

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Campus De Araraquara

Bruno William Rodrigues Pereira

**A utilização da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) em
laboratórios de Controle de Qualidade das usinas de segmento
Sucroenergético**

ARARAQUARA

2024

Bruno William Rodrigues Pereira

**A utilização da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) em
laboratórios de Controle de Qualidade em usinas de segmento
Sucroenergético**

Trabalho de conclusão de curso apresentado
à Faculdade de Ciências Farmacêuticas da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Bacharel em
Farmácia.

Orientador: Prof. Dr. André Gonzaga dos
Santos

ARARAQUARA

2024

P436u

Pereira, Bruno William Rodrigues.

A utilização da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) em laboratórios de Controle de Qualidade em usinas de segmento Sucroenergético / Bruno William Rodrigues Pereira. – Araraquara, 2024.
65 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação – Farmácia) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas.

Orientador: André Gonzaga dos Santos.

1. Química analítica. 2. Instrumentação quantitativa. 3. Cadeia produtiva. 4. Sacarose. 5. Cana-de-açúcar. I. Santos, André Gonzaga dos, orient. II. Título.

Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação – Faculdade de Ciências Farmacêuticas
UNESP Campus de Araraquara
Kazumi Tomoyose - CRB 8/10904

Esta ficha não pode ser modificada

Bruno William Rodrigues Pereira

**A utilização da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) em
laboratórios de Controle de Qualidade em usinas de segmento
Sucroenergético**

Trabalho de conclusão de curso apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Araraquara, para obtenção do título de Bacharel em Farmácia.

Data da defesa: 12/12/2024

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Gonzaga dos Santos
UNESP – Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Campus de Araraquara

Me. Sven Zalewski
UNESP – Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Campus de Araraquara

Me. Caio Humberto Perego
UNESP – Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Campus de Araraquara

RESUMO

A presente revisão da literatura teve como objetivo exemplificar como a técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) pode ser aplicada para realizar análises rotineiras em laboratório de controle de qualidade de produtos derivados da cadeia produtiva de usinas do segmento sucroenergético. O trabalho pretende introduzir ao leitor contextos e conceitos necessários para que se compreenda como se configura o método, seus requisitos de funcionamento, limitações, e benefícios, expondo de maneira simples e direta como o potencial do equipamento pode ser utilizado para agilizar as decisões da gestão de processos industriais, aprimorar a eficiência da linha de produção da usina, tornar o ambiente de trabalho mais seguro para os colaboradores e contribuir com políticas de sustentabilidade e preservação ao meio ambiente. A técnica consiste em uma análise embasada na intensidade exibida por bandas de absorções referentes a compostos presentes em uma amostra. Tal método de análise se destaca quando utilizado no setor sucroenergético devido à sua precisão e rapidez com que os resultados acerca da identificação qualitativa e quantitativa de componentes importantes para o processo produtivo (como a umidade do bagaço, a cor do açúcar, os açúcares redutores totais do mosto etc.) são entregues, possibilitando ao processo de fabricação identificar melhorias a serem realizadas. Em suma, se resume em uma técnica barata, rápida, eficiente e multifuncional, podendo ser aplicada em diversos produtos e subprodutos do âmbito sucroenergético.

Palavras-chave: química analítica; instrumentação quantitativa; cadeia produtiva; sacarose; cana-de-açúcar.

ABSTRACT

The present literature review aimed to exemplify how the near-infrared spectroscopy technique can be applied to perform routine analyses in the quality control laboratory of products derived from the production chain of sugar energy sector plants. This work intends to introduce the reader to the necessary contexts and concepts to understand the method's configuration, operating requirements, limitations and benefits, explaining in a simple and direct way how the equipment's potential can be used to expedite industrial process management decisions, improve production line efficiency, create a safe work environment for employees and contribute to sustainability and environmental preservation policies. The technique consists of an analysis based on the intensity displayed by absorption bands related to compounds present in a sample. This analytical method stands out when used in the sugar-energy sector due to its precision and the speed with which results regarding the qualitative and quantitative identification of important components to the production process (such as bagasse moisture, sugar color, total reducing sugar of the treacle, etc.) are delivered, allowing the manufacturing process to identify improvements to be made. In summary, it is a low cost, fast, efficient and multifunctional technique that can be applied to various products and by-products within the sugar-energy sector.

Keywords: analytical chemistry; quantitative instrumentation; production chain; sucrose; sugar cane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do espectro eletromagnético.	3
Figura 2 - Representação da região do infravermelho próximo no espectro eletromagnético.	4
Figura 3 - Representação do experimento de Herschel.	5
Figura 4 - Instrumentação básica de um espectrofotômetro.	7
Figura 5 - Foto de Karl. H. Norris.	8
Figura 6 - Foto de Karl H. Norris acompanhado de Dwight D. Eisenhower.	10
Figura 7 - Comparação dos resultados da porcentagem de umidade determinada pelo método de Karl Fischer e pelo método de espectroscopia no infravermelho próximo.	13
Figura 8 - Karl H. Norris operando o primeiro analisador NIR para óleo e soja em 1968.	14
Figura 9 - Esquema dos raios refletidos na superfície de um material e dentro de um material.	16
Figura 10 - Representação de uma aplicação do método de interactância.	17
Figura 11 - Engenho central em Piracicaba-SP (1881 - 1974) antes da reforma para abrigar eventos culturais, mostrando o estilo da construção de 1881.	22
Figura 12 - Propagação ortogonal dos campos elétricos e magnéticos e a definição do comprimento de onda (λ) representado através de um modelo ondulatório da radiação eletromagnética.	27
Figura 13 - Sistema vibracional harmônico (esquerda) e o sistema vibracional anarmônico (direita), demonstram a variação de energia potencial para níveis vibracionais com seus devidos comportamentos previsto pela mecânica quântica para cada tipo de sistema.	29
Figura 14 - Comprimento de onda aproximado dos achados espectrais ocasionado pela absorção da radiação no infravermelho próximo por grupos funcionais CH, OH e NH.	31
Figura 15 - Representação dos modos vibracionais do grupo CH ₂ em uma molécula, sendo (A) estiramento simétrico, (B) estiramento assimétrico, (C) deformação angular no plano, (D) torção, (E) deformação angular fora de plano e (F) deformação no plano. Para (D) e (E).	32
Figura 16 - Representação de cadeia produtiva de açúcar e etanol em usina sucroenergética.	36
Figura 17 - Torta presente em filtro rotativo.	37
Figura 18 - Espectros de NIR referentes a análise de Pol utilizando-se de calibração em Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (ou Partial Least Squares Regression - PLSR).	39
Figura 19 - Imagem representando cromatogramas de métodos referentes a análises de umidade em espectroscopia no infravermelho próximo.	40
Figura 20 - Imagem de caldeira de usina de cana-de-açúcar.	41
Figura 21 - Imagem representativa de bagaço de cana-de-açúcar.	42
Figura 22 - Imagem de uma moenda presente em uma usina de cana-de-açúcar.	42
Figura 23 - Imagem demonstrando uma representação por gráficos de barras de	

uma análise de Brix em espectroscopia no infravermelho próximo utilizando-se do método de calibração denominado como Variable Importance in Projection (VIP). 46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ART	Açúcares Redutores Totais
E2G	Etanol de Segunda Geração
ICUMSA	Comissão Internacional para Métodos Uniformes de Análise de Açúcar
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MIR	Mid Infrared
MLR	Multiple Linear Regression
NIR	Near Infrared
NIRS	Near Infrared Spectroscopy
PLSR	Partial Least Square Regression
VHP	Very High Polarization
VVHP	Very Very High Polarization
VIP	Variable Importance in Projection

SUMÁRIO

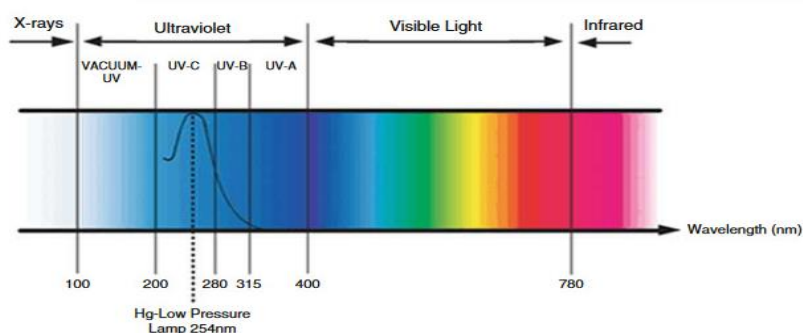
1 Introdução ao infravermelho próximo	3
2 Herschel e o descobrimento do infravermelho próximo	4
3 Os primeiros passos do infravermelho próximo aplicado a espectroscopia ...	6
4 Karl H. Norris e a introdução do método de infravermelho próximo na espectroscopia nos laboratórios de controle de qualidade do setor agrícola	7
5 O desenvolvimento de métodos de detecção nos primórdios da espectroscopia no infravermelho próximo	14
6 O processo de adaptação de métodos de calibração à espectroscopia no infravermelho próximo.....	16
7 A cana-de-açúcar no Brasil e seu desdobramento industrial no ramo sucroenergético	19
7.1 O início da cana-de-açúcar no Brasil	19
7.2 Um novo método de operar no mercado do açúcar como tentativa de modernização	21
7.3 O álcool como produto alternativo fabricado pelas usinas de produção de açúcar	22
7.4 A matéria prima vigente utilizada na agroindústria sucroenergética	24
7.5 A agroindústria sucroenergética e seu atual método de produção	25
7.6 Impactos ambientais e sociais da expansão industrial no âmbito sucroenergético	25
8 Como se configura a aplicação do método de espectroscopia no infravermelho próximo.....	28
9 Controle de processo na cadeia produtiva do açúcar e do etanol empregando espectroscopia no infravermelho próximo	34
9.1 Análise da Torta de filtro prensa.....	37
9.2 Análise do Bagaço	40
9.3 Análise do Mosto.....	44
9.4 Análise do Açúcar	46
10 Conclusão	51
REFERÊNCIAS.....	52

1 Introdução ao infravermelho próximo

A Espectroscopia no Infravermelho Próximo, conhecida em inglês como “NIRS” (Near Infrared Spectroscopy), utiliza métodos vibracionais que se baseiam em energia de fótons ($h\nu$) em uma amplitude de energia de $2,65 \times 10^{-19}$ até $7,96 \times 10^{-20} J$, cujo a amplitude de comprimento de onda a qual corresponde é de 750 a 2.500 nanômetros (nm) (Nicolai *et al.*, 2007). Por transmissão, reflexão ou através de interações intermoleculares os espectros podem ser registrados e, utilizando-se de meios físico-químicos, são capazes de fornecer informações acerca do comportamento vibracional das ligações moleculares entre elementos, como por exemplo, carbono e hidrogênio, oxigênio e hidrogênio, nitrogênio e hidrogênio, entre outros (Reich, 2005).

Para conseguirmos entender melhor a luz ou radiação infravermelha, precisamos primeiro ter ciência do significado da palavra luz. A luz é uma conformação de onda eletromagnética que, em forma de energia, se propaga em determinado espaço (Reich, 2005). A luz que enxergamos é a luz branca, também conhecida como luz visível, possui um comprimento de onda de 400 a 700 nm, e, incluídas entre estas medidas, podemos encontrar os comprimentos referentes às 7 cores visíveis, são elas o violeta (380 a 450nm), o azul (450 a 480nm), o ciano (480 a 490nm), o verde (490 a 560nm), o amarelo (560 a 580nm), o laranja (580 a 600nm) e o vermelho (600 a 700nm), como demonstrado na Figura 1.

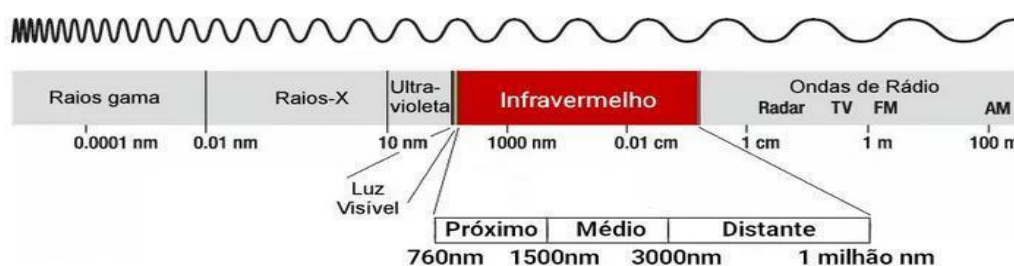
Figura 1 - Representação do espectro eletromagnético.



Fonte: Dadi; Yasir (2012)

O que chamamos de infravermelho próximo (ou NIR, termo advindo do inglês “Near Infrared”) nada mais é do que o espectro eletromagnético com comprimento de onda encontrado logo após o comprimento de onda da luz visível, tendo em vista que o comprimento de onda de luz visível se situa entre 380 e 700 nm e logo adiante já se pode identificar o comprimento de onda no NIR, encontrado entre 780 e 2.500 nm (Figura 2).

Figura 2 - Representação da região do infravermelho próximo (NIR) no espectro eletromagnético.



Fonte: Cardoso; Takiya (2021)

Definida entre 3×10^{11} Hz a aproximadamente 4×10^{14} Hz, a região do infravermelho é separada em mais outras duas subdivisões, o infravermelho médio (2.500 a 5.000 nm) e o infravermelho longínquo (5.000 nm a 1 mm).

2 Herschel e o descobrimento do infravermelho próximo

Em uma das primeiras revisões sobre espectroscopia molecular, feita por R. Norman Jones em 1985, é citado que o poeta e filósofo Lucrécio (99 a.C.) foi, provavelmente, o primeiro espectroscopista (McClure, 2003), devido a um de seus escritos que dizia:

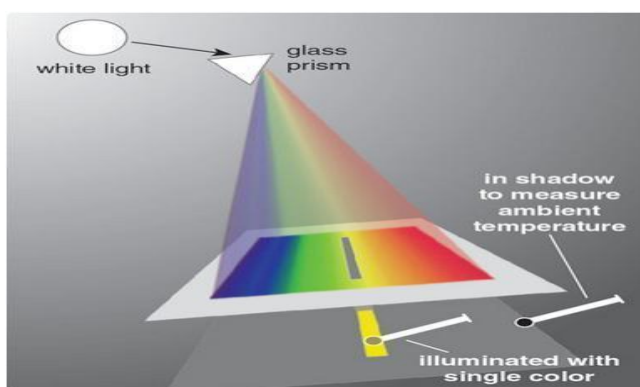
“Talvez o sol, brilhando acima com uma lâmpada rosada, esteja rodeado de muito fogo e calor invisível. Assim, o fogo pode vir acompanhado de radiância, o que aumenta a potência dos raios.”

