várias técnicas (ópticas, físicas e químicas) foram desenvolvidas e empregadas na determinação desses padrões (LIU et al., 2010). O HVI (High Volume Instruments) surgiu entre as décadas de 1960 e 1970 e foi introduzido pelo USDA para determinação da cor e de algumas propriedades físicas da fibra de algodão, tais como reflectância, resistência, comprimento, micronaire e uniformidade. Já o teor de cera em fibras de algodão é usualmente determinado apenas por meio de técnicas analíticas em laboratório que envolvem o uso de solventes como álcool e clorofórmio, além de ser demorada e susceptível a erros experimentais (CONRAD, 1944; GORDON e HSIEH, 2007).

Existe uma grande demanda por técnicas alternativas de análise da qualidade da fibra de algodão que sejam rápidas, confiáveis, menos onerosas e tão eficazes quanto o sistema HVI. Diante disso, espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) aliada a técnicas de análise multivariada é uma das tecnologias com potencial de aplicação em alternativa ao sistema HVI para se estimar a qualidade da fibra de algodão (CLEVE et al., 2000; SUI et al., 2008).

A tecnologia NIR tem sido amplamente utilizada para as mais variadas finalidades, que vão desde classificação e controle de qualidade de produtos amplamente comercializados (MOREIRA et al., 2009; VERAS et al., 2010; BALABIN e SAFIEVA, 2011; ZAMORA et al., 2012), até estudos mais específicos, como discriminação botânica de espécies (DALE et al., 2013), análises farmacêuticas (JAMRÓGIEWICZ, 2012) e predição da quantidade de proteínas e óleo em sementes de algodão (HUANG et al., 2013). No que concerne à fibra de algodão, a técnica do NIR pode ser empregada para medições tanto da fibra bruta descaroçada quanto em tecidos de algodão (RODGERS e BECK, 2009; RODGERS et al., 2010a), pois possui um número considerável de vantagens, tais como: rapidez nas medições; fácil operação, requer pouco treinamento; mínimo preparo prévio das amostras; técnica não destrutiva; múltiplas análises simultâneas, precisão e exatidão (BRUSHWOOD e HAN, 2000; RODGERS et al., 2010b).

Dentre as técnicas de análise multivariada utilizadas na espectroscopia NIR, a regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) para análises químicas de materiais orgânicos é considerada a principal delas, tendo larga aplicabilidade, pois oferece a robustez necessária para obtenção do modelo de calibração adequado para a propriedade de interesse (BRERETON, 2000; KELLEY et al., 2004).

A motivação para esse estudo decorre do alto custo do HVI e de suas limitações para estimar propriedades químicas em fibras algodão, necessidade de pessoal qualificado e redução do número de variáveis para expressar a qualidade de fibra, assim como a pouca disponibilidade de técnicas que possam ser utilizadas em órgãos oficiais de fiscalização, aplicando a tecnologia NIR para análises rápidas e expeditas visando a identificação de material de qualidade inferior ou adulterado (JIA e DING, 2005; LIU e FOULK, 2013).

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

Neste trabalho objetivou-se estudar a espectroscopia na região do visível (VIS) e infravermelho próximo (NIR) associada a técnicas quimiométricas (PLS) para obtenção de modelos de calibração não destrutivos para predição de propriedades de fibras de algodão.

1.1.2. Objetivos específicos

- Comparar resultados do teste de Tukey com análise exploratória para relacionar as amostras com as variáveis analisadas (rendimento de fibra, comprimento médio, uniformidade, índice de fibras curtas, resistência, alongamento à ruptura, micronaire, maturidade, índice de fiabilidade e teor de cera);
- Determinar a(s) estratégia(s) de pré-processamentos mais eficazes na suavização dos espectros de reflectância para fibras de algodão branco e naturalmente colorido;
- Obter modelos de calibração eficazes para a predição da qualidade de fibras em cultivares de algodão de pluma colorida e branca em substituição à técnica do HVI;
- Utilizar a espectroscopia NIR e técnicas quimiométricas na predição do teor de cera contido em algodão de fibras brancas e naturalmente coloridas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Algodão colorido

De acordo com pesquisas arqueológicas, o algodão é explorado pelo homem desde a antiguidade, sendo que os primeiros registros históricos do uso do algodão branco foram obtidos no Paquistão e datados de 2700 a.C., enquanto que os vestígios mais antigos do uso do algodão colorido pelo homem foram observados no Peru, datando de 2500 a.C., evidenciando que os dois grupos começaram a ser utilizados pelo homem com uma diferença de 200 anos (GULATI e TURNER, 1928).

No Brasil, alguns tipos de algodão colorido, principalmente os de fibra marrom, eram utilizados como plantas ornamentais e não tinham importância econômica por possuir fibra pouco fiável, sendo utilizados apenas para confecção de artesanatos. Na década de 80, pesquisadores coletaram sementes de algodoeiros de plantios antigos em outros locais do Nordeste brasileiro, complementando o banco de germoplasma já existente. O material selecionado proveniente de plantas com pluma marrom deu origem a primeira cultivar de algodão colorido de cor semelhante às descendentes selecionadas, sendo chamada de BRS 200 (CARVALHO, 2005).

O núcleo da Embrapa Algodão responsável pelo melhoramento genético vem trabalhando no sentido de aprimorar as características economicamente importantes do material existente no seu banco de germoplasma, tendo como meta elevar a resistência, uniformidade, estabilidade e evitar perda de coloração das fibras, especificamente nas fibras de coloração creme e marrom, além de aumentar sua produtividade, desempenho em testes de avaliação agrícola, procurando atingir a aprovação nos testes industriais. A pesquisa voltada para o melhoramento do algodão colorido foi ampliada para incluir o cruzamento dos algodões de cor

creme, marrom e verde, visando à obtenção de novas cores (CAVALCANTI FILHO e MOUTINHO, 2007).

A cotonicultura é de notória importância econômica e social, sobretudo em regiões semiáridas devido à sua resistência ao déficit hídrico, constituir uma boa fonte de emprego e renda, é uma eficiente ferramenta na fixação de parte da população no meio rural, não só na região em questão, mas também em regiões que possuem melhores condições de cultivo, viabilizando o desenvolvimento e melhorando a qualidade de vida dos agricultores familiares (BUAINAIN e BATALHA, 2007).

O nicho econômico para o algodão naturalmente colorido é restrito e possui vantagens em relação ao algodão de cor branca, pois são livres de tratamentos químicos, o que a torna uma matéria prima de alto valor comercial, e, por essa razão, muitos trabalhos têm sido realizados com o intuito de desenvolver a cultura do algodão colorido ecologicamente correto (DUTT et al., 2004).

2.2. Técnicas para análises de algodão

Como resultado de várias dificuldades no mercado de algodão, em 1907 resoluções foram aprovadas nos Estados Unidos para estabelecer padrões de classificação com a intenção de eliminar a diferença de preço entre mercados e decidir algumas disputas entre os países exportadores e, como consequência, o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) autorizou a criação de normas de classificação de algodão. Por muito tempo, o algodão foi classificado por profissionais certificados e, posteriormente, foram desenvolvidos parâmetros, regras e escalas para padronizar a classificação do algodão nos Estados Unidos. No entanto, os classificadores foram capacitados apenas para determinar alguns parâmetros de qualidade, tais como a coloração, comprimento da fibra e grau de folha (comparando com padrões). Entretanto eles não possuíam tecnologia para determinar outras propriedades, tais como o índice de fibras curtas, maturidade, resistência e alongamento à ruptura. Além disso, sempre havia uma variação considerável entre os classificadores de algodão, particularmente porque eram contratados e treinados apenas algumas semanas antes do período de colheita, o que contribuía para ocorrência de pareceres subjetivos e com pouca exatidão.

Na década de 1960, em um esforço conjunto do USDA e da indústria americana de eletrônicos, foi desenvolvido o primeiro “*High Volume Instrument*” (HVI) pela Motion Control

(Dallas, Texas), destinado para medidas de propriedades importantes da fibra de algodão em apenas alguns segundos. Outro fabricante também entra no mercado posteriormente, a Spinlab (Knoxville, Tennessee), ambas fabricantes foram compradas pela Uster Technologies (Zurique, Suíça) no começo da década de 1990. Até hoje os atributos avaliados no sistema HVI são muito importantes, influenciando diretamente o valor dessa *comodity* no mercado internacional (USDA, 2001).

As propriedades analisadas usando o sistema HVI como referência de determinação para a qualidade física de fibras de algodão são (GORDON e HSIEH, 2007; USTER®, 2008):

- Rendimento de fibra (*Fiber yield* - FIB): é definido pelo percentual de fibra por capulho após o descaroçamento. Essa propriedade é muito importante, por exemplo, para obtenção de cultivares mais produtivas com base na seleção de plantas com maiores rendimentos de fibra.
- Micronaire (MIC): é um índice por meio do qual se verifica o comportamento e resistência ao ar de uma massa fibrosa definida em fluxo de ar a uma pressão constante. Embora não represente a totalidade da finura da fibra, reconhece-se que esta é uma medição muito importante para o estabelecimento do preço de algodão, sendo critério de seleção na produção de fios. Com o MIC é possível a avaliação com grande precisão da massa de fibra que comporá a secção transversal do fio, o que influi diretamente em sua resistência.
- Maturidade (*Maturity index* - MAT): esta propriedade é definida segundo a espessura da parede celular ou a superfície anelar transversal da fibra, onde são depositados anéis concêntricos de celulose a uma taxa média de um anel por dia. Para um nível de maturidade igual a 80%, por exemplo, significa dizer que a superfície anelar transversal das fibras corresponde a 80% da superfície transversal de um círculo perfeito, ou seja, quanto mais circular for a secção transversal da fibra, maior será sua maturidade (Figura 1 A e B). A maturidade percentual é uma importante propriedade física da fibra, já que existe relação direta entre a maturidade e o potencial gerador de *neps*, que são pequenas massas de fibras emaranhadas que dificultam o processo de fiação (Figura 1 C e D).

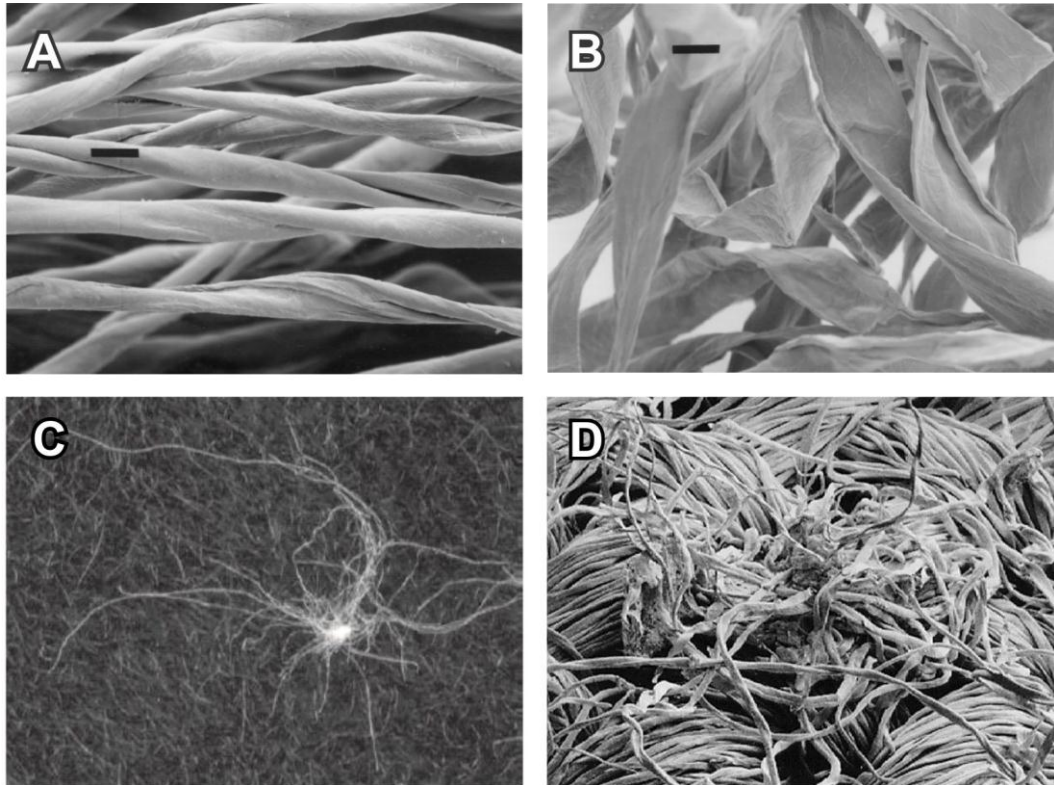


Figura 1: fibras maduras (A) e imaturas (B) em microscopia eletrônica, *nep* visto a olho nu (C) e *nep* em microscopia eletrônica (D) (GORDON e HSIEH, 2007).

- Comprimento médio de fibra (*Upper half mean length* - UHM): esse atributo é de grande importância no que diz respeito à avaliação das propriedades da fibra que determinarão sua transformação em fio, assim como suas propriedades finais enquanto fio e, até mesmo, enquanto tecido acabado. O HVI simula a medição manual das fibras, tal como os classificadores de algodão realizavam, comparando os resultados obtidos com os padrões de comprimento das fibras de algodão.
- Índice de uniformidade (*Uniformity index* - UNF): indica a dispersão de comprimento das fibras dentro da totalidade da amostra, ou seja, se todas as fibras tivessem o mesmo comprimento, esse índice teria o valor 1 ou 100%, e quanto maior este índice, menores serão as perdas nos processos de fiação.
- Índice de fibras curtas (*Short fiber index* - SFI): proporção percentual da massa total de uma amostra de fibras que possuem comprimento inferior a 12,5 mm.
- Resistência (*Strength* - STR): trata-se da resistência específica à ruptura de um feixe fibroso, calculando-se a finura das fibras individuais a partir do micronaire. Para facilitar a

visualização da resistência da fibra do algodão, deve-se considerar esta estrutura semelhante a uma corrente que, em alguns pontos ao longo de sua extensão, haverá elos fracos, onde precisamente a fibra se romperá (Figura 2). A distância entre as garras do HVI é de 3,2 mm pois, independentemente da variabilidade genética da fibra, haverá ao menos um ponto fraco neste intervalo.

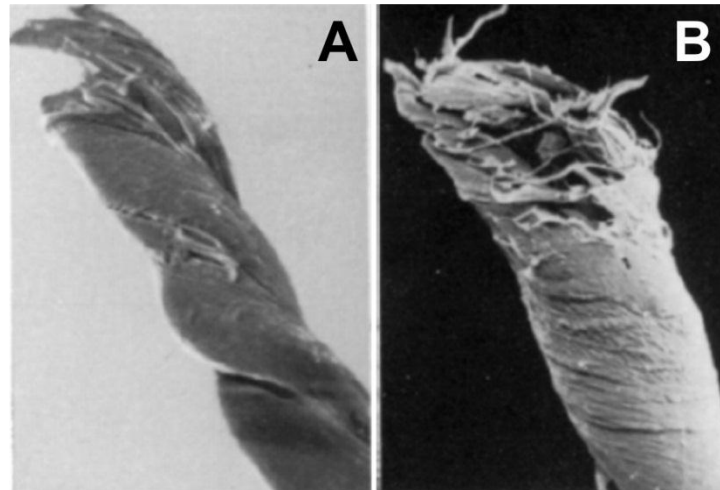


Figura 2: fibras bruta (A) e mercerizada (B) rompidas no processo de fiação em microscopia eletrônica (HEARLE et al., 1998).

- Alongamento à ruptura (*Elongation – ELG*): permite avaliar o comportamento elástico de um material têxtil quando submetido a um esforço de tração, informando sobre a fiabilidade esperada e sobre as possibilidades de tratamento posteriores. No sistema HVI, o valor inicial de referência para alongamento é 1/8 de polegada, o que significa que 1/8 de polegada corresponde a 100% do comprimento, por conseguinte, um valor 0,00125" ou 0,032 mm correspondem a 1%. Em outros termos, um alongamento de 1% refere-se a um alongamento da amostra de 0,032 mm. No sistema HVI, as fibras testadas se alongam até que sejam rompidas, o que permite registrar a curva carga x alongamento.

- Grau de folha (*Leaf grade - LGR*): também denominado de *Trash*, trata-se de um conceito proveniente da USDA e corresponde à incidência de impurezas contidas na amostra de algodão quando comparada ao padrão físico universal (Figura 3). Essas impurezas geralmente são de natureza não fibrosa, como fragmentos de folhas, sementes e caule provenientes dos processos de colheita e beneficiamento.



Figura 3: padrão universal de graus de folha em fibra de algodão (USDA, 2007).

- Cor (*Color grade* - CGR): o valor expressado pela brancura da luz que é refletida pela amostra corresponde a sua reflectância (Rd), e juntamente com o grau de amarelo (+b), que é expresso pelo quão amarela é a luz que é refletida pelas fibras, ambas características representadas na cartilha de cores de Nickerson-Hunter, são utilizados para determinar a cor do algodão.
- Índice de fiabilidade (*Count strength product* - CSP): é uma propriedade de resistência dos fios de uma meada, em particular dos fios de rotor, que depende essencialmente da tenacidade individual das fibras. Por meio de um cálculo de regressão múltipla, pode-se tirar conclusões sobre a resistência máxima esperada.

A cera de algodão é essencial para a eficiência do processo de fiação, pois fornece uma camada de lubrificante que reduz o atrito entre a fibra e o metal do maquinário têxtil e, por conseguinte, diminui a ruptura da fibra durante este processo. Entretanto, existem desvantagens da presença de cera na fibra, pois esta camada também atua como uma barreira impermeável à entrada de moléculas de água e corantes na fibra e, para que se tenha um processo de tingimento bem sucedido, essa barreira deve ser removida por lavagem e/ou branqueamento (GORDON e HSIEH, 2007).

Em se tratando de qualidade de fibra, a presença de cera não é desejável, pois se correlaciona negativamente com propriedades importantes, como rendimento de fibra por capulho e percentual de celulose. Além disso, sua quantificação em laboratório é bastante demorada, onerosa e muito susceptível a erros, sobretudo quando se trata de um grande conjunto de amostras (PAN et al., 2010).

O método clássico para a determinação do teor de cera de algodão foi descrito em 1944, o qual envolve a extração de cera com etanol aquecido, o que maximiza e acelera a remoção da cera se comparado com outros solventes, seguido por uma extração com clorofórmio e água, o que separa a solução em duas frações: os açúcares e os constituintes não cerosos permanecem dissolvidos na fração de água, que é menos densa, enquanto a cera passa para a fase de clorofórmio, mais densa, a qual é separada e, em seguida, evapora-se para obtenção da cera (CONRAD, 1944).

2.3. Espectroscopia

Medições baseadas na radiação eletromagnética são amplamente utilizadas e as interações entre a radiação e a matéria dá-se o nome de espectroscopia. Métodos analíticos fundamentados na espectroscopia são baseados na medição da radiação transmitida ou absorvida pelas espécies moleculares ou atômicas de interesse. Estes métodos espectroscópicos podem ser classificados de acordo com a região do espectro eletromagnético utilizado ou produzido na medição, por exemplo: raios gama (γ), raios-X, ultravioleta (UV), visível (VIS), infravermelho (IR), microondas e radiofrequência (RF) (SKOOG et al., 2014).

2.4. Espectro na região do visível

A faixa do espectro eletromagnético correspondente a região do visível é pequena (400 a 750 nm) e, juntamente com o espectro ultravioleta e infravermelho próximo, formam o que se denomina de métodos ópticos. Essa faixa tem energia suficiente para o deslocamento de elétrons, o que gera informações ligadas à cor na presença de grupos cromóforos. Cada fração da radiação eletromagnética, para absorbância, transmitância, reflectância e transfectância do visível possui uma faixa espectral específica correspondente, como pode-se observar na Tabela 1 (SKOOG et al., 2014).

Tabela 1: faixas espectrais do visível específicas e suas correspondentes frações de absorbância e transmitância.

Faixas de absorbâncias(nm)	Cor da luz absorvida	Cor complementar Transmitida
400-435	Violeta	Amarelo-verde
435-480	Azul	Amarelo
480-490	Azul-verde	Laranja
490-500	Verde-azul	Vermelho
500-560	Verde	Roxo
560-580	Amarelo-verde	Violeta
580-595	Amarelo	Azul
595-650	Laranja	Azul-verde
650-750	Vermelho	Verde-azul

Fonte: SKOOG et al., (2014).

2.5. Tecnologia NIR

A crescente demanda pela melhoria da qualidade de produtos e racionalização da produção industrial, levou à substituição gradual de técnicas analíticas mais demoradas e procedimentos de controle não específico (temperatura, pressão e pH) em ferramentas analíticas mais específicas e compatíveis com cada campo de estudo. Assim, os diferentes métodos de espectroscopia vibracional, mais especificamente a no infravermelho próximo (NIR), tornou-se emergente ao longo da década de 1990, juntamente com os procedimentos de análise quimiométrica, como ferramenta eficaz para controle de qualidade de produtos e monitoramento de processos tanto *in situ* quanto *ex situ* (BURNS e CIURCZAK, 2008).