Entretanto, a história da produção e medição da radiação espectral começa com a dispersão espectral de Isaac Newton, obtida através de um prisma de vidro

fosco em 1666. Após isso, depois de 134 anos (no ano de 1800), um estudioso que, na época era mais conhecido por ser músico profissional, astrônomo amador e construtor de telescópios, chamado William Herschel, entregou à Royal Society of London seus estudos que expunham a possibilidade de existir aquecimento mesmo que na ausência de luz. De acordo com Jones, Herschel se aprofundou nos estudos sobre os efeitos do aquecimento sobre o espectro visível devido a um desconforto causado pela transferência de calor ao utilizar telescópios refletores para observar o trânsito de Mercúrio através do sol (McClure, 2003).

Em seu experimento (representado pela Figura 3), Herschel utilizou um prisma de vidro que usou para dispersar a luz visível em feixes de espectros solares na parte superior de uma mesa, onde havia termômetros de mercúrio com bulbo enegrecidos medindo a temperatura dos espectros. Herschel observou que do espectro de cor azul até o espectro de cor vermelha a temperatura havia aumentado progressivamente. Após isso, ele decidiu colocar o termômetro em uma posição ligeiramente afastada do espectro vermelho, onde já não era possível enxergar quaisquer cores pertencentes ao espectro, porém mesmo assim a temperatura indicada no termômetro expressou um aumento, o que levou Herschel a concluir que ali havia uma espécie diferente de luz, uma que não poderia ser enxergada, ele então a denominou como infravermelha (Coblentz, 1949).

Figura 3 - Representação do experimento de Herschel.



Fonte: White (2012)

Herschel divulgou os resultados de seus estudos, porém, defendia que a luz e o aquecimento eram dois fenômenos diferentes, onde um poderia existir

independente do outro (McClure, 2003). Melloni (1798 – 1854) havia demonstrado que o calor radiante compartilhava de todas as mesmas propriedades qualitativas que a luz, sendo elas a reflexão, refração, difração, polarização, interferência, dentre outras. Tais constatações levaram os estudiosos do final do século XIX a cogitar que o calor e a luz eram essencialmente a mesma coisa ou que eram manifestações superficialmente diferentes do mesmo agente físico (Wisniak, 2002). Em 1832 a teoria unitária de Ampère demonstrou que a luz e o aquecimento não eram apenas associados, mas sim o mesmo fenômeno.

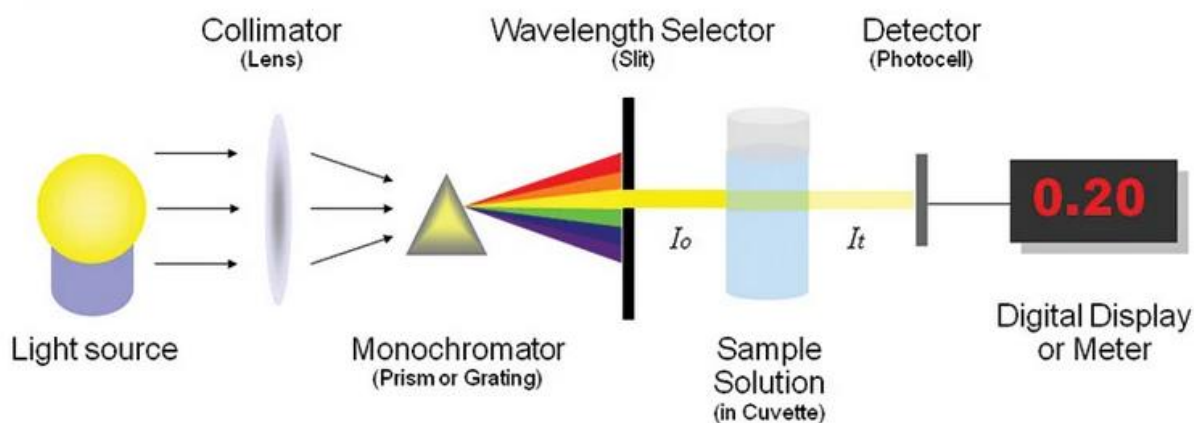
A próxima descoberta relevante acerca do tema nos leva a 1881, quando o astrônomo estadunidense Samuel Pierpont Langley (1834 – 1906) criou o bolômetro, sendo constituído de um fino fio de platina ligado a um apêndice de ponte de Wheatstone, tendo Langley posteriormente construído um espectrômetro de infravermelho utilizando-se desta peça (McClure, 2003).

Porém, um verdadeiro interesse na espectroscopia no infravermelho médio – localizado de 2.500 a 5.000 nm – surgiu somente com o começo da segunda guerra mundial, quando o estudo de materiais como petróleo e borracha estavam em foco. Devido a esses acontecimentos, o grau de importância da “Fingerprint Region”, que é localizada na zona do infravermelho médio, ofuscou o potencial da NIRS por muitos anos.

3 Os primeiros passos do infravermelho próximo aplicado a espectroscopia

Sobre os estudos no âmbito da NIRS, podemos considerar W. W. Coblentz como o primeiro estudioso das Américas, e talvez até do mundo. Usando um prisma de quartzo e um radiômetro feito por ele mesmo, Coblentz conseguiu bandas de absorção na região de 800 a 2.800 nm. O modelo da Figura 4, representa uma constituição básica de um espectrofotômetro.

Figura 4 - Instrumentação básica de um espectrofotômetro.



Fonte: Dadi; Yasir (2012)

Coblentz especulou que essas bandas fossem parte de uma série harmônica que se estenderia até 13.700 nm e que essas bandas estariam em associação com a presença de grupos de CH. Hipótese que foi confirmada em 1928 por F. S. Brackett, que, também atuando pela Universidade da Califórnia, demonstrou que as bandas por volta de 1.200 nm poderiam ser referentes a ligações relacionadas aos grupos CH₃ em 1.190 nm, CH₂ em 1220 nm (McClure, 2003).

Contudo, a NIRS fora negligenciada por décadas, muito devido a métodos que atuavam em outros níveis energéticos serem úteis para analisar materiais mais lucrativos, como por exemplo o Raman (que atua na radiação do infravermelho médio), capaz de analisar materiais como o petróleo (Finney Jr, 2019).

A NIRS passa a receber mais atenção somente após ter sido testado como um método de controle de qualidade pertencente ao setor agrícola, sendo o maior responsável pela adaptação de seu método o pesquisador estadunidense chamado Karl Howard Norris (Finney Jr, 2019).

4 Karl H. Norris e a introdução do método de infravermelho próximo na espectroscopia nos laboratórios de controle de qualidade do setor agrícola

Karl Howard Norris (1921-2019), Figura 5, considerado o pai da NIRS, nasceu no dia 23 de maio em Glen Richey, no estado norte-americano da Pennsylvania, tendo crescido na fazenda de sua família, com a companhia de seus 6 irmãos. Após finalizar, com honras, o seu ensino médio, ingressou no curso de engenharia agrícola na Universidade do Estado da Pennsylvania, onde obteve o grau de bacharel em 1942 (Finney Jr, 2019).

Figura 5 - Foto de Karl. H. Norris.



Fonte: Finney Jr (2019)

Tendo finalizado sua graduação na Pennsylvania, ele entrou para a “US Army Signal Corps” um programa das forças armadas americanas, situado na Universidade de Chicago, onde obteve treinamento avançado em rádio, eletrônicos e micro-ondas, sendo qualificado como bacharel em física ao final de seu treinamento. Ele se tornou instrutor e se manteve no programa até decidir se voluntariar para serviço militar no Departamento de Serviços Estratégicos do Exército Americano durante a segunda guerra mundial. Com isso, foi enviado para a Índia, onde serviu como engenheiro de rádio pertencendo à “Airplane and Marine Company” até o fim dos conflitos em 1946 (Williams, 2019).

Com o final da guerra e de volta aos Estados Unidos da América, Norris participou do desenvolvimento de instrumentos para pesquisas na área da biofísica, atuando como engenheiro de eletrônicos pelo Instituto de Radiobiologia e Biofísica da Universidade de Chicago. Contudo, Norris deu início aos seus trabalhos de maior impacto quando, em 1950, entrou para o Laboratório de Pesquisas Instrumentais do

Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, localizado no Centro de Pesquisa de Agricultura em Beltsville, Maryland, onde conduziu pesquisas para o desenvolvimento de novos instrumentos e métodos voltados para avaliar qualidade de mercadorias de origem agrícola, dando atenção principalmente a produtos cuja demanda não estava somente na quantidade, mas também na qualidade (Finney Jr, 2019).

Como primeiro projeto, em 1952, Norris desenvolveu uma máquina que, utilizando princípios da transmissão de luz e princípios da reflexão, avaliava pela cor da casca a qualidade de um ovo, além de conseguir detectar resquícios de sangue na parte interna dos ovos e bactérias que poderiam causar deteriorações no produto. A invenção foi um sucesso, pois até então, a qualidade dos ovos era avaliada de unidade por unidade, através da ovoscopia, que consistia em uma observação manual do conteúdo do ovo, posicionando-o entre uma fonte de luz e o observador (NIR News, 1996).

O primeiro passo de Norris e sua equipe no desenvolvimento dessa máquina foi estudar sobre as propriedades ópticas dos ovos. O centro de pesquisa possuía um espectrofotômetro Beckman DU, que até então estava sendo usado para medir as propriedades de transmitância na região de luz visível da casca, gema e clara de ovos, porém, após passar por pequenas modificações em sua estrutura, possibilitou leituras na mesma região em ovos inteiros, o que proporcionou aos cientistas o desenvolvimento do método para a detecção de sangue em ovos de casca branca (Norris, 1996).

Sabendo que o frescor é o principal parâmetro de avaliação da qualidade da casca de um ovo, Norris deu início a um experimento para estudar os efeitos nas propriedades ópticas das cascas com o passar do tempo - sendo proporcionado pelo espectrofotômetro modificado - a medição da transmitância de ovos de casca branca inteiros sobre a região espectral de 550 a 950 nm. A equipe então coletou um ovo e imediatamente o pôs para análise no espectrofotômetro, com o objetivo de coletar o seu espectro em função do tempo. E para a alegria dos cientistas, analisando o espectro emitido pela máquina, foi possível identificar uma clara mudança ocasionada pelo passar do tempo. Esse foi o primeiro projeto de sucesso de Norris utilizando-se da região no NIR (Norris, 1996).

Em 1953, o presidente estadunidense Dwight D. Eisenhower conheceu Norris durante uma visita ao Centro de Pesquisas de Agricultura em Beltsville e se

surpreendeu com sua invenção (Figura 6) tendo posteriormente escrito uma carta ao diretor do centro, onde elogiava Norris e seu projeto, o que ajudou o cientista a receber uma condecoração do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos em 1955 (NIR News,1996).

Figura 6 - Foto de Karl H. Norris acompanhado de Dwight D. Eisenhower.



Fonte: NIR News (1996)

Após o sucesso de seu primeiro projeto, Norris prosseguiu a basear suas pesquisas na área da transmitância de luz e princípios da reflexão, utilizando estas técnicas para averiguar a qualidade interna de produtos agrícolas (Norris, 1996). Como uma de suas descobertas, atestou que defeitos internos em maçãs e batatas alterariam a transparência destes produtos em certos comprimentos de ondas de luz, uma grande descoberta, tendo em vista que antes de Norris estudar e compilar informações sobre suas características de transmitância, estes produtos eram tidos como opacos (Abbot *et al.*, 1997)

Neste momento de sua história, Norris não tinha a intenção de trabalhar especificamente com a NIRS, devido à impossibilidade de seus equipamentos em detectar comprimentos de ondas acima de 1.000 nm (Norris, 1996). Tal barreira foi quebrada somente quase uma década depois, quando em companhia de Joe. R. Hart e Calvin Golumbic, foi feito um estudo com a utilização de NIRS para a medição de umidade em sementes. O artigo de 1962 denominado “Determination of the Moisture Content of Seeds by Near-Infrared Spectrophotometry of Their Methanol Extracts”

demonstrou que o método em vigor para determinar a umidade de sementes e grãos, que consistia em um procedimento de moagem seguido de extração via metanol e adição de reagente de Karl Fisher, poderia ser adaptado ao substituir a adição do reagente pelo método de NIRS (Hart; Norris; Golumbic, 1962).

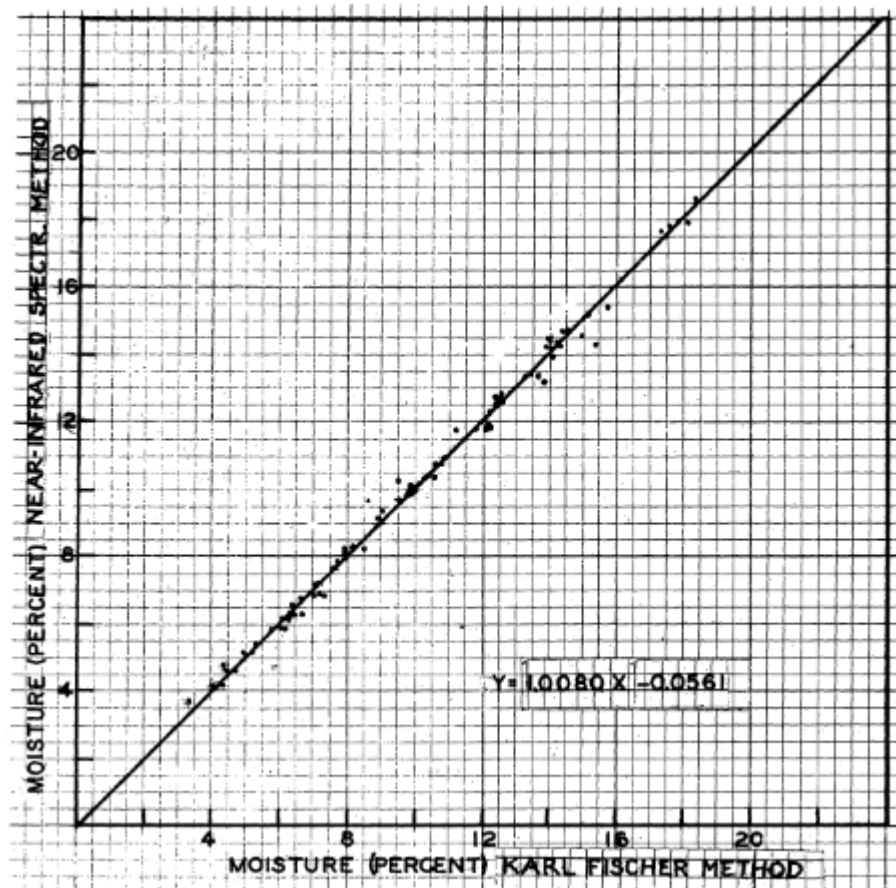
Mesmo com a forte absorção de luz causada pela presença do metanol no método NIRS, uma janela de oportunidade no espectro presente entre 1.700 e 2.000 nm permitiu a medição da banda espectral de água localizada a 1.930 nm. Usando o metanol do mesmo lote que fora utilizado para preparar o extrato, foram balanceados os feixes e a amostra que estava para ser analisada pelo espectrofotômetro e, com esses dados, foi traçada a linha base correspondendo a zero absorbância entre as regiões de 1.800 e 2.000 nm. Com a realização da análise, foi subtraído o valor da linha base de absorbância em 1.800 nm pelo número do pico de absorbância encontrado em 1.930 nm para obter o número de absorbância referente ao extrato (Hart; Norris; Golumbic, 1962).