Espectroscopia NIR é um tipo de espectroscopia vibracional que emprega energia do fóton ($h\nu$) no intervalo de energia de $2,6 \times 10^{19}$ a $7,96 \times 10^{20}$ J, correspondendo à região de 750 a 2500 nm (ou 13300 a 4000 cm^{-1}). Esta faixa de energia é maior do que o necessário para promover às moléculas apenas para seus mais baixos níveis de excitação vibracional (por meio de uma transição vibracional fundamental) e menor do que os valores típicos necessários para a excitação de elétrons em moléculas (exceto para alguns compostos raros). A técnica permite investigar uma amostra para obter informações de caráter qualitativo e/ou quantitativo resultante da interação de ondas eletromagnéticas do infravermelho próximo com seus constituintes (PASQUINI, 2003).

Essa técnica possui características úteis que permitem medidas rápidas, não-destrutivas, não-invasivas, com alto poder de penetração do feixe de radiação, aplicação quase universal (qualquer molécula contendo CH, NH, SH ou ligações OH), com exigências mínimas de preparação de amostras e aplicável em qualquer estado físico da matéria. Devido à combinação dessas características com controle instrumental e tratamento de dados, tornou-se possível denominá-la de Tecnologia NIR que, por sua vez, pode ser considerada não apenas uma técnica de rotina, mas também uma ferramenta com altíssimo potencial analítico, que pode fornecer informações exclusivas e não acessíveis por qualquer outra técnica (WILLIAMS e NORRIS, 2001; BURNS e CIURCZAK, 2008).

No que concerne ao uso da tecnologia NIR para a cultura do algodão, certas propriedades podem ser mensuradas, principalmente aquelas relacionadas à qualidade e pureza, tanto da matéria-prima quanto do produto final. Essa tecnologia vem sendo alvo de pesquisas pela indústria têxtil há bastante tempo, para a detecção de modificações químicas e físicas nesse material (O'CONNOR et al., 1958a; O'CONNOR et al., 1958b). Também pode ser usado para a quantificação de impurezas em pluma de algodão descaroçada, tais como a presença de óleo e fragmentos oleosos de tegumento nas fibras, decorrentes de um processo de beneficiamento mal executado, impurezas essas que diminuem o atrito entre as fibras, dificultando o processo de fiação (PERKINS, 1971).

Em estudos mais recentes, observa-se a preocupação em quantificar impurezas de natureza não fibrosas, como cascas e folhas na fibra já beneficiada (LIU e FOULK, 2013). Além da detecção de adulterações em fibras de algodão com outros tipos de fibras, como fibras sintéticas e naturais provenientes de espécies de menor importância econômica, sabendo-se que há nichos específicos de mercado que o algodão colorido cultivado organicamente possui alto valor comercial se comparado ao algodão cultivado convencionalmente (JIA e DING, 2005). Também há a necessidade de predição das propriedades físicas do algodão com rapidez, precisão e robustez como alternativa ao sistema HVI, que se torna um método mais caro (cerca de 10 vezes o valor de um instrumento NIR), destrutivo e que exige mão de obra especializada e um preparo prévio das amostras; e nesse sentido, a tecnologia NIR mostra-se como uma excelente alternativa, para medições *in situ* e *ex situ*, como é ressaltado em alguns estudos para predição de algumas variáveis em fibras brancas, tais como: comprimento de fibra, índice de fibras curtas, uniformidade, resistência, micronaire, maturidade, finura e refletância (LIU et al., 2010; RODGERS et al., 2010a; RODGERS et al., 2010b).

2.6. Quimiometria

O estudo quimiométrico tem como objetivo solucionar problemas exclusivamente de natureza química, mesmo que as ferramentas para tanto sejam principalmente a matemática, estatística e computação; e sua abordagem se baseia no planejamento e otimização de experimentos, pré-processamento de dados espectrais, reconhecimento de padrões, seleção de variáveis e amostras, calibração multivariada e transferência de calibração (BEEBE et al., 1998).

Desde os primórdios do uso da espectroscopia NIR para fins de análise, a informação espectral baseou-se na quimiometria para a calibração. Essa interdependência é cada vez mais importante e crescente devido ao aumento do poder computacional e da qualidade dos espectrômetros NIR, permitindo o processamento de milhares de dados em questão de segundos, provendo modelos de identificação e quantificação mais robustos e, conseqüentemente, fornecendo maior respaldo a sua aplicabilidade. Como a tecnologia NIR propõe uma medição direta da amostra, sem qualquer pré-tratamento, também não possui qualquer fator inibidor de aquisição de dados, que contribui para a geração de grandes conjuntos de informação (PASQUINI, 2003).

2.7. Pré-processamento

As técnicas de pré-processamento são usadas para reduzir ou remover fontes irrelevantes de variação que podem ser atribuídas à falta de estabilidade do instrumento, ao espalhamento da radiação durante as medidas instrumentais de uma amostra sólida ou à variabilidade das propriedades físicas da amostra. Tais variações sistemáticas, não relacionadas com a propriedade de interesse analítico, são descritas como flutuações da linha de base, que podem se sobrepor à real variação da análise quando não removidas. Para sua correção pode-se utilizar derivação ou correção multiplicativa de sinais (MSC) (BEEBE et al., 1998; PASQUINI, 2003).

No tocante ao pré-processamento das variáveis discretas, três técnicas são aplicadas com maior frequência: centralização dos dados na média, o escalonamento e o auto-escalonamento. A centralização dos dados na média pode ser definida como a subtração dos elementos de cada linha pela média da sua respectiva coluna. No escalonamento cada elemento de uma linha é dividido pelo desvio padrão da respectiva variável, fazendo com que todos os eixos da

coordenada sejam conduzidos à mesma escala. O auto-escalamento consiste em centralizar os dados na média e efetuar o escalonamento. Geralmente, o escalonamento e o auto-escalamento são utilizados quando se pretende atribuir a mesma importância às variáveis envolvidas no estudo (BEEBE et al., 1998; BRERETON, 2003).

2.8. Reconhecimento de padrão

As técnicas de reconhecimento de padrão têm por finalidade identificar as semelhanças e diferenças presentes nos diversos tipos de amostras e caracterizá-las em classes ou grupos por meio de métodos de projeção, como a análise de componentes principais e análise fatorial, ou até com a análise de grupamentos. Essa separação se fundamenta nos seguintes pressupostos: semelhança de amostras do mesmo tipo e diferenças existentes entre tipos variados de amostras; em que as semelhanças e diferenças são expressas nas grandezas utilizadas para medir as amostras, podendo ser aplicados com diferentes finalidades, entre elas a análise exploratória de dados, a classificação de amostras e a resolução de curvas (BRERETON, 2003; BARROS NETO et al., 2006; GONZÁLEZ, 2007).

Na utilização do NIR para aplicações qualitativas, deve-se utilizar as técnicas de reconhecimento de padrão, as quais podem ser subdivididas em (BEEBE et al., 1998; NÆS et al., 2002; BRERETON, 2003; BARROS NETO et al., 2006; MILLER e MILLER, 2010):

- Não supervisionadas: são aquelas utilizadas para verificar a existência de semelhanças ou diferenças entre as amostras, sem o conhecimento prévio dos membros das classes. Os principais métodos deste tipo são: análise de agrupamento hierárquico (*Hierarchical Cluster Analysis - HCA*) e análise de componentes principais (*Principal Component Analysis - PCA*).
- Supervisionadas: são aquelas usadas para prever se uma amostra desconhecida pertence a uma classe conhecida, a várias classes ou a nenhuma delas. Para isto, é conveniente uma informação adicional sobre os membros das classes, ou seja, é necessário um conjunto de amostras de treinamento com objetos de categorias conhecidas para a elaboração de modelos que sejam capazes de identificar amostras desconhecidas. Dentre as técnicas de reconhecimento de padrão supervisionadas podem ser citadas: a modelagem independente e flexível por analogia de classes (*Soft Independent Modeling of Class Analogy - SIMCA*) e a análise discriminante linear (*Linear Discriminant Analysis - LDA*).

2.9. Análise de componentes principais (PCA)

O principal objetivo da PCA é reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados e ao mesmo tempo preservando ao máximo a informação proveniente das amostras, calculando-se combinações lineares das variáveis originais. A primeira componente principal, PC-1, é a combinação linear de máxima variância do conjunto de dados, isto é, de máxima informação; a segunda componente, PC-2, também é de máxima variância, porém ortogonal a PC-1; a terceira é de máxima variância e ortogonal em relação às duas primeiras PCs, e assim por diante. Como esses eixos são calculados em ordem decrescente de importância, muitas vezes a informação relevante fica concentrada nas duas ou três primeiras PCs, que podem ser então examinadas à procura de padrões (BARROS NETO et al., 2006).

Esse método permite a interpretação multivariada de dados complexos e com grande número de variáveis como, por exemplo, espectros NIR, por meio de gráficos bi ou tridimensionais, que fornecem informações sobre a existência de correlação entre diversas variáveis juntamente com seus pesos (*loadings*) facilitando a interpretação do conjunto de amostras analisadas (escores) (BEEBE et al., 1998).

2.10. Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

A regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, *Partial Least-Square Regression*) é uma das técnicas mais usadas dentre os métodos de calibração multivariada em quimiometria. Este é um método de modelagem multivariada foi desenvolvido por volta de 1975 a partir de conceitos básicos formulados no campo da econometria por Herman Wold, servindo de base para a versão quimiométrica desse tipo de regressão, que foi desenvolvida por Svante Wold em 1983 (MARTENS e NÆS, 1989).

A calibração por regressão PLS utiliza informação advinda tanto de variáveis independentes provenientes de dados espectrais (matriz X) quanto de variáveis dependentes, resultantes das propriedades a serem analisadas (matriz Y), obtendo-se novas variáveis denominadas variáveis latentes e fatores, para, desta forma, construir o modelo de calibração e este, por sua vez, poder ser usado para estimar uma variável em novas amostras (NUNES, 2008).