A quantidade de umidade na amostra foi calculada tendo como referência a curva de calibração montada a partir dos resultados obtidos com o emprego do método de Karl Fischer e, com a colaboração da calibração via mínimos quadrados, foi concluída como linear a relação entre os números de absorbância e os números relacionados ao peso de água contidos no material analisado, sendo assim, os dados são responsivos à lei de Beer's, que indica uma relação diretamente proporcional entre a concentração de uma solução e sua absorbância (Hart; Norris; Golumbic, 1962).

A partir deste ponto, utilizando-se do espectrofotômetro Perkin-Elmer® modelo 4000A, foram realizadas análises de 65 amostras utilizando tanto o método de Karl Fischer (e tendo os seus resultados como o padrão) quanto o método NIRS, tendo os resultados deste último sendo determinados como uma função em relação aos resultados padrões - do método de Karl Fischer - na equação $y = 1,0080x - 0,0561$ que, neste caso, atua como a função linear que melhor se encaixa ao método estatístico de mínimos quadrados (Hart; Norris; Golumbic, 1962).

O desvio padrão advindo da curva de calibração utilizada nas análises foi de $\pm 0,05\%$ e o desvio padrão - dado através da regressão - para os resultados apresentados pelo espectrofotômetro são de $\pm 0,24\%$. Na Figura 7 - em função da equação $Y = 1.0080X - 0.0561$ - são comparados os resultados da porcentagem de umidade identificada pelo método de Karl Fischer e pelo método NIRS:

Figura 7 - Comparação dos resultados da porcentagem de umidade determinada pelo método de Karl Fischer e pelo método NIRS.



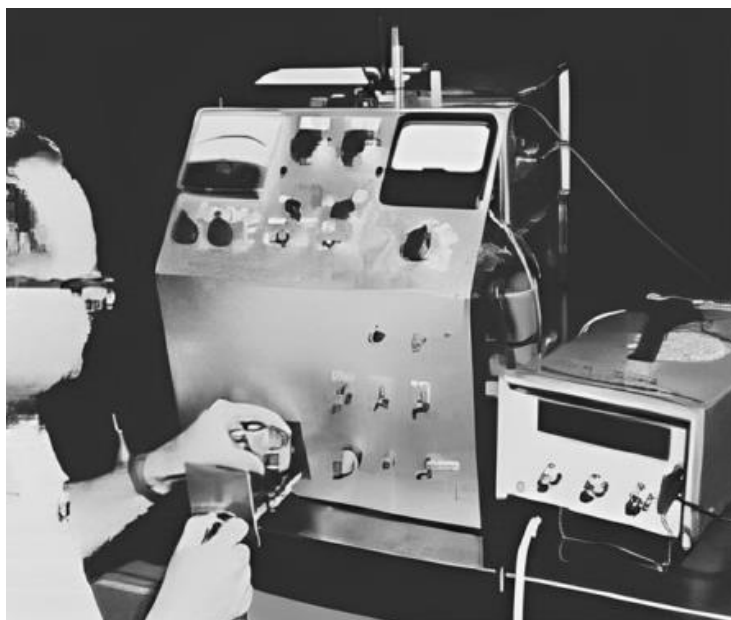
Fonte: Hart; Norris; Golumbic (1962)

Tais dados certificaram a eficácia e confiabilidade do método de medição de umidade utilizando-se da NIRS em grãos e sementes, um grande feito no âmbito do meio ambiente e sustentabilidade em relação ao setor de controle de qualidade, tendo em vista que o método desenvolvido utilizando a NIRS é realizado por reagentes menos nocivos à saúde, além de ser uma técnica mais fácil e mais rápida quando comparada com o método de Karl Fischer (Hart; Norris; Golumbic, 1962).

O experimento foi um sucesso, porém, o equipamento usado pela equipe não tinha as especificações necessárias para ser usado em estudos espectroscopicamente mais complexos, o que levou Norris e seu time a adquirir um espectrofotômetro Cary® modelo 14, tal espectrofotômetro (Figura 8) - passava

constantemente por modificações conforme as exigências tecnológicas para a realização dos estudos fossem elevadas.

Figura 8 - Karl H. Norris operando o primeiro analisador NIR para óleo e soja em 1968.



Fonte: Norris (1996)

A aquisição deste novo instrumento no laboratório de Norris possibilitou que, ainda na década de 1960, fosse realizado por Norris e Hart um estudo sobre a forma direta de determinação espectrofotométrica da quantidade de umidade presente em grãos e sementes (Norris; Hart, 1996). Neste estudo foi investigada a região espectral de 700 a 1.100 nm de produtos agrícolas como trigo, farinha de trigo, farelo de trigo e soja, sendo possível relacionar as determinações de umidade na região de 1.940 a 2.080 nm com os resultados de teste de quantificação de umidade feitos em método de cálculo por perda de peso através de aquecimento a forno e pelo método de Karl Fischer (para grãos de soja). A curva de calibração configurada proporcionou resultados com desvios de 0,28 a 0,37 % para produtos com uma composição de 0 a 20 % de umidade.

Mais uma vez o método de NIRS se mostrou promissor, porém, Norris e sua equipe notaram que o método de espectroscopia por transmissão demonstrou sérias limitações quando posto para atuar em amostras contendo interfaces de dispersão,

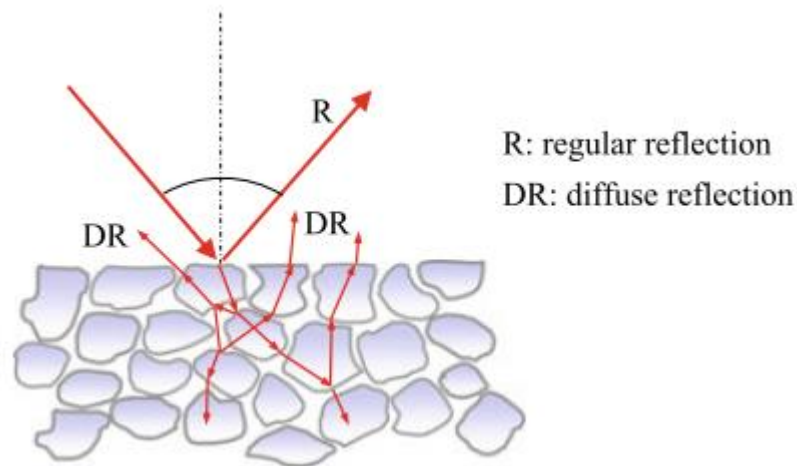
devido a radiação estar sendo refletida pela amostra em análise (Norris, 1996). A partir deste ponto, juntamente com David R. Massie, Norris focalizou suas pesquisas com o intuito de explorar o âmbito da reflectância difusa no NIR, o que permitia o estudo de características espectrais de amostras sólidas opacas, baseada no princípio que a luz refletida pelo material não vem somente da superfície mas parte também é refletida internamente - diferentemente do método até então utilizado que se aproveitava dos conceitos de transmitância, baseando-se na quantidade de feixes de espectros no NIR que passam “com sucesso” por uma amostra e chegam ao detector do espectroscópio (Norris, 1996).

5 O desenvolvimento de métodos de detecção nos primórdios da espectroscopia no infravermelho próximo

Mudanças nos métodos de detecção ocorreram principalmente pelas limitações impostas pelo método de transmitância, que se empregava adequadamente a amostras compostas por líquidos límpidos ou camadas sólidas finas como por exemplo soluções, suspensões, filmes, fibras etc. Em contraponto, o método de reflectância possui aplicabilidade em materiais que contêm massa, como exemplo podemos citar pequenas frutas, comprimidos e grãos (Ozaki *et al.*, 2021).

No método de reflectância os raios incidentes sofrem reflexão pela superfície da amostra, mas também ocasionam um efeito de transmitância ao atuarem por baixo da superfície, resultando em inúmeras refrações e reflexões que voltam a atingir a superfície das partículas da amostra analisada (Figura 9). Esse tipo de aplicação de raios é chamado de reflectância difusa, sendo possível aplicar a transmitância de luz aproveitando-se do espaço interno do material absorvedor (que neste caso seria a amostra) (Siesler *et al.*, 2002).

Figura 9 - Esquema dos raios refletidos na superfície de um material e dentro de um material.



Fonte: Ozaki *et al.*, (2021)

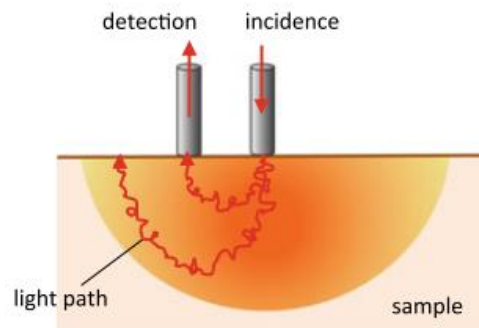
Após atingirem a superfície da amostra e serem emitidos em diversas direções aleatórias, componentes de hardware que constituem a parte interna do espectroscópio são responsáveis por integrar estes raios e traduzi-los em dados, sendo possível notar que nas medições realizadas utilizando-se de reflectância difusa a amostra se comporta como uma espécie de refletor (Ozaki *et al.*, 2021).

Entretanto, a comunidade científica de espectroscopia concluiu que a reflexão regular advinda da superfície deve ser evitada o máximo possível, pois - apesar de possuir alta intensidade - agrega baixo valor informacional. Como solução, o método de interactância para medições no NIR é constantemente utilizado para a análise de amostras sólidas, isso é devido à separação física dos componentes responsáveis pela irradiação e detecção de raios, levando somente a luz produzida pela reflectância difusa ao detector do espectroscópio. Normalmente, a sonda contendo tanto a parte de irradiação quanto a de detecção é levada rente à amostra, sendo o modo mais comumente utilizado em equipamentos estacionários (Ozaki *et al.*, 2021).

Um aspecto interessante desse método (Figura 10) é que ao distanciar a peça de irradiação da peça de detecção, é possível obter dados referentes à parte mais rasa e superficial da amostra, porém, ao aumentarmos a distância entre as peças, os dados obtidos pela luz da reflectância difusa nos trazem informações mais acerca da

profundidade da amostra, podendo assim ser explorados diferentes perfis da amostra partindo apenas do distanciamento das sondas (Siesler *et al.*, 2002).

Figura 10 - Representação de uma aplicação do método de interactância.



Fonte: Ozaki *et.al.*, (2021)

Após realizar mudanças estruturais no espectroscópio Cary® modelo 14 do laboratório (devido à sua má adequação para os experimentos realizados pela equipe por conta de problemas referentes à relação entre sinal e ruído) Massie se responsabilizou pela engenharia desenvolvida - tanto no âmbito de hardware quanto de software - para possibilitar o uso do método de reflectância difusa no NIR, sendo necessário desenvolver um método de calibração por análise em regressão linear múltipla (Norris, 1996).

6 O processo de adaptação de métodos de calibração à espectroscopia no infravermelho próximo

A origem do método de calibração por análise em regressão linear múltipla se encontra a partir dos métodos de análise exploratória de dados, podendo também ser classificados como métodos de classificação não supervisionada, sendo não revelado ao modelo quaisquer tipo de informação acerca da origem das amostras o motivo do emprego do termo não supervisionada. Esse método tem como ênfase a redução de dimensões de dados, a verificação de presença de agrupamentos naturais de amostra

e a obtenção de informações relevantes presentes em padrões, sendo reconhecimento de padrões um outro modo de se referir a estes métodos (Tibola *et al.*, 2018).

Informações advindas de modelos exploratórios podem ser visualizadas em dendrogramas ou em gráficos de dispersão simples, facilitando para o analista a identificação de tendências e padrões presentes em grandes conjuntos de dados, algo que não seria facilmente percebido caso as variáveis fossem observadas uma de cada vez (Tibola *et al.*, 2018).

Dentre os mais importantes métodos quimiométricos exploratórios destaca-se a PCA, oriunda do inglês “Principal Component Analysis”, devido à sua compreensão teórica ser um pré-requisito para conseguirmos entender uma vasta gama de métodos quimiométricos e calibração multivariada. Usada com o intuito de reduzir dimensionalidade e identificar padrões nos perfis espectrais, a PCA utiliza os “componentes principais” - que são um seletor conjunto de variáveis não relacionadas - para expressar combinações lineares advindas das variáveis originais, sendo estes componentes principais ordenados de acordo com a quantidade de variância que expressam através de seus dados (Pasquini, 2003).

A aplicação do método PCA ocorre com a centralização dos dados e busca de variáveis que possam contribuir de maneira equivalente para a análise. Tais variáveis, após encontradas e organizadas em uma matriz de dados espectrais - onde as linhas representam as amostras e as colunas representam os valores de absorção em diferentes comprimentos de ondas - servem de base para o cálculo das componentes principais, que se traduzem em combinações lineares advindas de variáveis originais (no caso, de comprimento de onda) sendo ordenadas de acordo com sua relevância informacional e, no espaço original de dados, se demonstrando como vetores ortogonais. As componentes principais se alinham de uma forma em que a primeira componente seja a responsável por conter o maior número de variância, em sequência, as outras componentes expressam menos variância a cada vez que uma nova componente é integrada ao modelo, sendo o seu coeficiente particular o responsável por indicar a importância/relevância relativa de cada variável que constitui a componente principal. Posteriormente a este processo, com o intuito de reduzir a dimensionalidade, somente as componentes principais capazes de contextualizar e explicar a maior parte da variação encontrada nos dados espectrais são selecionadas para construir o modelo de calibração (Tibola *et al.*, 2018).

Norris e sua equipe sabiam que ao trabalhar como espectro de infravermelho teriam que lidar com um número imenso de variáveis, onde o modelo de calibração configurado pelos moldes da calibração multivariada é a melhor alternativa disponível, pois é capaz de proporcionar determinações diretas mesmo que esteja ausente o sinal analítico, presentes interferentes (desde que estes interferentes citados tenham participado do conjunto de calibração), além de ser possível obter quantificações simultâneas - partindo-se do mesmo conjunto de espectros - ao analisar mais de um analito ou propriedade (Norris, 1996).

O modelo de calibração se inicia utilizando-se de, no mínimo, dois conjuntos de amostras, sendo o primeiro denominado de “conjunto de calibração” onde, pela preparação de amostras que já se conhece a composição ou pela utilização de métodos de referências, já são conhecidas as propriedades ou valores de concentração a ser determinados, tais valores que - em conjunto com os espectros - servem de base para ser obtido os coeficientes de regressão. Já o outro conjunto de dados é referente à validação, onde o modelo desenvolvido é acionado, sendo seu objetivo prever as concentrações de amostras independentes, tendo sido estas não incluídas no modelo de calibração (Norris, 1996).

Caso não seja possível saber previamente a composição das amostras - situação recorrente quando se trata da análise de grãos e sementes - é necessário utilizar-se de algum método capaz de selecionar as amostras que serão incluídas no modelo de calibração que mais representam o conjunto de material disponível inicialmente, sendo o número de amostras de validação em quantidade suficiente para representar, através dos testes, uma generalização das previsões (Tibola *et al.*, 2018).

Tendo a exigência de que todas as espécies absorventes no sistema sejam conhecidas desde o início da calibração, o método de mínimo quadrados clássicos é descartado no que tange a calibração para métodos de análises espectrais em produtos agrícolas e, com isso, o uso da calibração multivariada inversa é o método preferível para realizar-se tais análises (Tibola *et al.*, 2018).

Na calibração multivariada, onde são seguidas as diretrizes da calibração inversa, é definido um esquema de variáveis independentes - nesse caso, os espectros - contidos na matriz “x” e sendo presente a variável dependente a ser prevista (podendo esta ser acima de uma unidade) contida no vetor “y”. Com isso, o modelo se traduz matematicamente em $y = xb$, onde “b” é o vetor dos coeficientes de

regressão, em referência a cada variável (comprimento de onda) em “x” (Tibola *et al.*, 2018).

Sendo a regressão linear múltipla, em inglês “Multiple Linear Regression” ou “MLR”, a maneira mais simples de se estimar o vetor de regressão “b” na equação $y = xb$, foi ela escolhida como o método de calibração predominante na altura em que Massie e outros cientistas presentes no laboratório de Norris estudavam acerca do aprimoramento de sistemas eletrônicos das máquinas de espectroscopia e dos métodos de análise e de calibração utilizados para análises em produtos agrícolas (Norris, 1996).

E foi utilizando-se do método de calibração em regressão linear múltipla em análises espectrofotométricas por reflectância difusa que, em 1968, acompanhado do cientista israelense Itamar Ben-Gera, fora publicado um artigo demonstrando que os métodos até então desenvolvidos eram capazes de determinar, de maneira direta e precisa, a quantidade de umidade em grãos de soja (Ben-Gera & Norris, 1968), sendo a máquina utilizada para tal estudo classificada por Norris como um instrumento robusto, completo e pioneiro em análises de produtos agrícolas na região do NIR (Norris, 1996).

Através desta concepção, podemos considerar a confecção deste instrumento como um marco para a história das análises laboratoriais, pois o seu sucesso possibilitou e promoveu uma tecnologia de análise não invasiva, rápida, barata, sustentável, eficiente, precisa e segura para todo o setor de controle de qualidade de produtos agrícolas, tornando assim, a NIRS, um método indispensável para companhias que - sem deixar de lado conceitos que remetem à sustentabilidade e cuidados ao meio ambiente- almejam se consolidar no mercado de alimentos e derivados, podendo ser aplicado para elevar a performance de processos produtivos de vários ramos, como por exemplo, o de produtos advindos de procedimentos realizados em usinas de segmento sucroenergéticos.

7 A cana-de-açúcar no Brasil e seu desdobramento industrial no ramo sucroenergético

7.1 O início da cana-de-açúcar no Brasil

Originária do sudeste asiático e tendo primeiramente sido plantada na Ilha da Madeira e nos Açores, a cana-de-açúcar apresentou um crescimento notável em um clima de similaridade à mais extensa colônia portuguesa - hoje conhecida como Brasil - resultando em sua implantação à citada colônia transatlântica já no século XVI. O império português, sabendo que o açúcar era uma especiaria de grande apreciação pelo mercado europeu, se aproveitou da abundância de terras e da exploração da mão de obra indígena e escolheu a cana-de-açúcar como o primeiro produto a ser cultivado em seu novo território (Rodrigues; Ross, 2020).

O clima brasileiro oferece condições adequadas às necessidades fisiológicas da cana, pois possui, na maioria de seu território, alternâncias entre uma estação úmida - adequada para o plantio e crescimento da planta - e uma estação seca, necessária para o aumento de teor de sacarose. A estação predominante seca era também útil para que fossem transportadas as cargas de cana ao engenho, possibilitando também o uso de madeira nas fornalhas (Rodrigues; Ross, 2020).

A cana-de-açúcar perdeu seu título de produto com maior importância para a colônia portuguesa a partir do século XVII, quando o baixo investimento em infraestrutura se somou à concorrência acirrada com a Companhia das Índias Orientais e suas colônias localizadas no Caribe e Antilhas, levando o império português a direcionar seus esforços à busca de metais preciosos durante todo o século XVIII e posteriormente ao cultivo de café como principal investimento econômico durante o século XVIII. Uma das principais vantagens do café sobre a cana-de-açúcar nesta altura era, além de seu atrativo preço de mercado, a sua facilidade de transporte, pois poderia ser transportado pelas estradas de baixíssima qualidade do território brasileiro sem que estragasse (Rodrigues; Ross, 2020).

Com a intensificação da exploração de mão de obra africana escravizada no final do século XVII a escravidão se tornou um dos alicerces da produção de produtos derivados da cana-de-açúcar no Brasil, movendo a força de trabalho indígena para a área de serviços não-especializados, sendo os escravizados de origem africana os escolhidos para exercer atividades voltadas para a produção canavieira. O escravizado era submetido a situações desumanas, com precárias condições de trabalho, alojamento, alimentação e constante violência (Abud, 2020).

A obsolescência tecnológica somada com o uso de mão de obra escrava, falta de matérias-primas coadjuvantes - como a lenha - e ausência de apoio governamental

aos senhores de engenho, resultaram em uma nova era para o mercado de produção de açúcar em solo brasileiro, levando no ano de 1875 a promulgação das leis de 29 de setembro e 6 de novembro sobre os engenhos centrais, marcando a substituição dos engenhos e seu formato arcaico por usinas de produção de açúcar que ficaram conhecidas como “Engenho central” (Figura 11).

Figura 11 - Engenho central em Piracicaba-SP (1881 - 1974) antes da reforma para abrigar eventos culturais, mostrando o estilo da construção de 1881.



Fonte: Fontanetti; Bueno (2017)

7.2 Um novo método de operar no mercado do açúcar como tentativa de modernização

A principal intenção com a aplicação da estrutura de engenhos centrais era criar uma “Divisão de trabalho”, ou seja, distinguir a função de cada participante do comércio de açúcar, onde o agricultor - que antes era também responsável pelo engenho - seria responsável somente pela plantação da cana-de-açúcar se especializando unicamente nesta função, direcionando seus recursos financeiros a melhorias como fertilizantes, irrigação e etc., aumentando assim a produtividade e eficiência de sua função no mercado da nacional da cana (Fontanetti; Bueno, 2017).

Em contraponto, os proprietários de engenhos centrais teriam a opção de direcionar seus recursos financeiros somente a assuntos referentes à infraestrutura

de suas propriedades, investindo em maquinários de qualidade e novas tecnologias industriais (Fontanetti; Bueno, 2017).

Como resultado da implantação desse novo sistema, ocorreram alguns avanços no mercado do açúcar durante o período colonial, porém de baixo impacto e pontuais, visto que para providenciarem tais mudanças estruturais era demandado um processo de quebra de estruturas arcaicas que dependiam de estabilidade financeira, apoio governamental e, principalmente, um orçamento inalcançável para a grande maioria dos senhores de engenho (Fontanetti; Bueno, 2017).

Tais falhas foram identificadas pelo governo imperial e em 1875 fora promulgado o Decreto Legislativo número 2.687, que concedia apoio financeiro às companhias que se propunham a adotar a ideia de engenhos centrais e o aperfeiçoamento tecnológico do processo de produção de açúcar nacional. O governo manteve vivo o uso da denominação “Engenhos centrais” até o ano de 1909, quando a produção de açúcar em usinas tornou-se a principal forma de investimento pelo governo republicano no mercado da cana (Fontanetti; Bueno, 2017).

Uma grande parte do êxito do método de produção de açúcar por usinas - que passou a receber subsídios já no século XIX - pode ser devido a quatro principais fatores: leis com menores espaços para descumprimento e realização de fraudes; métodos de empréstimos realizados diretamente por títulos - o que incentivava o concessionário a levantar o orçamento necessário no mercado financeiro nacional; melhores incentivos fiscais, quando comparados com os incentivos oferecidos pelo governo imperial; e pela possibilidade das usinas em adquirir a matéria prima para a produção de açúcar diretamente de seus próprios canaviais (Fontanetti; Bueno, 2017).

7.3 O álcool como produto alternativo fabricado pelas usinas de produção de açúcar

A partir da primeira instalação de destilaria produtora de álcool anidro em Piracicaba no ano de 1933, o álcool se demonstrou um produto derivado de cana extremamente promissor, tanto que em um espaço de 1 década o número de destilarias passou de 1 unidade para 44 unidades, totalizando uma produção anual, em 1944, de 76,6 milhões de litros (Rodrigues; Ross, 2020).

Como forma de aumentar a eficiência da produção do álcool, a fabricação passou a ser realizada em setores acoplados às usinas de açúcar, passando a ser produzido em sua maioria dois tipos de álcool, o anidro, utilizado quase em sua totalidade para fins carburantes, e o álcool hidratado, que possuiu um valor de mercado mais elevado, podendo ser usado para fins domésticos, sanitários, em alimentos, remédios, dentre outros (Rodrigues; Ross, 2020).

Em 1973, a crise mundial do petróleo fez com que o preço do álcool no mercado internacional fosse quadruplicado e, considerando que em torno de 80% do petróleo utilizado no país era importado, a produção nacional de álcool passou a ser notada, tanto pelo governo quanto por empresas privada que atuavam no Brasil, como uma alternativa interessante (Rodrigues; Ross, 2020).

Tendo isso em vista, em 1975 foi criado o Proálcool, cujo objetivo era incentivar a produção de álcool combustível pelas vias da expansão da oferta de matérias-primas, visando o aprimoramento da produtividade agrícola, modernizando e ampliando o número de destilarias existentes além de instalar novas unidades produtoras - anexas a usinas ou autônomas - e também de unidades com foco em armazenamento, sendo, nesta altura, um projeto que construía uma alternativa energética como solução tanto para a o alto preço da gasolina - resultado pela crise do petróleo - quanto para a baixa do preço do açúcar nacional no mercado mundial amenizando o cenário de crise através da produção do álcool anidro combustível que, posteriormente, seria adicionado à gasolina (Rodrigues; Ross, 2020).

Em 1970 foi criado o Programa Nacional de Melhoramento da Cana-de-açúcar, o Planalsucar, com o objetivo de fomentar a pesquisa nacional no âmbito das ciências genéticas e agrárias, aprimorando o processo produtivo da cana, que, na década de 1980, viabilizou a produção do etanol hidratado para ser usado como combustível, bem como um novo motor adaptado ao uso do etanol, evidenciando bons resultados.

Com o avanço deste cenário, utilizando-se de novas tecnologias e procedimentos funcionais e já consolidados, se tornou possível reaproveitar resíduos transformando-os em úteis subprodutos advindos da cadeia de produção das usinas de açúcar e destilarias, como por exemplo a vinhaça e a torta de filtro sendo utilizadas como fertilizante, e o bagaço de cana-de-açúcar, que participa do processo de produção do etanol de segunda geração (E2G) atuando como fornecedor de açúcares para o processo de fermentação, resultando em uma grande escala de mobilização e

também de conteúdos produzidos pelas unidades canavieiras, as usinas atingiram um novo patamar, tornando-se agroindústrias sucroenergéticas (Rodrigues; Ross, 2020).

7.4 A matéria prima vigente utilizada na agroindústria sucroenergética

Por ser uma potência na produção de cana, o Brasil se destaca por ser protagonista na produção de açúcar e, devido a corrente modernização de suas fábricas e usinas, se posiciona como uma das lideranças no ramo da produção de etanol e repasse de energia elétrica através do aproveitamento do bagaço de cana na geração de bioenergia (Amaral *et al.*, 2015).

Como classificação botânica, a cana-de-açúcar é pertencente à família Poaceae, subfamília *Panocoideae*, tribo *Andropogoneae* e gênero *Saccharum* L., sendo uma planta monocotiledônea com histórico de cultivo na região do sudeste asiático datado desde 8000 anos antes de Cristo (Amaral *et al.*, 2015).

Atualmente, as cultivares de cana-de-açúcar são híbridos interespecíficos de *Sacharum officinarum* L. e *S. spontaneum* L., sendo estes híbridos advindos de cruzamentos entre essas espécies realizados na primeira metade do século XX (Amaral *et al.*, 2015).

Conhecida pela denominação de “cana nobre” a espécie *S. officinarum* é conhecida pelo seu alto teor de açúcar, algo extremamente demandado pelo mercado sucroenergético, porém, possui baixa resistência a doenças. A outra parte que compõe o cruzamento para que tenhamos a variedade de cana plantada no Brasil (a *Saccharum Spp.*), a *S. spontaneum*, é altamente polimórfica e possui uma notável resistência a doenças e estresses abióticos, sendo considerada uma espécie silvestre, adaptando-se a variáveis ambientes, até a regiões de clima temperado que possuem altitude (Henry; Kole, 2010).

A cana-de-açúcar plantada no Brasil pode medir de 2 a 6 m de altura e ser colhida por até 5 anos antes de precisar ser replantada, sendo a maior parte do açúcar encontrado na parte inferior do colmo da planta (Henry; Kole, 2010).

Fazendo parte de um sistema complexo, a organização do processo de produção da cana-de-açúcar necessita de diversos fatores para o seu sucesso, como por exemplo, fornecedores de matéria-prima e fertilizantes, tornando importante a

ocorrência de uma análise do campo e da infraestrutura disponível para o plantio, além de averiguações acerca da qualidade do solo (onde os franco-arenosos e franco argilosos são os mais adequados) e precipitação pluvial média do território (Moraes *et al.*, 2016).

7.5 A agroindústria sucroenergética e seu atual método de produção

No final da década de 1990, o mercado do açúcar nacional passou de um cenário fortemente regulamentado pelo Estado para um onde métodos pertencentes às ideias de livre mercado passaram a ser incentivados, coagindo o mercado sucroenergético nacional a se adequar às novas pautas e exigências econômicas do país, o que resultou na incorporação de novas exigências, novas tecnologias, novos produtos e novas formas de administração, ocasionando em uma moderna estrutura produtiva das usinas sucroenergéticas (Rodrigues; Ross, 2020).