O processo de calibração decorre da construção de um modelo que será usado para prever características ou propriedades desconhecidas de um conjunto de amostras. Esse modelo

é obtido a partir do conjunto de dados da calibração com as respostas multivariadas e a concentração conhecida ou característica física medida da amostra. A validação cruzada (*Cross Validation*) é o processo de validação de modelos nos quais o conjunto de amostras usado é dividido entre dois subconjuntos, um para calibração (X) e outro para validação (Y). O modelo é construído quando o conjunto de calibração é usado para prever o conjunto de validação. Esse processo é repetido usando diferentes subconjuntos até que todas as amostras tenham sido incluídas no subconjunto de validação. Os resultados preditos são então usados para validar a performance do modelo (BEEBE et al., 1998).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Cultivares e preparo das amostras

As cultivares empregadas (Figura 4) foram BRS 8H e BRS Aroeira (fibra branca) e BRS Topázio, BRS Verde, BRS Safira e BRS Rubi (fibra naturalmente colorida), todas provenientes da safra 2012/ 2013 do campo experimental da Embrapa Algodão localizado em Apodi (entre 5° 18' 35" - 5° 58' 10" S e 37° 38' 50" e 38° 04' 48" W), no estado do Rio Grande do Norte (Brasil). O plantio e a colheita do algodão foram realizados segundo recomendações agrícolas para a cultura sob irrigação. Cada cultivar foi colhida aleatoriamente, obtendo-se doze amostras compostas, partindo-se cada uma destas de seis plantas escolhidas ao acaso dentro de cada parcela. Dessa forma, doze amostras de seis cultivares de algodão foram utilizadas no presente trabalho, totalizando 72 amostras, cada uma com aproximadamente 10,0 g de fibra bruta sem sementes. O material foi conduzido ao Laboratório de Fibras da Embrapa Algodão (Campina Grande, Paraíba) para beneficiamento e posterior separação de 10,0 g por amostra, num total de 120 g de fibra beneficiada por cada cultivar.

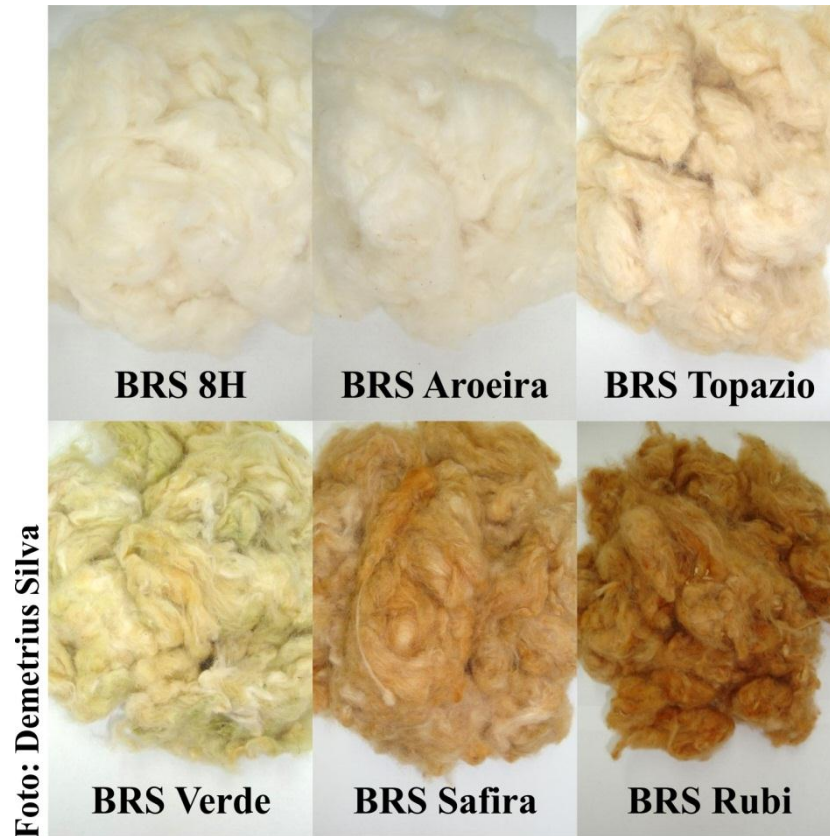


Figura 4: amostras de plumas das cultivares de algodão utilizadas no estudo.

3.2. Obtenção dos dados no HVI

As amostras de fibras já descaroçadas foram acondicionadas à temperatura de 20 ± 2 °C e $65 \pm 2\%$ de umidade relativa do ar, durante as 24 horas que antecederam as análises em sistema HVI, modelo Uster® HVI 1000 (Figura 5). O procedimento de análise em sistema HVI consistiu em: medida da massa de algodão previamente descaroçado de $10,0 \pm 0,5$ g em balança analítica; logo após inseriu-se a amostra no módulo de aferição de micronaire; depois, o material retirado do módulo de micronaire foi colocado no módulo que mede aspectos referentes ao comprimento e resistência da fibra. O sistema HVI foi previamente programado para executar automaticamente a média de três repetições de cada propriedade analisada para todas as amostras.

As determinações realizadas em sistema HVI foram: rendimento de fibra (FIB), comprimento médio (UHM), uniformidade (UNF), índice de fibras curtas (SFI), resistência

(STR), alongamento à ruptura (ELG), índice de micronaire (MIC), maturidade (MAT) e índice de fiabilidade (CSP) (USTER[®], 2010).



Figura 5: sistema HVI (*High Volume Instruments*) modelo HVI 1000 (USTER[®], 2010).

3.3. Obtenção do teor de cera

A metodologia na qual foi baseada a extração de cera (WAX) desse estudo foi proposta em 1944 sendo ainda utilizada para este tipo de determinação (CONRAD, 1944). As medições foram realizadas no Laboratório Avançado de Tecnologia Química (LATECQ) pertencente à Embrapa Algodão. As análises de teor de cera foram realizadas com três repetições de cada amostra, utilizando-se extratores do tipo Randall (Figura 6 A), o álcool etílico P.A. (99,5%) como solvente na quantidade de 50,0 mL, 2,5 g de pluma de algodão descaroçada contida em cartuchos confeccionados a partir de papel de filtro qualitativo dobrado, sem a utilização de adesivos, evitando assim contaminações com resíduos indesejáveis. Ao término de 6 horas ininterruptas de extração a temperatura de 100 °C, aguardando-se o resfriamento das amostras contidas em balões de Randall, devidamente identificados, e quando estas atingiram 60 °C, foi iniciado o processo de separação da cera.

As amostras contidas em balões de Randall foram postas em funis de separação, e nesse processo os balões foram lavados três vezes com 5,0 mL de álcool etílico P.A. 99,5%, com a

finalidade de transferir, do balão para o funil, todo o extrativo obtido da pluma. Em seguida, foram adicionados 50,0 mL de clorofórmio P.A. (99%) e 40 mL de água destilada, formando a solução que foi agitada vigorosamente por cinco segundos e, logo após, mantida em repouso por 24 h.

Posteriormente, observou-se que nos funis (Figura 6 B) formaram-se duas fases distintas, em que a fase mais densa foi cuidadosamente retirada em balão de Randall devidamente identificado e previamente lavado, seco em estufa a 120 °C por 20 minutos e com sua massa aferida em balança analítica. Os balões com a solução de cera e solventes foram levados a banho-maria a 100 °C até que todo o solvente evaporasse restando apenas a cera no balão, que em seguida teve sua massa novamente aferida em balança analítica. O cálculo do teor de cera em fibras de algodão foi feito utilizando a seguinte equação:

$$WAX(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_a} \times 100$$

Onde: m_i - massa inicial do balão de Randall;

m_f - massa final do balão de Randall;

m_a - massa de pluma de algodão.

Também foi realizada a identificação de repetições anômalas por meio do teste Q de Dixon ($p \leq 0,01$) (RORABACHER, 1991).



Figura 6: processo de extração com álcool em extratores de Randall (A) e funis utilizados para a separação da solução de cera (B).

3.4. Obtenção dos espectros no NIR

As mesmas amostras submetidas às determinações em sistema HVI foram acondicionadas a $20,0 \pm 2$ °C e $65,0 \pm 2\%$ de umidade relativa do ar durante 24 horas antes das leituras em espectrômetro NIR. Os espectros de reflectância difusa foram obtidos usando um instrumento VIS-NIR XDS Rapid Content™ Analyzer (Foss Analytical, Hogans, Suécia) com resolução de 0,5 nm, faixa espectral de 400 a 2500 nm, 32 varreduras e equipado com uma célula retangular de quartzo (15,3 x 3,8 x 4,9 cm). Testes preliminares foram feitos com o intuito de determinar o número ideal de repetições para a obtenção do conjunto de espectros. Os mesmos consistiram na medição de uma amostra de duas cultivares escolhidas aleatoriamente, sendo uma colorida (BRS Topázio) e uma branca (BRS Aroeira) divididas em conjunto de 2, 4 e 8 repetições. Os espectros para cada repetição foram submetidos a uma análise de componentes principais (PCA) em que se observou a distribuição das repetições no gráfico dos escores das amostras geradas para cada grupo de repetição. A partir de quatro repetições foi fornecida a menor dispersão entre as amostras. As medições foram realizadas para cada amostra de pluma sendo esta dividida em quatro porções de 2,0 g, quantidade suficiente para o preenchimento total e uniforme da célula e, obtendo-se um total de 288 medições espectrais.

3.4. Análise dos dados

Os dados de referência oriundos do sistema HVI foram submetidos ao teste de Tukey ($p \leq 0,01$) para comparação das cultivares utilizadas com base nas variáveis analisadas. Os resultados de referência também foram submetidos a um auto-escalamento e a uma análise exploratória com PCA (*leave-on-out*), para verificar a distribuição existente entre essas variáveis e as amostras das cultivares.

Os espectros de fibras de algodão foram submetidos à otimização de pré-processamentos e calibração por meio da regressão PLS. As técnicas de pré-processamento empregadas foram: a) derivativa com algoritmo de Savitzky-Golay, polinômio de segunda ordem e janelas de 11 e 21 pontos (SAVITZKY e GOLAY, 1964), para correção da linha de base e efeito do espalhamento de radiação; b) SNV (*Standard Normal Variate*), que normaliza os espectros por correção da dispersão dos dados (RODRIGUES et al., 2008); c) MSC (*Multiplicative Scatter Correction*) as

leituras de cada amostra são regredidas para os valores espectrais correspondentes ao espectro médio (NÆS et al., 2002). Em seguida, os dados espectrais X e de referência Y foram submetidos a uma análise de regressão por PLS com validação cruzada completa (*leave-on-out*), quando as variáveis de referência obtidas no sistema HVI constituíram a matriz Y e os valores de reflectância na faixa de 400 a 2500 nm integraram a matriz X. A regressão por PLS foi utilizada nesse estudo, pois trata-se do tipo de regressão mais utilizado para análises de calibração multivariada (BRERETON, 2000) e, além disso, vêm sendo usado com êxito na predição da qualidade física de fibras de algodão em diferentes regiões espectrais, como ultravioleta, visível e o próprio infravermelho próximo (LIU et al., 2010; RODGERS et al., 2010b).

O critério de diagnóstico do método de calibração multivariada para a predição da qualidade física das fibras de algodão envolveu os seguintes parâmetros: faixa espectral, número de variáveis latentes (L), correlação (r), coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro médio quadrático da validação cruzada (RMSECV) e o coeficiente de variação médio, resultante da relação entre RMSECV e o valor médio da faixa de trabalho ($CV_{\text{médio}}$).

O software ASSISTAT[®] 7.6 Beta (UFCEG, Campina Grande, Brasil) foi utilizado no teste de Tukey e estatística descritiva, enquanto que The Unscrambler[®] X.2 (CAMO Software, Oslo, Noruega) foi empregado para os pré-processamentos dos espectros, na PCA para os resultados de referência e construção dos modelos de calibração por PLS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados de referência

Os resultados obtidos para as variáveis estudadas e da análise de médias pelo teste de Tukey estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2: médias do Teste de Tukey ($p \leq 0,01$) para as variáveis de referência das cultivares de algodão estudadas.

Cultivares	FIB (%)	UHM (mm)	UNF (%)	SFI (%)	STR (g/tex)	ELG (%)	MIC ($\mu\text{g/pol}$)	MAT (%)	CSP	WAX (%)
BRS 8H	38,7 b	28,5 a	83,5 a	7,7 d	29,0 a	5,3 b	4,7 ab	0,88 a	2486,8 a	0,67 b
BRS Aroeira	38,6 b	28,1 a	83,3 ab	7,7 d	28,7 a	5,2 b	4,7 ab	0,88 a	2414,9 ab	0,66 b
BRS Topázio	42,9 a	28,2 a	83,0 ab	8,5 cd	26,2 b	5,3 b	4,7 ab	0,88 a	2250,1 ab	0,55 b
BRS Verde	28,6 d	25,9 b	82,3 ab	9,7 bc	20,8 c	5,5 b	2,9 c	0,83 c	2121,9 b	6,36 a
BRS Safira	35,5 c	22,3 c	82,2 b	10,5 b	23,0 c	6,3 a	5,0 a	0,88 a	1597,7 c	0,53 b
BRS Rubi	35,8 c	21,4 c	82,0 b	12,0 a	20,9 c	6,4 a	4,3 b	0,86 b	1557,7 c	0,67 b
DMS	2,1	1,5	1,3	1,3	2,3	0,6	0,5	0,01	295,3	0,68
CV(%)	4,9	4,9	1,3	11,4	7,7	9,6	8,8	1,2	11,9	35,91

Letras iguais na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si. FIB, rendimento de fibra; UHM, comprimento médio; UNF, uniformidade; SFI, índice de fibras curtas; STR, resistência; ELG, alongamento à ruptura; MIC, índice de micronaire; MAT, maturidade; CSP, índice de fiabilidade; WAX, teor de cera, DMS, diferença mínima significativa; CV, coeficiente de variação da análise de variância.

Com base no teste de Tukey (Tabela 2), observa-se maior rendimento de fibra na cultivar BRS Topázio, seguida das cultivares de algodão branco (BRS 8H e BRS Aroeira), e menor valor para a cultivar BRS Verde; os maiores comprimentos médios de fibra foram obtidos BRS 8H, BRS Aroeira e BRS Topázio, não diferindo estatisticamente entre si; os menores valores foram verificados nas cultivares BRS Safira e BRS Rubi. A BRS 8H foi a cultivar com maior

uniformidade, diferindo ($p \leq 0,01$) apenas de BRS Safira e BRS Rubi, com os menores resultados.

Nas cultivares de fibra branca, juntamente com a BRS Topázio, foram registrados os menores índices de fibras curtas, e o maior foi na BRS Rubi. Quanto à resistência, denota-se que as cultivares de fibra branca superam as coloridas. Por outro lado, as cultivares coloridas BRS Safira e BRS Rubi se destacam quanto ao alongamento à ruptura. No tocante às variáveis micronaire e maturidade, houve destaque para as cultivares de fibra colorida BRS Safira e BRS Topázio e as brancas (8H e Aroeira), e os menores resultados em BRS Verde. Os maiores índices de fiabilidade foram registrados nas cultivares brancas e BRS Topázio e, por fim, para o teor de cera, a cultivar BRS Verde se destacou das demais, superando em cerca de 10 vezes. Na Figura 7 podem ser observadas três amostras de cera obtidas para as cultivares BRS 8H, BRS Rubi e BRS Verde.

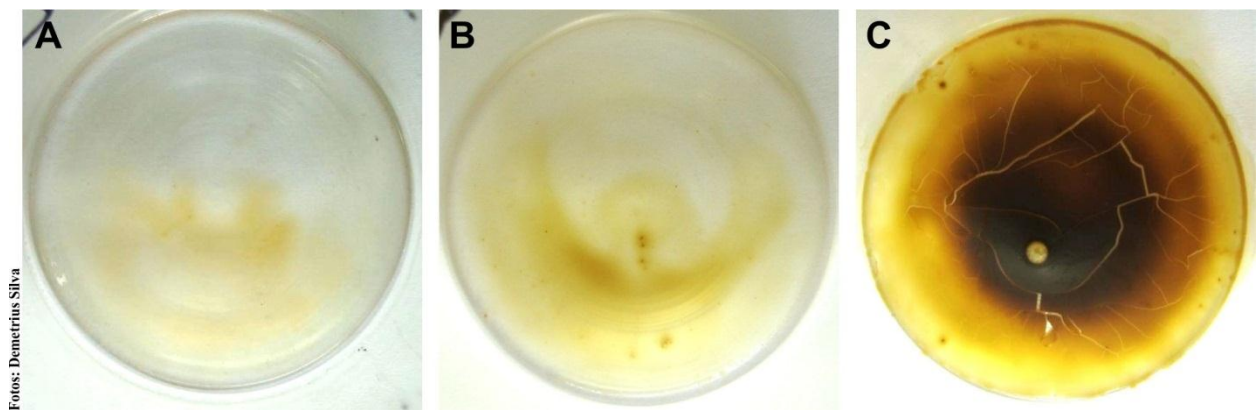


Figura 7: amostras de cera extraída de fibras das cultivares BRS 8H (A), BRS Rubi (B) e BRS Verde (C) em balão de Randall escolhidas aleatoriamente.

As cultivares de fibra branca possuem altos valores de uniformidade e comprimento médio e baixo índice de fibras curtas, conseqüentemente, são altos os valores de resistência, maturidade e índice de fiabilidade, propriedades essas que expressam positivamente o potencial têxtil desses materiais. Apesar de alguns estudiosos ressaltarem que o algodão naturalmente colorido tem baixo rendimento de fibra e propriedades físicas inferiores em relação ao algodão branco para fiação (DUTT et al., 2004), as fibras da cultivar BRS Topázio têm atributos que não diferem estatisticamente ou se aproximam das propriedades físicas em sistema HVI e de cera em algodão de fibra branca e, mais especificamente, nessa cultivar obtiveram-se resultados de

rendimento de fibra superiores às de cultivares de algodão branco analisadas neste trabalho, o que a torna a melhor cultivar de fibra naturalmente colorida no tocante à qualidade física.

Os resultados das fibras da cultivar BRS Verde não satisfatórios para a maioria das propriedades analisadas, podendo assim ser classificada como a menos recomendada para a utilização na indústria têxtil. Entretanto, ressaltou-se que, mesmo com propriedades físicas inferiores às de fibra branca, os produtos derivados das cultivares de fibra naturalmente coloridas (BRS Verde, BRS Safira e BRS Rubi) dispensam o uso de tingimento com produtos sintéticos.

Na variável índice de fibras curtas (SFI), observa-se que a cultivar BRS Rubi possui os maiores valores e baixo comprimento médio de fibra (UHM) em relação às demais, o que está diretamente relacionado com valores inferiores de resistência (STR), micronaire (MIC), maturidade (MAT) e índice de fiabilidade (CSP). A fibra do algodão naturalmente colorida possui mais fibras curtas e menos resistência quando comparadas às fibras de algodão branco, o que resulta em baixos índices de fiabilidade (PARMAR e CHAKRABORTY, 2001; GORDON e HSIEH, 2007). Observou-se que as fibras da cultivar BRS Verde possui baixa estabilidade para a fiação, provavelmente pelo do alto teor de cera presente em suas fibras, que é muito maior se comparada às demais cultivares envolvidas nesse estudo, ou seja, o teor de cera é negativamente correlacionado com propriedades importantes e empregadas para o processo de fiação, como rendimento de fibra, comprimento, resistência, micronaire e uniformidade; contudo, o teor de cera presente nas fibras confere às mesmas um maior índice de alongamento à ruptura conforme observado em estudos anteriores (PAN et al., 2010).

De fato, o resultado para o teor de cera em algodão de fibras verdes, obtido nesse estudo, foi inferior aos valores obtidos em um dos primeiros trabalhos que usava esse atributo para o melhoramento genético, quando, na ocasião, foram encontrados valores que variavam entre 0,48 e 0,63% de cera em cultivares de fibra branca e de 12,64 a 15,04% em cultivar de fibra verde proveniente do estado do Arkansas (EUA) (CONRAD e NEELY, 1943).

No gráfico dos escores (Figura 8 A), observa-se que as cultivares BRS 8H, BRS Aroeira e BRS Topázio se agrupam em relação à distribuição das variáveis (Figura 8 B), principalmente MIC, MAT e FIB. Um agrupamento entre as variáveis BRS Safira e BRS Rubi também é constatado para SFI e ELG, nas quais as médias se aproximaram, não diferindo pelo teste de Tukey.

No que concerne à relação existente entre as variáveis analisadas, observa-se no gráfico dos pesos (Figura 8 B) que os índices SFI e ELG se relacionam negativamente ao longo da PC1

com as demais variáveis com exceção de WAX, por fornecerem pesos negativos ao nessa PC, ao contrário das demais. Isso também pode ser observado nos resultados do teste de Tukey (Tabela 2) em que na cultivar BRS Rubi são altos os índices de fibras curtas e alongamento à ruptura, em detrimento a valores baixos na maioria dos atributos. Já as variáveis FIB, MIC e MAT relacionam-se negativamente com a UNF, UHM e CSP, as quais possuem pesos negativos na direção da PC-2. A resistência é uma variável informativa para separação das cultivares brancas e BRS Topázio em relação as coloridas BRS Verde, BRS Safira e BRS Rubi. Esses resultados também são confirmados na Tabela 2, em que as cultivares brancas seguidas da BRS Topázio possuem maior resistência em relação aos demais cultivares.