A maior parte dessa modernidade empregada nas usinas nacionais eram proporcionadas pelo financiamento resultante de alianças transnacionais com fundos de investimento internacionais, legalmente possíveis devido ao ambiente criado pela crise de 2008, que abalou as estruturas de organização das usinas (Rodrigues; Ross, 2020).

Apesar dos impactos desta nova crise mundial, o alto potencial do Brasil - e de seu mercado sucroenergético - foi o bastante para que o capital financeiro internacional mantivesse seus investimentos. Usinas que não conseguiram lidar com o impacto financeiro da crise buscaram soluções, como a venda de seus ativos, fusões com outros investidores ou na formação de joint ventures com empresas nacionais ou grandes grupos internacionais (Rodrigues; Ross, 2020).

7.6 Impactos ambientais e sociais da expansão industrial no âmbito sucroenergético

Um dos impactos negativos da implementação do cultivo em massa da cana-de-açúcar no Brasil é a expansão das monoculturas a ambientes pertencentes ao

bioma de Cerrado, tendo em vista o constante atrito entre as relações referentes à preservação da biodiversidade deste bioma (através de áreas protegidas) e o ímpeto das ambiciosas monoculturas pertencentes ao setor sucroenergético que, diversas vezes, avança sobre o Cerrado, associando-se a queimadas, exploração e consequentes agressões à biodiversidade da região (Ribeiro *et al.*, 2014).

As queimadas são utilizadas como meio para tornar o canavial mais seguro e acessível aos trabalhadores que cortam manualmente a cana, pois o incêndio afasta os animais peçonhentos e, através da queima das folhas presentes na cana, facilita a locomoção do coletor pelos canaviais (Ronquim, 2010).

Porém, como resultado das queimadas, são lançadas cerca de 285 milhões de toneladas de material particulado na atmosfera de regiões de plantio de cana, sendo esse número cinco vezes superior à toda quantidade de material particulado advindo da poluição produzida pela área metropolitana de São Paulo. Estudos indicam que esse material particulado resultante das queimadas em plantações de cana é constituído de compostos orgânicos mutagênicos e cancerígenos (Ronquim, 2010).

Associado à expansão agressiva da monocultura canavieira, que carece de fiscalização, ocorre também a exploração dos trabalhadores rurais do corte de cana. Os trabalhadores rurais de corte manual do setor canavieiro, antigamente conhecidos como boias frias, são correntemente negligenciados tanto pelo aparato estatal e sindicatos quanto pelas companhias do setor sucroenergético, que se aproveitam das fragilidades referentes à fiscalização estatal no âmbito trabalhista, e visando somente a própria prospecção no mercado internacional, não cumprem com conceitos básicos de direitos humanos e trabalhistas, sendo constatado pelo Ministério do Trabalho, em 2007, que 50% dos casos de trabalho semelhante ao trabalho escravo referiam-se ao setor canavieiro (Candido; Malagodi, 2012).

Em reação às agressões sofridas pelas grandes corporações de exploração agrícola, devemos citar a revolta ocorrida na cidade de Guariba, localizada no interior do estado de São Paulo, quando, de acordo com o Instituto Humanitas Unisinos, trabalhadores do setor canavieiro que viviam em situações análogas à escravidão se levantaram contra uma determinação de usineiros que queriam que os trabalhadores cortassem não mais cinco ruas de cana (como era historicamente), e sim sete ruas de cana, sem significativo aumento salarial, tendo como motivo a otimização do carregamento e transporte da cana (Unisinos, 2014).

Com a investigação do caso, foi descoberto que trabalhadores migrantes advindos principalmente de estados do nordeste e Minas Gerais, eram arregimentados por intermediários de agricultores e usineiros da região e postos para trabalhar em condições precárias. Os “gatos”, como eram conhecidos estes intermediários, “contratavam” e transportavam os imigrantes para alojamentos improvisados (muitas vezes antigos estábulos), onde os trabalhadores se instalavam enquanto tinham sua força de trabalho explorada e seus direitos humanos e trabalhistas feridos durante toda a safra de colheita da cana (Unisinos, 2014).

Produtos básicos de higiene pessoal e alimentação fornecidos aos trabalhadores rurais eram posteriormente descontados de seus míseros salários, transformando-se em “dívidas” caso optassem por deixar o ambiente canavieiro, fazendo com que os trabalhadores cedessem às agressões por parte de seus exploradores e cumprissem com o acordo de terminarem a colheita de toda a safra. Pesquisadores pertencentes à UNESP (Universidade Estadual Paulista) de Araraquara e à UFSCar (Universidade Federal de São Carlos) divulgam que os produtos vendidos aos trabalhadores rurais por mercados que trabalhavam em complô com os intermediadores possuíam preços majorados em até 30% (Unisinos, 2014).

Após grande repressão policial sobre os trabalhadores, foi assinado na cidade de Jaboticabal-SP, em seu sindicato de trabalhadores rurais, o Acordo de Guariba, sendo firmado para os trabalhadores revoltosos direitos básicos referentes à CLT, como ferramentas de trabalho funcionais, equipamentos de proteção individual e décimo terceiro salário, transformando o caso em uma grande vitória trabalhista que posteriormente se alastrou por todo o Brasil, onde trabalhadores e sindicatos se levantaram contra explorações exercidas pelo setor canavieiro (Unisinos, 2014).

O avanço canavieiro sobre o Brasil continua a atuar e problemas como a fuga de capital nacional se evidenciam cada vez mais. Terras que anteriormente faziam parte de programas que tinham como objetivo estabelecer um projeto de reforma agrária, são atualmente disputadas pelo capital financeiro internacional vinculado ao setor agrícola (Barros, 2018).

O capital internacional, através de *joint-ventures* documentadas como brasileiras, busca associar-se com proprietários de terras que se encontram em situação de desvantagem (sendo tal desvantagem referente à suas posses improdutivas por questões tecnológicas ou ambientais), com o intuito de obterem suas

terras, tornando o ambiente rural brasileiro em uma zona de competição desleal entre companhias transnacionais de altíssimo orçamento e agricultores nacionais negligenciados pelo investimento estatal brasileiro, onde (para o brasileiro) desfazer-se de suas posses ou arrendá-las tornam-se suas principais opções, gerando uma grande fuga de capital para as metrópoles de onde originam-se estas companhias estrangeiras, desestimulando qualquer esforço para que se instaure um estímulo nacional à agricultura familiar (Barros, 2018).

Com isso, é possível observar um conflito de classes entre grandes capitais internacionais e brasileiros proprietários de terras desprestigiados (Barros, 2018).

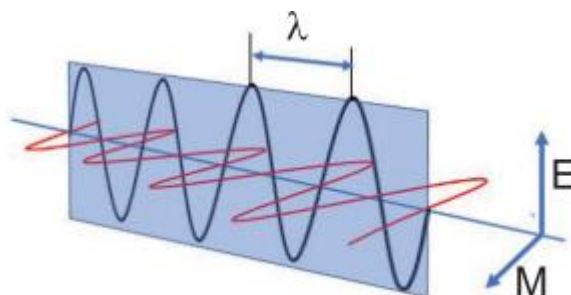
Com o assentamento e formação destas novas marcas multinacionais em solo brasileiro, o alto valor investido no mercado sucroenergético do Brasil veio acompanhado do alto padrão de qualidade exigido pelos mercados nacionais e internacionais que negociam os produtos do processo sucroenergético de nosso país (Unisinos, 2014).

Para cumprir com os rigorosos padrões de qualidade exigidos pelo mercado, são investidas quantias milionárias nos setores de controle de qualidade dessas companhias que, em suas modernas usinas de produção de açúcar, álcool e bioenergia, contam com modernas máquinas, estando em destaque entre estas máquinas, os equipamentos de espectroscopia no NIR.

8 Como se configura a aplicação do método de espectroscopia no infravermelho próximo

A energia transportada por uma onda eletromagnética é dada pela equação: $E = h\nu$, sendo “ h ” representante da constante de Plank e “ ν ” representando a frequência em hertz (Hz), sendo, esta onda eletromagnética, representada por um campo elétrico acompanhado de um campo magnético senoidal que se propaga de forma ortogonal, como demonstra a Figura 12:

Figura 12 - Propagação ortogonal dos campos elétricos e magnéticos e a definição do comprimento de onda (λ) representadas através de um modelo ondulatório da radiação eletromagnética.



Fonte: TIBOLA *et al.*, (2018)

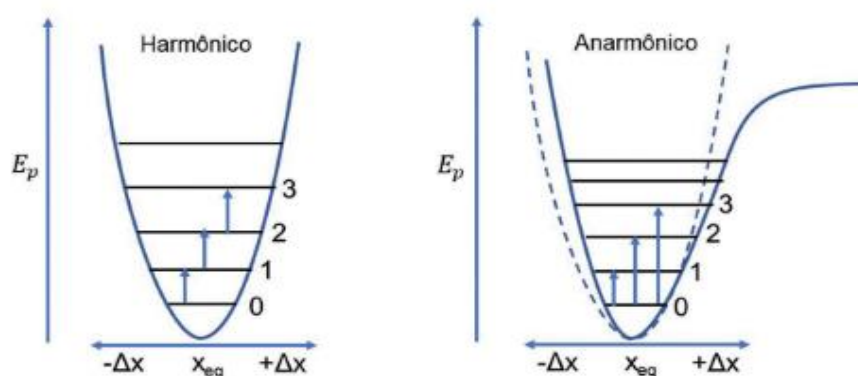
De acordo com as limitações impostas pela mecânica quântica, a transferência da energia advinda da radiação eletromagnética em direção à matéria - com intenção de criar uma reação de absorção, levando ao aumento de sua energia total - necessita que a quantidade adquirida seja igual à diferença de energia entre os estados de maior e menor energia, exposto através da equação: $\Delta E = (E_f - E_i)$, sendo " E_f " a energia representando o estado mais energético (ou estado excitado) e " E_i " a energia inicial do estado fundamental (ou estado não excitado), resultando na equação: $\Delta E = h\nu$ (Lima *et al.*, 2009).

Entretanto, ao observarmos as escalas de energia percebemos que as transições relacionadas à energia vibracional das moléculas são identificadas com intensidades inferiores à energia da radiação NIR, sendo correspondentes à processo de interação e absorção da radiação que se encontram no infravermelho médio (MIR) (Lima *et al.*, 2009).

Para ser possível entender então como ocorre a interação da radiação NIR com a matéria e que tipo de transição energética os fótons de NIR podem proporcionar, é necessário ter uma visão geral sobre o comportamento vibracional das moléculas, o que nos leva a discorrer acerca do modelo harmônico quântico e o modelo anarmônico quântico (Burns; Ciurczak, 2008).

O modelo harmônico quântico (Figura 13) é derivado da mecânica quântica, devido a esta área da mecânica melhor descrever o comportamento vibracional da molécula - onde átomos se correspondem através de ligações químicas. Este modelo prega que a energia vibracional de um sistema molecular é quantizada, sendo somente certos estados energéticos vibracionais permitidos, onde estes “estados energéticos” (também chamados de “níveis de energia”) são igualmente espaçados uns dos outros, onde o nível vibracional descrito como “0” é o nível mais básico (Pasquini, 2003).

Figura 13 - Sistema vibracional harmônico (esquerda) e o sistema vibracional anarmônico (direita), demonstram a variação de energia potencial para níveis vibracionais com seus devidos comportamentos previsto pela mecânica quântica para cada tipo de sistema.



Fonte: TIBOLA *et al.*, (2018)

Devido a esses níveis vibracionais igualmente espaçados, onde observamos muitas moléculas ocupando o primeiro nível (nível 1), caso tenhamos o objetivo de levá-las ao segundo nível, iríamos precisar irradiá-las com a mesma frequência ν , pois de acordo com o modelo, os níveis vibracionais são igualmente espaçados e transições diretas de níveis baixos para mais altos - como por exemplo, do 0 para o 2 - são impossibilitadas de ocorrer. Contudo, o “terreno” que corresponde à diferença de energia demandada para ocorrer a excitação vibracional de um sistema harmônico molecular é encontrado na região do infravermelho médio (MIR) e suas breves adjacências, o que nos leva a perceber que se seguimos à risca o modelo harmônico quântico, a NIRS não existiria (Siesler *et al.*, 2002).

Porém, devido à repulsão de átomos quando a ligação química passa por um movimento de compressão e ao enfraquecimento e rompimento das ligações químicas

quando os átomos estão suficientemente afastados, os sistemas moleculares não se comportam de forma perfeitamente harmônica, sendo descrito pela função de Morse o comportamento da energia potencial de sistemas vibracionais moleculares de maneira mais compatível com a realidade, servindo como base para o modelo anarmônico quântico.

Neste novo modelo apresentado, os níveis energéticos vibracionais não possuem igualdade entre seus espaçamentos, diminuindo a diferença entre si a cada vez que se atinge um nível vibracional mais alto, sendo os mais parecidos com os níveis vibracionais harmônicos os patamares encontrados logo no início do modelo (Siesler *et al.*, 2002).

Contudo, a informação mais relevante para a NIRS contida neste modelo anarmônico é a possibilidade da energia molecular poder se locomover, por exemplo, do nível 0 diretamente para o nível 2, dando origem a um movimento chamado de “Transição de sobretom”, sendo denominado como primeiro sobretom a transição direta do nível 0 para o nível 2, segundo sobretom do nível 0 para o 3, e assim por diante. Como resultado disso, coexistindo com a restrição quântica - de que a energia da radiação eletromagnética deve ser igual à diferença entre os estados mais e menos energéticos - o aporte energético necessário para realizar essas transições de sobretom não mais correspondem à região do infravermelho médio (MIR), e sim na região NIR, sendo essa transferência de energia medida pela intensidade de absorbância da radiação em uma determinada frequência - ou comprimento de onda - sendo possível identificar nos comprimentos de onda que são referentes às transições de sobretom, bandas de absorção na região que corresponde ao NIR (Figura 14), possibilitando assim a existência da NIRS (Siesler *et al.*, 2002).

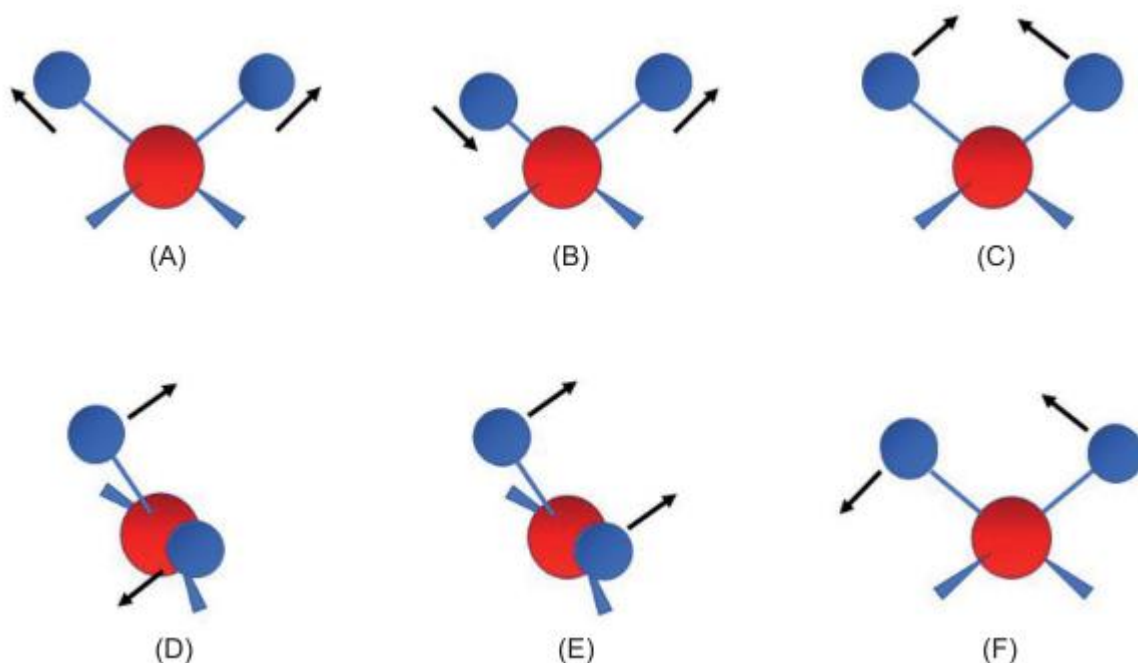
Figura 14 - Comprimento de onda aproximado dos achados espectrais ocasionado pela absorção da radiação no infravermelho próximo por grupos funcionais CH, OH e NH.



Fonte: Autoria própria.

Outro produto importante da anarmonicidade presente na NIRS é a combinação de modos vibracionais (Figura 15), onde, devido à coexistência de plurais modos vibracionais uma molécula com mais de dois átomos em sua estrutura pode conter uma combinação em modo misto onde seus átomos - almejando alcançar níveis de excitação - requerem um aporte de energia igualado à soma das energias necessárias para a excitação individual de cada um deles e, conseqüentemente, demandando uma radiação de energia que se encontra na região NIR. Com isso, foi estabelecido o conceito de ressonância, onde a igualdade entre as frequências de vibração das ligações químicas nas moléculas e as ondas eletromagnéticas possibilitam e contribuem para a transferência de energia da radiação (Tibola *et al.*, 2018).

Figura 15 - Representação dos modos vibracionais do grupo CH₂ em uma molécula, sendo (A) estiramento simétrico, (B) estiramento assimétrico, (C) deformação angular no plano, (D) torção, (E) deformação angular fora de plano e (F) deformação no plano. Para (D) e (E).



Fonte: TIBOLA *et al.*, (2018)

Sendo assim, sobretons, combinações de modos vibracionais e ressonâncias configuram os fenômenos vibracionais mais relevantes e que são responsáveis pelo aparecimento de bandas de absorção na região NIR. Porém, para proporcionarem a absorção das radiações no NIR, estes fenômenos vibracionais precisam estar relacionados a uma variação de momento dipolo, pois, a grandeza de variação do momento de dipolo e o grau de anarmonicidade do modo vibracional configuram a intensidade de absorção da radiação do espectro no NIR por espécies químicas moleculares (Tibola *et al.*, 2018). Como exemplo, podemos citar moléculas de água que absorvem intensamente na região NIR devido ao grau de anarmonicidade das ligações entre o oxigênio e o hidrogênio, resultando na alteração significativa do momento de dipolo advindo de seus modos vibracionais, proporcionando assim a

ocorrência de transições de sobretons e decorrentes combinações de modos vibracionais.

E por conta dessas interações físico-químicas (como variações de momento dipolo), espectros no NIR irão apresentar bandas de absorção referentes às combinações de modos vibracionais e sobretons referentes às ligações químicas presentes nos grupos funcionais (CH, NH, OH e SH), e também de ligações químicas de energia elevada como C=C, C≡C e C=O, que, devido a suas interações com a radiação eletromagnética, também são observadas na região NIR (Tibola *et al.*, 2018).

Sendo assim, as informações obtidas advindas de espectros de absorção no NIR possuem características universais tratando-se de compostos orgânicos, pois todos estes compostos contêm em suas estruturas estes grupos de átomos mencionados, possibilitando que a NIRS seja uma ferramenta no controle de qualidade extremamente eficiente, podendo ser aplicada com o objetivo de potencializar a produção em indústrias que fabricam produtos orgânicos como o açúcar, onde tanto o produto principal quanto seus derivados podem ser analisados com rapidez, segurança e eficiência.

9 Controle de processo na cadeia produtiva do açúcar e do etanol empregando espectroscopia no infravermelho próximo

Após o cultivo e a colheita da cana, a cadeia produtiva do açúcar e etanol inicia-se na lavagem, pois, depois de ter sido entregue à esteira rolante (através do transporte motorizado, comumente realizado por caminhões) a cana passa por um processo de limpeza, onde são retiradas as impurezas que acompanham a matéria prima. Em sequência, a cana é levada à máquina picadora, e, após picada, passa por um eletroímã, cuja função é a retirada de materiais metálicos encontrados entre a carga de cana (Zacura, 2011).

Após esse primeiro passo, a cana se encaminha para o processo de moagem. Nesta etapa, rolos trituradores (conhecidos no meio sucroenergético como “ternos”) moem a cana, onde a parte majoritária de sua biomassa moída se configura como um

caldo concentrado conhecido como melado, enquanto a parte residual configura o bagaço (Zacura, 2011).

Partindo do último terno da moenda, o bagaço é levado à caldeira através de uma esteira rolante, sendo alocado em um dos dosadores de bagaço da fornalha, onde uma certa quantidade de bagaço estará em permanente circulação, visando poder suprir quaisquer deficiências no abastecimento elétrico, evitando que a moenda pare e gere prejuízos à usina (Zacura, 2011).

O advento do etanol de segunda geração, também conhecido como E2G, é outro ponto importante a se destacar quando se fala sobre a utilização do bagaço de cana-de-açúcar no ramo sucroenergético. O método do etanol de segunda geração é interessante, pois cria uma opção para a utilização dos açúcares presentes no bagaço da cana, onde após o tratamento via hidrólise ácida branda e sacarificação através de enzimas, os açúcares advindos do bagaço (ou palha de cana) são introduzidos no processo fermentativo alcoólico (Cubas; Alves, 2019).

O melado obtido após o processo de extração possui impurezas solúveis e insolúveis. Devido a isso, é enviado ao processo de tratamento químico, onde através de processos de sulfitação, colóides solúveis formam precipitados formados por sulfito de cálcio, evitando a formação de cor no açúcar e facilitando as operações de evaporação e cozimento que virão a seguir (Zacura, 2011). A limpeza via tratamento químico desencadeia a coagulação, floculação e precipitação das impurezas, que, por fim, serão eliminadas por um procedimento de sedimentação. Como resultado do tratamento químico temos o aumento de eficiência da vida útil dos equipamentos presentes na usina, favorecendo que os produtos finais tenham uma melhor qualidade (Delden, 2015).

Em seguida, o caldo de melado tratado passa pelo processo de decantação, um processo contínuo que ocorre dentro de uma máquina chamada decantador ou clarificador de caldo, esta última denominação é devido ao clareamento do caldo obtido após a decantação das impurezas (Delden, 2015).

Na parte interna do decantador temos os raspadores, que trabalham para dirigir o material decantado para a parte inferior do equipamento e de lá - este material agora que se configura como um lodo - será levado ao processo de filtragem (Zacura, 2011).

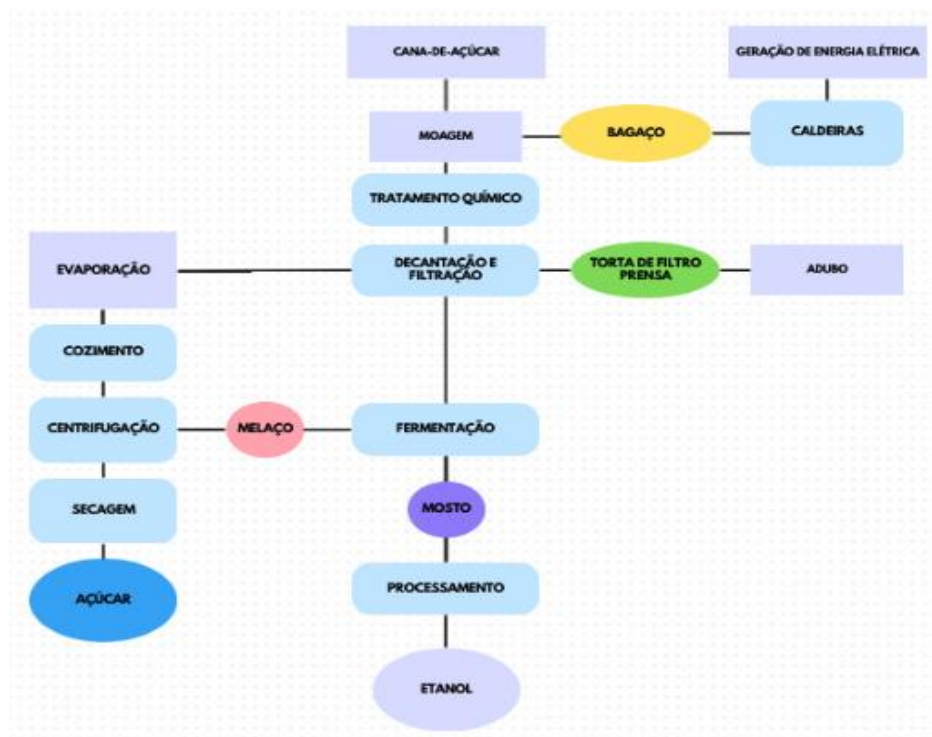
No processo de filtragem é encontrado o filtro rotativo a vácuo, constituído de um tambor feito de aço inoxidável onde estão presentes furos por onde entram o caldo

filtrado advindo do lodo. Tal lodo após passar pelo processo do filtro prensa passa a ser chamado de torta (Zacura, 2011).

Com o movimento giratório do filtro prensa, ao emergir do lodo, a torta incrustada sobre o rolo perfurado é lavada com água quente por bicos de spray. A água permeia a torta e, por ação do vácuo, leva ao interior do filtro prensa um caldo turvo com conteúdo de sacarose que seria descartado, mas agora será levado novamente ao decantador para ser tratado e ter seu conteúdo de sacarose aproveitado (Delden, 2015).

A parte não aproveitável da torta será lançada em um local de coleta e/ou em algum sistema que a transporte para o armazenamento ou diretamente para o campo, onde será utilizada como adubo (Delden, 2015).

Figura 16 - Representação de cadeia produtiva de açúcar e etanol em usina sucroenergética.



Fonte: Autoria própria.

No decantador, o melado transformado em caldo clarificado é enviado ao processo de evaporação, processo que tem como objetivo concentrar o caldo clarificado por via da eliminação da água, sendo produzido o xarope. O xarope passa pelos processos de centrifugação de massa A e massa B, sendo em parte

transformado em um produto extremamente diluído comumente chamado de melaço, que - juntamente com o caldo misto advindo dos ternos secundários - será incluído no processo de fermentação alcoólica, dando origem ao mosto (Delden, 2015).

A parte restante do xarope (também denominado como mel) que foi introduzido aos processos de centrifugação de massa A e B, agora será levado ao processo de cristalização e posteriormente ao de secagem, dando origem ao açúcar cristalizado (Delden, 2015).

Nos itens a seguir, será demonstrado como o instrumento de NIRS pode ser empregado para aumentar a eficiência da cadeia de produção das usinas de segmento sucroenergético.

9.1 Análise da Torta de filtro prensa

Como um subproduto do processo produtivo de açúcar, a torta de filtro (Figura 17) é identificada como um composto semissólido composto por fibras, proteínas, açúcares, cera, gordura e cinzas (ou minerais) (Delden, 2015). Assim, a torta de filtro é rica em fósforo e matéria orgânica, possui alto teor de umidade - uma das razões de sua utilização como substituto total ou parcial de fertilizantes minerais no processo de cultivo de cana-de-açúcar.

Figura 17 - Torta presente em filtro rotativo.



Fonte: SERRAGEM E LODO PODEM VIRAR 'BRITA' (2025)

Nos laboratórios de controle de qualidade de usinas do segmento sucroenergético são analisados por equipamentos de espectroscopia no infravermelho na torta de filtro o Pol e a umidade;

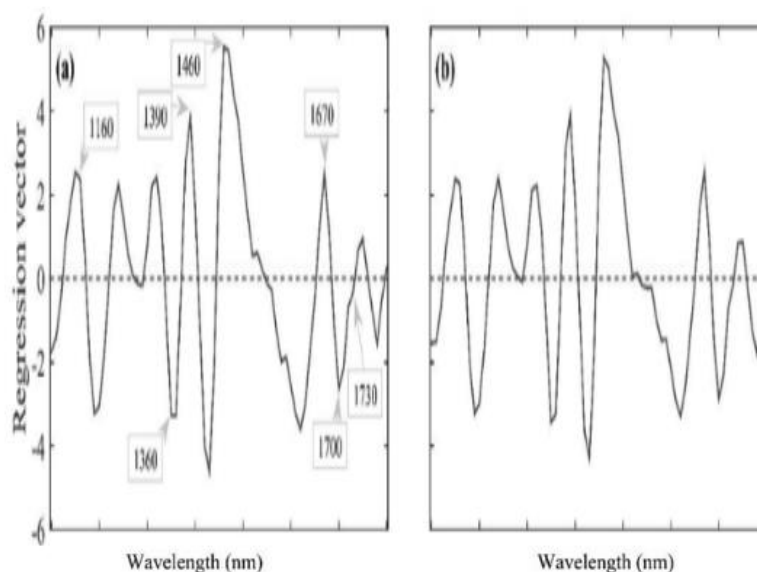
Pol: Determinação de sacarose contida em uma solução, sendo essa determinação usualmente realizada por um polarímetro (caso não seja possível ser realizada por NIR).

Umidade: A umidade de um material é designada a partir do conceito de “base úmida”, onde é quantificado o valor da relação de massa de água contida no material em relação à massa total - ou em base seca. Análises de bancada são realizadas caso não seja possível a realização via NIR.

Informações acerca da Pol da torta de filtro são extremamente importantes, pois elas expõem uma perda definitiva de sacarose. É desejado que tais valores de perda de sacarose encontrem-se sempre abaixo de 1% da constituição da amostra de torta de filtro analisada, pois quando em quantidades maiores podem remeter a falhas na cadeia produtiva, como um filtro de torta instalado possuindo uma capacidade de filtração menor do que se esperava, podendo o problema estar relacionado também à umidade, pois é possível suspeitar que os sprays de água lançados no filtro para retirar quantidades de sacarose da torta não estão agindo de maneira adequada, ou que a pressão de água utilizada não está correta (Delden, 2015).