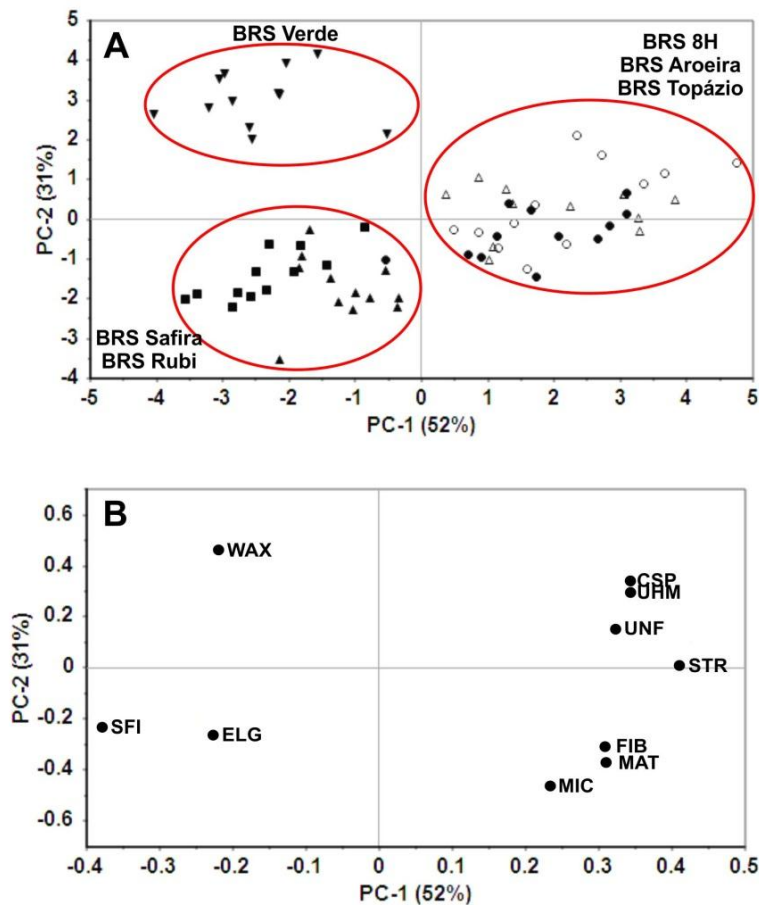


Figura 8: escores (A) de PC-2 x PC-1 obtidos das amostras de seis cultivares de algodão (\circ BRS 8H; Δ BRS Aroeira; \bullet BRS Topázio; ∇ BRS Verde; \blacktriangle BRS Safira; \blacksquare BRS Rubi); e pesos (B) das variáveis determinadas no HVI.

4.2. Análise espectral e calibração multivariada

Os espectros referentes à absorvância de fibras de algodão na faixa de 400 a 2500 nm podem ser observados na Figura 9, em que constam os espectros brutos (A) e espectros pré-processados com a primeira derivada utilizando o algoritmo de Savitzky-Golay (B), MSC (C) e SNV (D).

No gráfico dos espectros brutos (Figura 9 A), observa-se na região do visível (400 a 750 nm) uma distinção entre as cultivares analisadas. A distinção ocorre para as de fibra branca e colorida, mas também entre as cultivares de fibra colorida, em que as duas cultivares de fibra branca estão agrupadas uniformemente na parte inferior do espectro e a absorvância das fibras coloridas aumentam a medida que a intensidade de cor da fibra também aumenta para cada cultivar.

Ainda na região do visível, identificou-se o agrupamento das cultivares BRS Safira e BRS Rubi (Figura 9 A.1), também observado no teste de Tukey (Tabela 2) e no gráfico dos escores (Figura 8 A). Isso ocorre por elas possuírem intensidades de absorção equivalentes e provável pigmentação de natureza similar. A cultivar BRS Verde possui uma absorção distinta das demais que pode ser observada na região de 400 a 750 nm. A cultivar BRS Topázio, por apresentar uma coloração mais clara e, conseqüentemente, menor absorvância, possui um deslocamento para a região do ultravioleta próximo (220 a 400 nm) com um perfil um pouco mais característico, ou seja, sem tanta similaridade com as demais cultivares de fibra colorida envolvidas nesse estudo, mas também sem nenhuma semelhança com as cultivares de fibra branca. Entretanto, observa-se, no teste de Tukey (Tabela 2) e na PCA (Figura 8), que a cultivar BRS Topázio não se diferencia significativamente das cultivares de fibra branca na maioria das propriedades com exceção de FIB e STR. Tal similaridade entre propriedades da cultivar BRS Topázio e as de fibra branca se deve ao cruzamento que a originou, obtido a partir de BRS Safira (naturalmente colorida) e BRS Araripe (fibra branca) (VIDAL NETO et al., 2010).

Na faixa de 1100 a 2500 nm ocorre propagação das absorções observadas na região do visível. Dessa forma, a distinção entre as cultivares permite uma identificação inequívoca entre as mesmas, muito embora ainda exista o agrupamento entre as cultivares de fibra branca e entre a BRS Safira e a BRS Rubi. Isso decorre da similaridade entre elas, observada ao longo de todo o espectro e por meio da análise dos resultados de referência, tanto no teste de Tukey quanto nos escores da PCA.

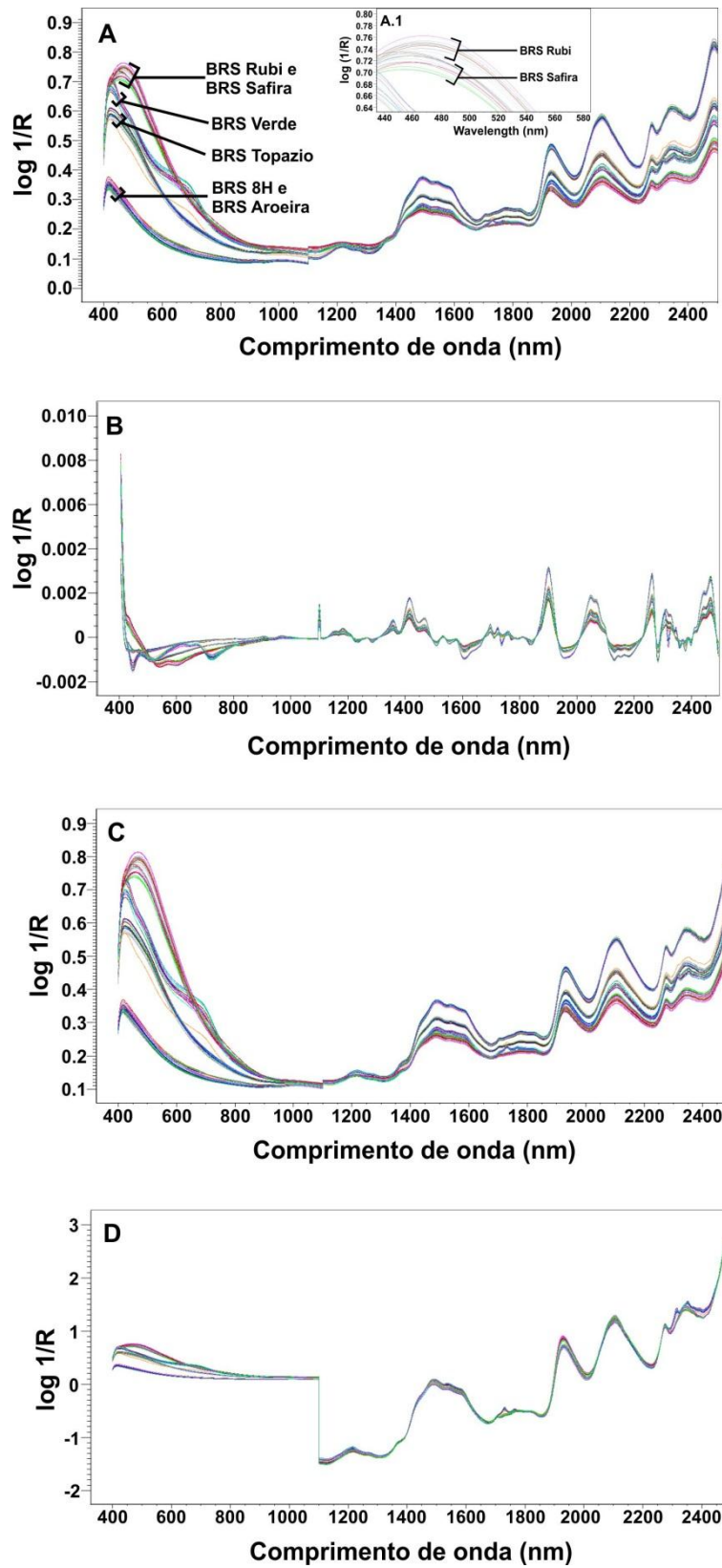


Figura 9: espectros brutos (A) e pré processados com algoritmo de Savitzky-Golay (B), MSC (C) e SNV (D).

Em geral, a região do visível contém informação referente à cor e de seus cromóforos, podendo representar uma mistura de pigmentos e/ou produtos degradados entre um açúcar redutor e um aminoácido (HUA et al., 2007; GAMBLE, 2008). As bandas presentes na região do infravermelho próximo (750 a 2500 nm) são oriundas do primeiro e segundo sobretons e das combinações de vibrações de estiramento de OH e CH de celulose, que compõem mais de 94% da massa da fibra de algodão, observando as cultivares deste trabalho, em que celulose e cera compõem a totalidade da constituição da fibra de algodão. As bandas entre 1150 e 1300 nm são dos segundos sobretons de estiramento de CH, e os primeiros sobretons ocorrem na região de 1675 a 1860 nm. As absorções características da região de 1300 a 1400 nm são atribuídas à combinação de bandas de vibração de CH. As bandas largas e intensas na região de 1400 a 1675 nm são devidas à sobreposição dos primeiros sobretons de estiramento de OH promovidas por ligações de hidrogênio. As bandas mais fortes a 1935 nm e 2105 nm são mais provavelmente atribuíveis à combinação de estiramento e deformação de OH e da combinação de estiramento de OH e CO em celulose, respectivamente, que para as amostras analisadas neste trabalho poderiam estimar uma proporção entre 93,6 e 99,5 % em celulose total (BURNS e CIURCZAK, 2008).

Mais especificamente no caso de fibras de algodão naturalmente coloridas, quando estas alcançam a maturidade suficiente para indústria têxtil, possuem altas concentrações de flavonóides em relação às fibras brancas que fornecem apenas traços desse pigmento natural. A concentração de flavonóides correlaciona-se, positivamente, com o teor de cera na fibra e, negativamente, com a concentração de celulose, que por sua vez tem relação direta com as propriedades físicas em HVI para o processo de fiação, como comprimento, resistência e finura da fibra (DUTT et al., 2004; XIAO et al., 2007). Isso permite inferir que, para as cultivares desse estudo, quanto maior a intensidade da cor da fibra, menor será sua capacidade de ser fiável.