Após as análises convencionais terem sido realizadas e seus dados utilizados para fornecer informações necessárias para a calibração utilizando-se de métodos já citados neste trabalho (por exemplo, metodologias por mínimos quadrados) o instrumento de NIRS encontrará as bandas de absorção referentes ao valor de Pol entre 1.100 a 1.900 nm - com um pico significativo em 1.390 nm (Figura 18) - resultantes de segundos sobretons de ligações CH com vibrações de alongamento, combinações de modos vibracionais envolvendo CH e os primeiros sobretons das ligações químicas de OH e NH, dentre outros fenômenos (Corrêdo *et al.*, 2021).

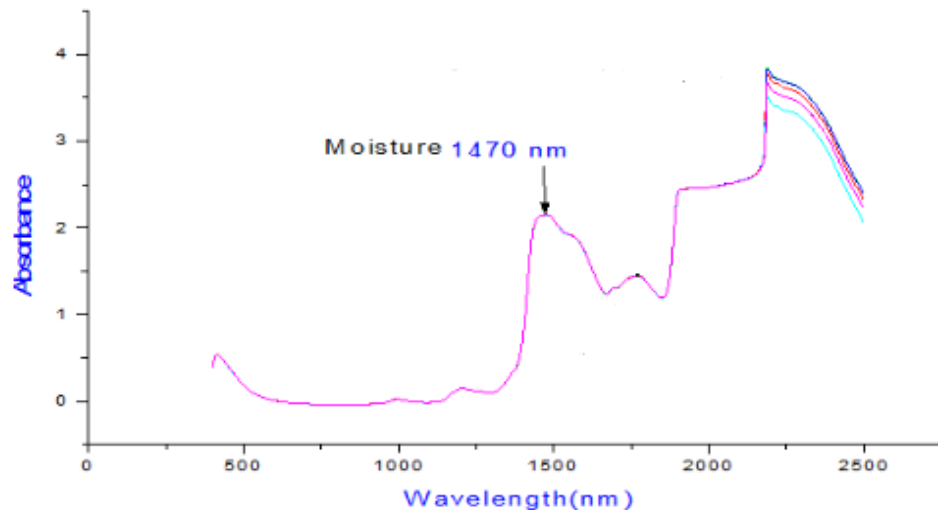
Figura 18 - Espectros de NIR referentes a análise de Pol utilizando-se de calibração em Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (ou *Partial Least Squares Regression* - PLSR).



Fonte: Corrêdo *et al.*, (2021)

Para a determinação de umidade o procedimento é praticamente o mesmo, mudando somente os métodos de análise convencional que forneceram os dados base para a calibração, sendo comparado os resultados advindos dos métodos de bancada (padrão) com os valores referentes à área dos picos fornecidos pela análise no NIR (Corrêdo, *et al.*, 2021). As bandas de absorção referentes às ligações químicas que constituem as moléculas de água (responsáveis por nos fornecerem valores referentes à umidade da cana-de-açúcar) podem ser encontradas entre aproximadamente 1.400 e 1.500 nm (Figura 19), advindos de fenômenos físico-químicos relacionados a modos vibracionais dos átomos que constituem as moléculas de água (H₂O).

Figura 19 - Imagem representando cromatogramas de métodos referentes a análises de umidade em espectroscopia no infravermelho próximo.



Fonte: Rajalakshmi; Gopal; Kumar.; Kumar; Dinesh (2017)

9.2 Análise do Bagaço

Representando o que sobra de fibra após todo o processo de extração do caldo da cana-de-açúcar nas usinas, é estimado que, para cada tonelada de cana limpa, sejam gerados em torno de 135 kg de bagaço, tendo suas propriedades variando conforme for a configuração de extração de caldo (Camargo *et al.*, 2021).

Comumente, as usinas do segmento sucroenergético utilizam o bagaço advindo do processo de produção em sistemas de cogeração, transformando sua energia química em térmica e posteriormente em elétrica, dando sustentabilidade a toda planta. O sistema de cogeração baseado no ciclo Rankine é o mais recorrente em usinas canavieiras, sendo o bagaço da cana queimado em uma caldeira (Figura 20), produzindo vapor que é encaminhado para ser expandido em turbinas acopladas a geradores elétricos, onde o vapor de exaustão das turbinas é usado como fonte de energia térmica para múltiplas operações unitárias pertencentes ao processo de fabricação de açúcar e álcool (Camargo *et al.*, 2021).

Figura 20 - Imagem de caldeira de usina de cana-de-açúcar.



Fonte: Manutenção para indústria sucroalcooleira: Equipamentos Críticos (2025)

Para o bagaço (Figura 21), são averiguados os valores para Pol e umidade, sendo desejado o valor do Pol o mais baixo possível para estar dentro dos parâmetros de alta eficiência do processo, isso ocorre por que o Pol do bagaço representa um conteúdo em açúcar que será 100% desperdiçado (Delden, 2015). O valor de Pol no bagaço depende principalmente do número de moedores presentes na moenda, configuração da moenda, pressão do rolo superior e de outros aspectos referentes ao processo de moagem, sendo de 0,8 a 1,0 a porcentagem aceitável de Pol perdido em 100 g de bagaço. Um método padrão para se obter o valor de Pol no bagaço é o cálculo feito em função da leitura sacarimétrica do extrato do digestor e da umidade por porcentagem de bagaço, método correntemente empregado quando não se há a possibilidade de se usar de métodos NIR.

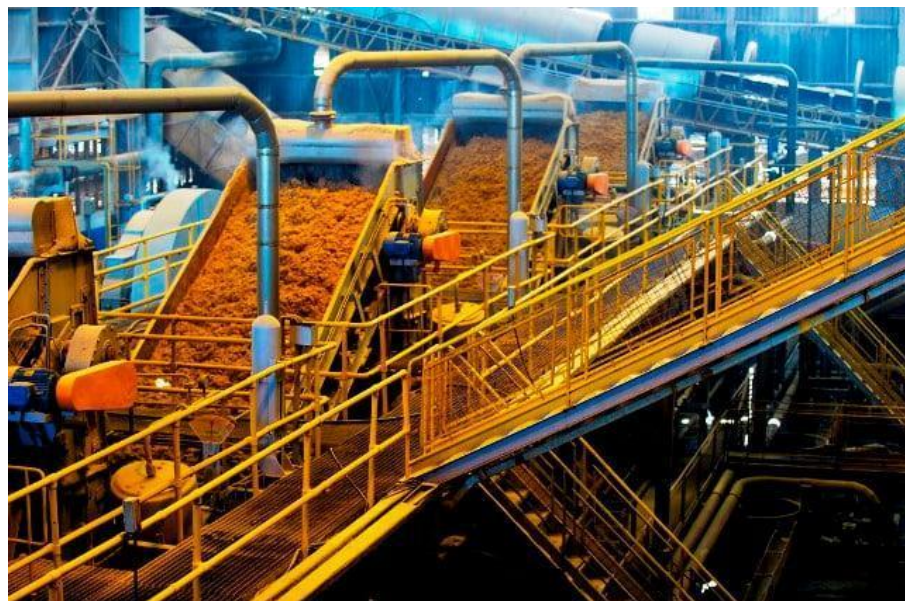
Figura 21 - Imagem representativa de bagaço de cana-de-açúcar.



Fonte: UMSOPLANETA (2024)

Estando relacionada a boa configuração de pressurização da moenda (Figura 22), a umidade também expressa valores diretamente importantes para a eficiência do processo. O valor normal para a umidade do bagaço gira em torno de 47%, prejudicando processos referentes ao fornecimento de bioenergia caso ultrapasse muito tal faixa de umidade. (Delden, 2015).

Figura 22 - Imagem de uma moenda presente em uma usina de cana-de-açúcar.



Fonte: REIS (2019)

Sendo composto por umidade, sólidos solúveis (incluindo açúcar) e fibras, o valor em porcentagem de umidade do bagaço é importante pois juntamente com a porcentagem de Pol compõem a fórmula utilizada para calcular a quantidade de fibra presente no bagaço, que possui o mesmo peso da fibra presente em toda a peça de cana.

A porcentagem de fibra em cana é um dado importante pois dele é possível obter valores referentes à taxa de moagem, disponibilidade de óleo combustível para a moagem, necessidade de água para embebição, dentre outras informações relevantes (Delden, 2015).

O instrumento de NIRS necessitará do mesmo procedimento que o da torta de filtro para poder analisar com fidedignidade as amostras de bagaço, fazendo parte destes procedimentos as análises de bancada e métodos convencionais para a calibração do método de análise para este composto no espectroscópio. Novamente, o equipamento respeitará as características físico-químicas das moléculas que constituem o que denominamos de “Pol” e “Umidade” e identificará as bandas de absorção que constituem o valor de Pol entre 1.100 e 1.900 nm e as da umidade na região de 1.400 e 1.500 nm (Camargo *et al.*, 2021).

9.3 Análise do Mosto

Advindo do processo de moagem temos um composto liquefeito conhecido como Melado, sendo em torno de 70% da cana moída transformando-se neste produto. Com o avanço do processo de fabricação de etanol, o melaço passa a ser estocado em um tanque denominado como Tanque pulmão, onde o melaço, aquecido a 105 °C, compõe-se como uma solução cuja constituição possui por volta de 40% de sacarose. Posteriormente, na etapa de fermentação do melaço, é adicionado o fermento biológico - podendo ser *Saccharomyces* sp este fermento, por exemplo - onde a levedura, utilizando-se de seu processo de metabolização anaeróbica e de seus potenciais enzimáticos, usa a sacarose do melaço como substrato para a produção de álcool, proporcionando o que chamamos de “Mosto fermentado” ou apenas “Mosto”, que prontamente contém até 12% de seu volume total em etanol (Cubas *et al.*, 2019).

A utilização da NIRS é útil para obter valores de dois importantes parâmetros do mosto; O Brix e o ART

Brix: É a indicação de sólidos solúveis presentes em uma solução de açúcar. O método padrão (utilizado na ausência de um equipamento de NIRS) consiste na utilização de um hidrômetro de fuso, que inserido à solução, fica a flutuar, medindo de 0 a 100 °Brix, onde cada marcação do instrumento mede 10 °Brix. Os graus são configurados utilizando-se de soluções de açúcar puro em um padrão de temperatura de 20 °C. Os líquidos obtidos durante o processo de produção de açúcar em uma usina não são puros, porém, desde que a concentração de impurezas constitui uma pequena parte da concentração de açúcar, os erros do método são baixos. A concentração de impurezas aumenta conforme o andamento do processo de produção de açúcar (Delden, 2015).

Açúcares Redutores Totais (ART): São estimados em conjunto após a inversão ácida da sacarose. São compostos pelos açúcares da cana (glicose, sacarose e frutose) presentes no caldo extraído da cana-de-açúcar, onde o valor de ART é expresso baseado na quantidade de açúcares redutores presentes na amostra analisada (Cubas *et al.*, 2019).

A partir das análises laboratoriais dos caldos extraídos pela moenda a glicose é determinada. No cenário das usinas sucroenergéticas, ao analisarmos uma amostra de caldos extraídos nos primeiros ternos da moenda, podemos através da quantidade de glicose determinada ter indicações acerca da maturidade da cana (se está ótima ou velha) evidenciando se há ou não a possibilidade de inversão, o que possivelmente teve sua origem no atraso da introdução da cana ao processo de fabricação de açúcar e derivados. Caso este seja o caso, a glicose será encontrada em teor relativamente alto, e em conjunto com análises de determinação de acidez pode indicar o envelhecimento da cana (Delden, 2015).

A proporção de glicose no caldo extraído pelos ternos deve manter-se em uma quantidade estável até ser dado início aos processos que privilegiam a formação do xarope, pois seu aumento indica a inversão e sua diminuição indica a decomposição de açúcares redutores (possivelmente causado pela alcalinidade dos sucos).

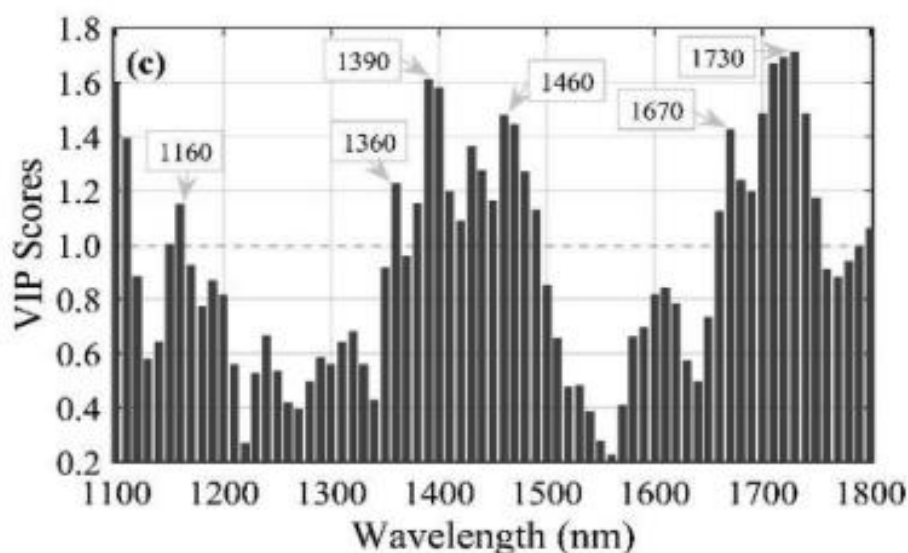
Os valores de ART auxiliam a gestão de processos a controlar a quantidade de açúcares disponíveis para a fermentação, sendo um valor essencial para gerir a eficiência de produção de álcool e, além disso, um valor aproximado de glicose é importante à manutenção da estrutura de processo pois este açúcar forma ácidos

orgânicos que atacam o aço dos tanques e tubulações, formando escuros sais de ferro (Delden, 2015).

Partindo do pressuposto que o equipamento de NIRS já possuiu uma base de dados sobre Brix e ART advindo de métodos convencionais para a análise de mosto, utilizando-se também de um método de calibração consolidado, as bandas de absorção para ambas as características são referentes a açúcares, visto que o valor de Brix é proveniente da sacarose e o de ART advindo de bandas de absorção dos açúcares redutores presentes no conteúdo do mosto.