Na Tabela 3 constam a faixa espectral selecionada *a priori*, o pré-processamento otimizado dos espectros, a faixa de trabalho com média e desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) das análises de referência das nove variáveis obtidas em sistema HVI e da cera. Um resumo dos parâmetros de desempenho para modelos de calibração por PLS consta nessa mesma tabela.

Tabela 3: resumo dos métodos utilizados nos modelos de calibração empregando NIR e PLS com relação às variáveis para propriedades físicas (FIB, UHM, UNF, SFI, STR, ELG, MIC, MAT, CSP) e teor de cera (WAX) de fibras de algodão.

	Faixa Espectral (nm)	Pré processamento	V_{MIN} e V_{MAX}	Média ±DP	L	CVmédio (%)
FIB	1100-2500	1ª Der. (S-G) 21pts	26,7 - 44,3	36,7 ±4,7	4	4,4
UHM	400-2500	1ª Der. (S-G) 11pts	20,1 - 31,2	25,7 ±3,1	4	5,1
UNF	1100-2500	MSC	80,6 - 85,9	82,7 ±1,2	7	0,1
SFI	400-2500	SNV	5,8 - 14,1	9,3 ±1,9	7	10,8
STR	1100-2500	1ª Der. (S-G) 21pts	18,3 - 34,5	24,8 ±3,9	4	7,3
ELG	1100-2500	SNV	4,5 - 7,4	5,7 ±0,7	1	10,5
MIC	1100-2500	1ª Der. (S-G) 21pts	2,6 - 5,6	4,4 ±0,8	8	6,5
MAT	1100-2500	1ª Der. (S-G) 21pts	0,82 - 0,90	0,86 ±0,02	8	1,1
CSP	1100-2500	1ª Der. (S-G) 21pts	1282,0 - 3089,0	2071,5 ±440,4	4	10,3
WAX	700-2500	1ª Der. (S-G) 21pts	0,40 - 7,73	1,57 ±2,22	2	0,22

Legenda: V_{MAX} e V_{MIN}, valor máximo e valor mínimo; DP, desvio padrão; L, variáveis latentes; CVmédio, relação entre o RMSECV e a média dos resultados de referência; S-G, algoritmo de Savitzky-Golay; FIB, rendimento de fibra; UHM, comprimento médio; UNF, uniformidade; SFI, índice de fibras curtas; STR, resistência; ELG, alongamento à ruptura; MIC, índice de micronaire; MAT, maturidade; CSP, índice de fiabilidade; WAX, teor de cera.

Na Figura 10 estão detalhados os gráficos da relação entre os valores preditos e os medidos para cada uma das propriedades das fibras de algodão submetidas à calibração. Os modelos PLS construídos utilizaram variáveis latentes de 1 a 8, as quais correspondem a mais de 95% de variância explicada.

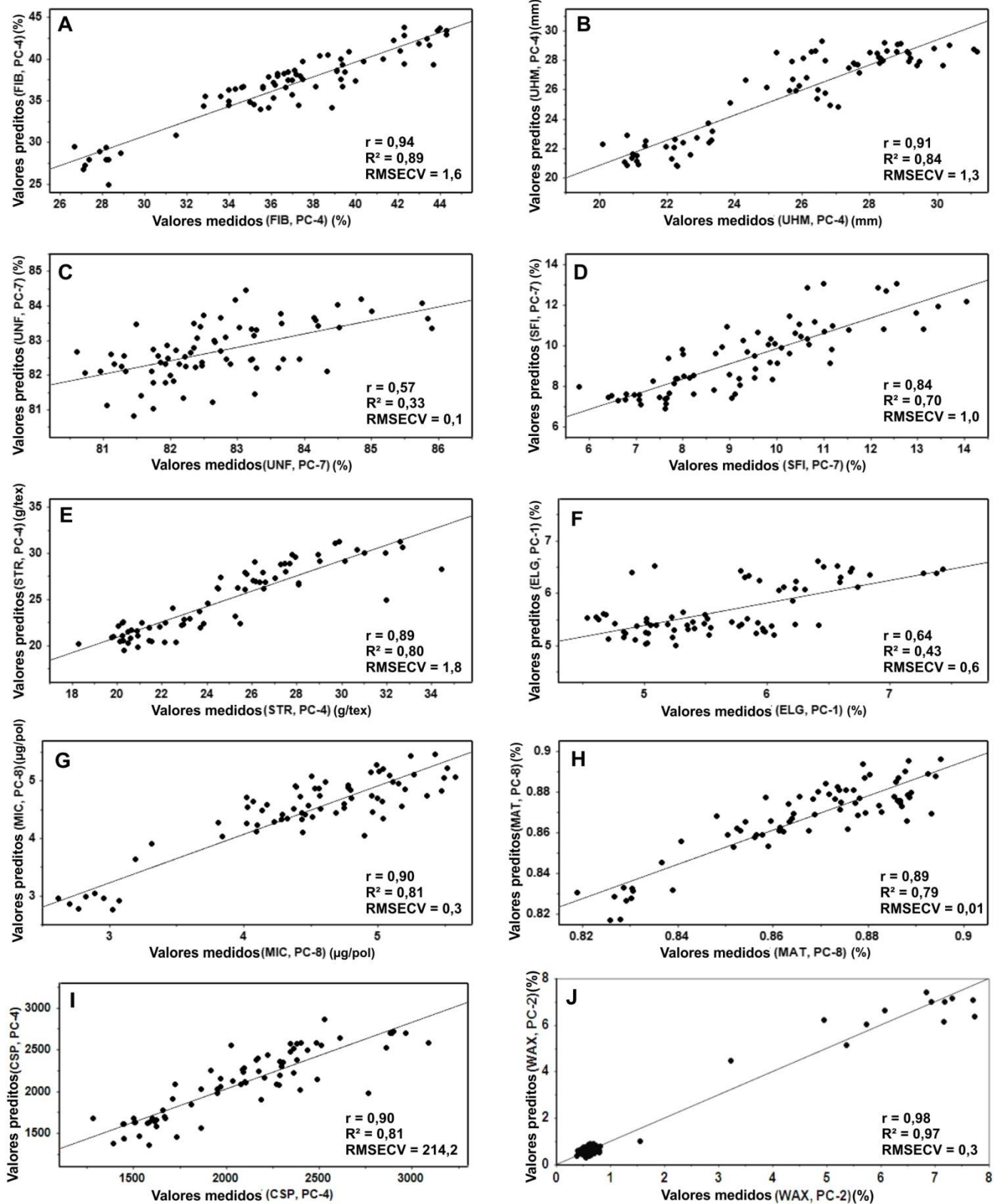


Figura 10: valores preditos vs. valores medidos para: rendimento de fibra (FIB) (A), comprimento médio (UHM) (B), uniformidade (UNF) (C), índice de fibras curtas (SFI) (D), resistência (STR) (E), alongamento à ruptura (ELG) (F), índice de micronaire (MIC) (G), maturidade (MAT) (H), índice de fiabilidade (CSP) (I) e teor de cera (WAX) (J).

A avaliação dos dados da Tabela 2 e da Figura 10 para rendimento de fibra, comprimento médio, índice de fibras curtas, resistência, micronaire e maturidade forneceram erros de validação cruzada consistentes com os métodos de referência observando. O número de amostras usadas neste estudo (72) foi suficiente para predizer a qualidade física da fibra de algodão com uma percentagem de erro baixa e aceitável, se comparado com estudos anteriores quando, na ocasião, um número menor de amostras (20) foi usado para prever, dentre outras propriedades, a maturidade e o micronaire em fibras brancas de algodão utilizando espectroscopia NIR (RAMEY, 1982).

Os atributos físicos em fibras de algodão naturalmente coloridas e brancas, fornecidos pelo sistema HVI, consideram indiretamente a relação entre o perfil de celulose e cera (PAN et al., 2010). Entretanto, suas determinações são laboriosas e complexas de serem executadas por métodos químicos clássicos. Assim, a maneira prática e rápida estabelecida como padrão para a indústria têxtil emprega os resultados fornecidos em sistema HVI.

Os resultados da predição de cera foram promissores, pois tendo em vista que o teor de cera em fibras de algodão tem sido impraticável pela indústria têxtil e melhoramento vegetal, por ser um método demorado, sujeita a erros e deveras onerosa, essa variável pode ser usada para aprimorar as técnicas de melhoramento de cultivares de fibras naturalmente coloridas ou brancas, com base na seleção de fenótipos com baixa quantidade de ceras em suas fibras. Assim como no melhoramento genético de novas cultivares de algodão, as indústrias têxteis também podem utilizar o NIR, juntamente com o método de calibração desenvolvido neste estudo, para classificar a fibra de algodão, colorida ou não, de acordo com o conteúdo de cera presente nas mesmas, com a finalidade de otimizar a produção e a qualidade do produto final.

Portanto, os modelos de calibração combinando medidas de reflectância de 400 a 2500 nm e regressão por PLS forneceram resultados em algodão de fibras de coloridas e brancas e de forma não destrutiva, rápida, com baixo custo, compatíveis com a técnica de HVI e a metodologia clássica de extração de cera.

5. CONCLUSÕES

A proposta desse trabalho consistiu-se em obter um método de calibração simples e não destrutivo para a predição de propriedades físicas (FIB, UHM, UNF, SFI, MIC, MAT, ELG, STR e CSP) e de teor de cera (WAX) de fibras de algodão branco e naturalmente colorido. Como estratégia analítica, aplicou-se a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), técnicas de pré-processamentos, análise de componentes principais e regressão por PLS.

Portanto, como conclusões pode se destacar:

1. As comparações entre resultados do teste de Tukey e análise exploratória por PCA é eficaz na observação do comportamento das variáveis em relação às amostras analisadas;
2. O pré-processamento mais eficaz para a calibração é a derivada de Savitzky-Golay;
3. Os modelos de calibração com espectros de reflectância VIS-NIR e a regressão por PLS permitem a predição das propriedades físicas do algodão analisadas em sistema HVI.
4. A metodologia proposta VIS-NIR-PLS fornece velocidade analítica e robustez para medições não destrutivas, requerendo um mínimo preparo da amostra, com baixos custos de instalação e operação quando comparada com o sistema HVI e as análises clássicas para teor de cera em fibras brancas e naturalmente coloridas de algodão.

6. REFERÊNCIAS

BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z. Biodiesel classification by base stock type (vegetable oil) using near infrared spectroscopy data. **Analytica Chimica Acta**, v. 689, n. 2, p. 190-197, 2011.

BARROS NETO, B. D.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1401-1406, 2006.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics A Practical Guide**. New York: Wiley, 1998.

BELTRÃO, N. E. M.; AZEVEDO, D. M. P., Eds. **O agronegócio do algodão no Brasil**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, v.1, 2 ed. 2008.

BRERETON, R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **The Analyst**, v. 125, n. 11, p. 2125-2154, 2000.

BRERETON, R. G. **Chemometrics. Data analysis for laboratory and chemical plant**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003.

BRUSHWOOD, D. E.; HAN, Y. J. Possible NIRS screening tool for entomological sugars on raw cotton. **Journal of Cotton Science**, v. 4, p. 137-140, 2000.

BUAINAIN, A. M.; BATALHA, M. O., Eds. **Cadeia produtiva do algodão**. Brasília: MAPA/SPA, v.4ed. 2007.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W., Eds. **Handbook of Near-infrared Analysis**. New York: Taylor & Francis Group, v.35, 3 ed. 2008.

CARVALHO, L. P. Algodão de fibra colorida no Brasil. In: 5º Congresso Brasileiro do Algodão, 2005, Salvador. **Anais...** Salvador: Embrapa Informação Tecnológica, 2005.

CAVALCANTI FILHO, P. F. D. M. B.; MOUTINHO, L. M. G. Cooperação institucional como estratégia inovativa: o caso do APL de confecções em Campina Grande (PB). **Revista de Economia Contemporânea**, v. 11, p. 475-507, 2007.

CLEVE, E.; BACH, E.; SCHOLLMEYER, E. Using chemometric methods and NIR spectrophotometry in the textile industry. **Analytica Chimica Acta**, v. 420, n. 2, p. 163-167, 2000.

CONRAD, C. M. Determination of Wax in Cotton Fiber A New Alcohol Extraction Method. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition**, v. 16, n. 12, p. 745-748, 1944.

CONRAD, C. M.; NEELY, J. W. Heritable relation of wax content and green pigmentation of lint in upland cotton. **Journal of Agricultural Research**, v. 66, p. 307-312, 1943.

DALE, L. M.; THEWIS, A.; BOUDRY, C.; ROTAR, I.; PĂCURAR, F. S.; ABBAS, O.; DARDENNE, P.; BAETEN, V.; PFISTER, J.; FERNÁNDEZ PIERNA, J. A. Discrimination of grassland species and their classification in botanical families by laboratory scale NIR hyperspectral imaging: Preliminary results. **Talanta**, v. 116, p. 149-154, 2013.

DUTT, Y.; WANG, X. D.; ZHU, Y. G.; LI, Y. Y. Breeding for high yield and fibre quality in coloured cotton. **Plant Breeding**, v. 123, n. 2, p. 145-151, 2004.

GAMBLE, G. Method for the prediction of the rate of +b color change in upland cotton (*Gossypium hirsutum* L.) as a function of storage temperatures. **Journal of Cotton Science**, v. 12, p. 171-177, 2008.

GONZÁLEZ, A. G. Use and misuse of supervised pattern recognition methods for interpreting compositional data. **Journal of Chromatography A**, v. 1158, n. 1, p. 215-225, 2007.

GORDON, S.; HSIEH, Y.-L., Eds. **Cotton: Science and Technology**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. 2007.

GULATI, A. N.; TURNER, A. J. **A Note on the early history of cotton**. India: Indian Central Cotton Committee, 1928.

HEARLE, J. W. S.; LOMAS, B.; COOKE, W. D. **Atlas of fibre fracture and damage to textiles**. Cambridge: Woodhead Publishing, 1998.

HUA, S.; WANG, X.; YUAN, S.; SHAO, M.; ZHAO, X.; ZHU, S.; JIANG, L. Characterization of pigmentation and cellulose synthesis in colored cotton fibers. **Crop Science**, v. 47, n. 4, p. 1540-1546, 2007.

HUANG, Z.; SHA, S.; RONG, Z.; CHEN, J.; HE, Q.; KHAN, D. M.; ZHU, S. Feasibility study of near infrared spectroscopy with variable selection for non-destructive determination of quality parameters in shell-intact cottonseed. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 654-660, 2013.

JAMRÓGIEWICZ, M. Application of the near-infrared spectroscopy in the pharmaceutical technology. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 66, p. 1-10, 2012.

JIA, D.; DING, T. Detection of foreign fibers in cotton using near-infrared optimal wavelength imaging. **Optical Engineering**, v. 44, n. 7, p. 076402-076402-6, 2005.

KELLEY, S. S.; ROWELL, R. M.; DAVIS, M.; JURICH, C. K.; IBACH, R. Rapid analysis of the chemical composition of agricultural fibers using near infrared spectroscopy and pyrolysis molecular beam mass spectrometry. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 1, p. 77-88, 2004.

LIU, Y.; FOULK, J. Potential of visible and near infrared spectroscopy in the determination of instrumental leaf grade in lint cottons. **Textile Research Journal**, 2013.

LIU, Y.; GAMBLE, G.; THIBOBEAUX, D. UV/visible/near-infrared reflectance models for the rapid and non-destructive prediction and classification of cotton color and physical indices. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v. 53, n. 4, p. 1341-1348, 2010.

MARTENS, H.; NÆS, T. **Multivariate Calibration**. New York: Wiley, 1989.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**.6. Harlow: Pearson, 2010.

MOREIRA, E. D. T.; PONTES, M. J. C.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U. Near infrared reflectance spectrometry classification of cigarettes using the successive projections algorithm for variable selection. **Talanta**, v. 79, n. 5, p. 1260-1264, 2009.

NÆS, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. **User friendly guide to multivariate calibration and classification**. Chichester: NIR Publications, 2002.

NUNES, P. G. A. **Uma nova técnica para seleção de variáveis em calibração multivariada aplicada às espectroscopias UV-VIS e NIR**. João Pessoa, 2008. 106f. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba.

O'CONNOR, R. T.; DUPRÉ, E. F.; MCCALL, E. R. Applications of Infrared Absorption Spectroscopy to Investigations of Cotton and Modified Cottons: Part II: Chemical Modifications. **Textile Research Journal**, v. 28, n. 7, p. 542-554, 1958a.

O'CONNOR, R. T.; DUPRÉ, E. F.; MITCHAM, D. Applications of Infrared Absorption Spectroscopy to Investigations of Cotton and Modified Cottons: Part I: Physical and Crystalline Modifications and Oxidation. **Textile Research Journal**, v. 28, n. 5, p. 382-392, 1958b.

PAN, Z.; SUN, D.; SUN, J.; ZHOU, Z.; JIA, Y.; PANG, B.; MA, Z.; DU, X. Effects of fiber wax and cellulose content on colored cotton fiber quality. **Euphytica**, v. 173, n. 2, p. 141-149, 2010.

PARMAR, M. S.; CHAKRABORTY, M. Thermal and burning behavior of naturally colored cotton. **Textile Research Journal**, v. 71, n. 12, p. 1099-1102, 2001.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 198-219, 2003.

PERKINS, H. H. Determination of Seed-Coat Fragments in Cotton by Solvent-Extraction and Infrared Spectrophotometric Analysis. **Textile Research Journal**, v. 41, n. 7, p. 559-563, 1971.

RAMEY, H. H. Estimating Quality Components of Natural Fibers by Near-Infrared Reflectance: Part I: Cotton Fiber Cross-Sectional Area and Specific Surface. **Textile Research Journal**, v. 52, n. 1, p. 20-25, 1982.

RODGERS, J.; BECK, K. NIR characterization and measurement of the cotton content of dyed blend fabrics. **Textile Research Journal**, v. 79, n. 8, p. 675-686, 2009.

RODGERS, J.; DELHOM, C.; HINCHLIFFE, D.; KIM, H. J.; CUI, X. A rapid measurement for cotton breeders of maturity and fineness from developing and mature fibers. **Textile Research Journal**, v. 83, n. 14, p. 1439-1451, 2013.

RODGERS, J.; FORTIER, C.; MONTALVO, J.; XIAOLIANG CUI; SHO YEUNG KANG; MARTIN, V. Near infrared measurement of cotton fiber micronaire by portable near infrared instrumentation. **Textile Research Journal**, v. 80, n. 15, p. 1503-1515, 2010a.

RODGERS, J.; MONTALVO, J.; DAVIDONIS, G.; VONHOVEN, T. Near infrared measurement of cotton fiber micronaire, maturity and fineness - a comparative investigation. **Textile Research Journal**, v. 80, n. 9, p. 780-793, 2010b.

RODRIGUES, L. O.; VIEIRA, L.; CARDOSO, J. P.; MENEZES, J. C. The use of NIR as a multi-parametric in situ monitoring technique in filamentous fermentation systems. **Talanta**, v. 75, n. 5, p. 1356-1361, 2008.

RORABACHER, D. B. Statistical treatment for rejection of deviant values: critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95% confidence level. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 2, p. 139-146, 1991.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627-1639, 1964.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. Belmont: Cengage Learning, 2014.

SUI, R.; THOMASSON, J. A.; GE, Y.; MORGAN, C. Multispectral sensor for in-situ cotton fiber quality measurement. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v. 51, n. 6, p. 2201-2208, 2008.

USDA. **The classification of cotton**. Washington: USDA, 2001.

USDA. **Cotton Standardization**. 2007. Disponível em: <
<http://www.ams.usda.gov/AMSV1.0/cotton>>. Acesso em: 10 de Fevereiro de 2014.

USTER®. **Uster HVI 1000 Application handbook**. Zurique: Uster Technologies Inc., 2008.

USTER®. **HVI 1000 User's Manual**. Zurique: Uster Technologies Inc., 2010.

VERAS, G.; GOMES, A. D. A.; SILVA, A. C.; BRITO, A. L. B.; ALMEIDA, P. B. A.; MEDEIROS, E. P. Classification of biodiesel using NIR spectrometry and multivariate techniques. **Talanta**, v. 83, n. 2, p. 565-568, 2010.

VIDAL NETO, F. C.; ANDRADE, F. P.; SILVA, J. L.; CARVALHO, L. P. **BRS Topázio**. Brasília, 2010. Acesso em: 28 de Janeiro.

WILLIAMS, P.; NORRIS, K., Eds. **Near-Infrared Technology**. St. Paul: American Association of Cereal Chemistry Inc., 2 ed. 2001.

XIAO, Y.-H.; ZHANG, Z.-S.; YIN, M.-H.; LUO, M.; LI, X.-B.; HOU, L.; PEI, Y. Cotton flavonoid structural genes related to the pigmentation in brown fibers. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 358, n. 1, p. 73-78, 2007.

ZAMORA, D.; BLANCO, M.; BAUTISTA, M.; MULERO, R.; MIR, M. An analytical method for lubricant quality control by NIR spectroscopy. **Talanta**, v. 89, p. 478-483, 2012.