Devido aos altos índices de atributos correlacionados - como por exemplo, o elevado valor de sacarose encontrada em soluções de sólidos solúveis - as bandas de absorção entre Brix e Pol se assemelham, sendo elas encontradas (Figura 23) entre 1.100 e 1.900 nm, onde na faixa entre 1.690 e 1.730 nm a absorção se intensifica devido a fenômenos relacionados aos modos vibracionais em um primeiro sobretom de moléculas constituídas por ligações entre carbono e hidrogênio, obtendo intensidade destaque no método de análise de Brix, sendo outras bandas de absorção destacadas por sua intensidade para análises de Brix encontradas ao redor de 1.210 e 1.340 nm e de 1.510 e 1.650 nm, sendo bandas provavelmente relacionadas a ácidos orgânicos e compostos fenólicos que podem ser encontrados na composição química da cana-de-açúcar. (Corrêdo *et al.*, 2021).

Figura 23 - Imagem demonstrando uma representação por gráficos de barras de uma análise de Brix em espectroscopia no infravermelho próximo utilizando-se do método de calibração denominado como Variable Importance in Projection (VIP).



Fonte: Corrêdo *et al.*, (2021)

Para a análise de ART, destacam-se - além das bandas descritas no método de Brix - as regiões entre 800 e 1.050 nm, sendo as bandas encontradas em 909, 951, 961 e 975 nm considerados como parte da “Fingerprint Spectra” de açúcares redutores (Fernández-Novales *et al.*, 2009).

9.4 Análise do Açúcar

Sendo o produto de maior interesse do processo de fabricação em usinas sucroenergéticas, o açúcar - além de ser usado como um composto essencial para a produção de biocombustível - pode ser usado para diversos fins paralelos à alimentação.

Como um exemplo de utilização paralela ao enfoque alimentício, podemos citar a sua utilização na indústria farmacêutica, onde é usado como revestimento para medicamentos (facilitando a ingestão e a adesão do público ao produto), usado como excipiente (participando da fórmula do produto agindo como excipiente de volume) e como base adoçante, ajudando na conservação de produtos como xaropes e elixires (Sun, 2018).

Porém, para poder fazer parte do cotidiano atual, o açúcar precisa passar por diversos processos de controle de qualidade, obtendo certificações que comprovam a sua qualidade e as boas práticas de fabricação em seu processo de produção. Como exemplo destas certificações podemos citar como uma iniciativa nacional para padronização da qualidade, o parâmetro INMETRO, onde a qualidade, segurança e conformidade técnica de produtos e serviços são avaliados, estando preparada para competir no mercado nacional e internacional a empresa que obtém este certificado de qualidade. Uma certificação internacional interessante a ser citada é a Bonsucro, fundada em 2008, a organização sem fins lucrativos tem como enfoque a sustentabilidade e a preocupação com o meio ambiente em seus parâmetros de certificação (Fontanetti; Bueno, 2017).

A produção do açúcar também deve estar atrelada às normas averiguadas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), órgão responsável por gerir políticas nacionais relacionadas a alimentos e sua qualidade (Fontanetti; Bueno, 2017).

A utilização de um equipamento de NIRS - possuindo uma curva de calibração atualizada e robusta, construída através de resultados obtidos em métodos convencionais - é empregada no controle de qualidade do açúcar avaliando os seguintes parâmetros:

Cinzas: Após a água e a matéria orgânica serem removidas do açúcar, o que restou é constituído de minerais como cloretos, sulfatos, potássio, alumínio e magnésio, ou outros resíduos inorgânicos, sendo considerados como cinzas (Delden, 2015).

A importância da análise de cinzas se dá devido ao aumento da solubilidade da sacarose em água, processo ocasionado pela presença de cinzas, levando a uma redução da produtividade de açúcar puro, além de serem um bom parâmetro para a gestão de produção de açúcar analisar a estrutura e o processo de produção como um todo, visto que uma certa parte da quantidade de cinzas é advindo de procedimentos propositais da fabricação de açúcar ou até e danos em estruturas de produção, podendo, através de sua quantificação, influenciar diretamente em tomadas de decisão (Delden, 2015).

De acordo com a Instrução Normativa nº 47 de 30 de agosto de 2018, do MAPA, publicado no Diário Oficial da União no dia 06/09/2018, capítulo 1 a 2, baseado no organismo internacional de padrões ICUMSA, o açúcar é classificado em 2 grupos, sendo o Grupo 1 abrangente ao açúcar destinado à alimentação humana através de venda direta ao consumidor final e o Grupo 2 abrangente ao açúcar destinado à indústrias alimentícias e outras finalidades de uso, e, através destas classificações, cria especificações de controle de qualidade para os valores de cinzas - dados em % máxima de cinzas condutimétricas - sendo para a classe “Cristal Branco” a porcentagem máxima de conteúdo de cinzas permitida para o tipo “Açúcar Cristal” se encontra em 0,10%; para o tipo “Açúcar Cristal Branco Refinado Amorfo ou Refinado” em 0,20%; para o tipo “Açúcar Cristal Branco Refinado Granulado” em 0,04%; e para o tipo “Açúcar Cristal Branco Confeiteiro” em 0,20%.

Para a classe “Açúcar Cristal Bruto” e para o tipo “Açúcar Demerara” o máximo de % de cinzas condutimétricas permitido se dá em 0,50%; para o tipo “VHP” em 0,25%; e para o tipo “VVHP” em 0,15%.

No Grupo 2 as especificações referentes ao controle de qualidade acerca das cinzas condutimétricas se repetem, porém ocorre a adição de açúcares da classe

“Líquido” podendo ser dos tipos “Líquido” ou “Líquido Invertido” onde o valor máximo de cinzas condutimétricas em % para ambos não é 0,30%.

A quantidade de cinzas pode ser controlada através de uma filtração adequada, lavagem eficiente durante o processo de centrifugação do açúcar e pelo correto manuseio do açúcar durante o processo de secagem e peneiramento.

O método de quantificação de cinzas utilizando-se de NIRS não ocorre de maneira direta pois não existem bandas de absorção referentes à compostos que compõem exclusivamente compostos de “cinzas”, porém, relacionando informações obtidas através de análises em NIRS de compostos orgânicos diretamente ligados à existência de cinzas (como a sílica, que configura entre 42 a 69% dos compostos orgânicos encontrados em amostras de cinzas) (Sales & Lima, 2010) em conjunto com valores obtidos por testes convencionais - como a determinação de cinzas por combustão - é possível criar uma curva de calibração robusta que, se frequentemente atualizada, proporcionará resultados fidedignos para a quantificação de cinzas através da análise por NIRS.

Cor: Sendo um dos aspectos mais importantes para uma boa adequação ao mercado, a cor do açúcar é derivada principalmente de corantes formados durante o processo de fabricação. Estes corantes são formados por diferentes pesos moleculares, sensibilidades a pH, carga iônica, composição química e afinidade pelo cristal de açúcar, sendo muitos destes componentes sendo removidos durante os processos de fabricação que visam a qualidade do produto final, porém, alguns compostos ainda permanecem e contribuem para a constituição da cor do açúcar. Ácidos orgânicos, aminoácidos ou açúcares redutores podem agir como catalisadores, ocasionando o aumento de cor no produto (Delden, 2015).

A cana colhida ainda verde apresenta um produto de cor final com um número menor (ou seja, de coloração mais clara e valorizada pelo mercado) que a cana que é queimada antes de ser colhida, isso é devido às influências do calor do fogo no suco contido internamente nos caules da planta, sendo possível diagnosticar um valor superior de cor durante os processos de moagem e refino (Delden, 2015).

De acordo com a Instrução Normativa do MAPA nº 47 de 2018, as especificações de controle de qualidade para os valores de cor do açúcar - que é determinada através de unidades internacionais (IU) - no Grupo 1, para a classe “Cristal Branco” a quantidade máxima de IU permitidas para o tipo “Açúcar Cristal” se encontra em 300IU (sendo admitido até 400IU para produtos orgânicos certificados

conforme a legislação específica); para o tipo “ Açúcar Cristal Branco Refinado Amorfo ou Refinado” em 100IU; para o tipo “Açúcar Cristal Branco Refinado Granulado” em 60IU; e para o tipo “ Açúcar Cristal Branco Confeiteiro” em 150IU.

Para a classe “Açúcar Cristal Bruto” e para o tipo “Açúcar Demerara” o máximo de IU permitidos se dá em 5000IU, para o tipo “VHP” em 2500IU e para o tipo “VVHP” em 1000IU.

No Grupo 2 as especificações se repetem, porém ocorre a adição de açúcares da classe “Líquido” podendo ser dos tipos “Líquido” ou “Líquido Invertido” onde o valor máximo de IU para ambos é de 120IU.

No equipamento de NIRS, através da construção e da contínua atualização de uma curva de calibração com dados advindos de análises convencionais realizadas por colorímetros - devido a avaliação de cor ser realizada na região espectral de 400 a 700 nm (luz visível) - é possível obter informações precisas acerca da cor da amostra de açúcar sujeita a análise de maneira rápida e precisa (Kuswurjanto & Triantarti, 2019)

Pol e Umidade: A polarização e a umidade possuem uma participação muito grande acerca da qualidade de conservação, pois a umidade excessiva pode criar regiões fermentadas ao redor da película de melaço que se encontra ao redor do grão, estando em uma condição favorável para a criação de culturas bacterianas e deteriorações microbiológicas (Delden, 2015).

Após grande parte da eliminação da umidade na dessecadora, há o aumento no valor de Pol do açúcar, pois agora o padrão 26 g irá conter mais açúcar e menos água, ou seja, uma redução em 0,1% de umidade levará ao aumento de 0,1 Pol.

O processo de refinamento de açúcar necessário para chegar a um certo valor de Pol é complexo e possui muitas variáveis que influenciam a qualidade em geral do açúcar produzido.

Em métodos convencionais valor de Pol é medido através de uma preparação padronizada de solução de açúcar, onde - com a utilização de um polarímetro - é medida a rotação da luz polarizada que passa através da solução opticamente ativa previamente elaborada, podendo ter seu valor impactado por cinzas e outras impurezas advindas do processo de refino (Delden, 2015).

De acordo com a Instrução Normativa do MAPA nº 47 de 2018, as especificações de controle de qualidade para os valores de Pol e Umidade do açúcar - sendo eles determinados através de °Z mínimo e % máxima de umidade

respectivamente - no Grupo 1, para a classe “Cristal Branco” a quantidade de °Z mínimo para o tipo “Açúcar Cristal” se encontra em 99,50 °Z e de umidade em 0,10% de valor máxima de umidade permitida; para o tipo “Açúcar Cristal Branco Refinado Amorfo ou Refinado” em 99,0 °Z mínimo e 0,30% de valor máximo de umidade permitida; para o tipo “Açúcar Cristal Branco Refinado Granulado” em 99,8 °Z mínimo e 0,05% de valor máximo de umidade permitida; e para o tipo “Açúcar Cristal Branco Confeiteiro” em 99,0 °Z mínimo e 0,30% de valor máximo de umidade permitida.

Para a classe “Açúcar Cristal Bruto” e para o tipo “Açúcar Demerara” o °Z mínimo e % máxima de umidade são, respectivamente em 96,0 °Z mínimo e 1,20% de valor máximo de umidade permitida; para o tipo “VHP” em 99,0 °Z mínimo e 0,25% de valor máximo de umidade permitida; e para o tipo “VVHP” em 99,49 °Z mínimo e 0,15% do valor máximo de umidade permitida.

No Grupo 2 os parâmetros se repetem, porém ocorre a adição de açúcares da classe “Líquido” podendo ser dos tipos “Líquido” ou “Líquido Invertido” onde o valor de Pol °Z mínimo e % máxima de umidade para ambos não se aplica.

Como já citado anteriormente, como resultados de segundos sobretons de ligações CH com vibrações de alongamento, combinações de modos vibracionais envolvendo CH e os primeiros sobretons das ligações químicas de OH e NH, dentre outros produtos frutos de interações físico-químicas, o instrumento de NIRS encontrará as bandas de absorção referentes ao valor de Pol entre 1.100 a 1.900 nm sendo identificado um pico de alta intensidade a 1.390 nm (Corrêdo *et al.*, 2021).

Para a umidade as bandas de absorção continuam a cerca de 1.400 e 1.500 nm, advindos de fenômenos relacionados a modos vibracionais dos átomos que constituem as moléculas de água, sendo obviamente necessária - para uma análise que resulte em valores fidedignos para ambos as classificações de interesse (Pol e Umidade) - a calibração do instrumento, resultando em uma curva de calibração em constante processo de atualização e adequação às mudanças do processo de fabricação de açúcar (Pasquini, 2003).

10 Conclusão

No âmbito de usinas de segmento sucroenergético, a aplicabilidade da NIRS é um sucesso, sendo sua utilização nos laboratórios de controle de qualidade de indústrias deste segmento, indispensável e insubstituível. Porém, para que o potencial do método seja completamente - e corretamente - aplicado, é necessário o acompanhamento diário de sua calibração onde, utilizando-se de um documento programado com fórmulas matemáticas baseadas em dados fornecidos chamado “carta controle”, são acompanhadas as tendências de desvio dos resultados apresentados pelo espectroscópio, sendo justamente esse documento auxiliar o responsável por - através de um cálculo baseado nos resultados das análises convencionais em comparação aos resultados apresentados pelo espectroscópio - fornecer o valor de ajuste necessário a ser incluído no método de calibração do equipamento, sendo necessária a supervisão de um funcionário com devida instrução para que o método de NIRS seja aplicado de forma correta.

Tal envolvimento necessário ao quadro de funcionários do setor do controle de qualidade com o acompanhamento da confiabilidade analítica do método proporciona ao time de gestão de processos industriais - ao compararmos o tempo de realização de análises realizadas através de metodologias convencionais com o tempo de realização de análise requerido pelo equipamento de NIRS - respostas incrivelmente rápidas, sendo esta economia de tempo de extrema importância para a identificação de possíveis correções e melhorias a serem realizadas na cadeia produtiva da usina.

Outras aplicações da NIRS também se destacam paralelamente à utilização em segmentos sucroenergéticos. Como exemplos dessas aplicações podemos citar o seu uso em indústrias farmacêuticas, onde pode ser configurado para avaliar as matérias primas usadas na formulação de um medicamento, sendo possível dizer quais são seus ingredientes ativos e de que são constituídos os seus excipientes, agregando também informações estruturais importantes através da identificação de grupos funcionais presentes na amostra analisada, fornecendo todas essas informações de maneira rápida, confiável, não invasiva e sustentável, se tornando um método indispensável para companhias que adotam uma política de segurança e responsabilidade ambiental, pois proporciona uma menor geração de resíduos

advindos de análises, menor exposição de funcionários à substâncias potencialmente perigosas e uma redução na quantidade de reagentes químicos nocivos à natureza usados - muitas vezes, diariamente - em análises convencionais realizadas nos laboratórios de controle de qualidade.

REFERÊNCIAS

ABBOTT, J. A. *et al.* Technologies for Nondestructive Quality Evaluation of Fruits and Vegetables. **Horticultural reviews**, p. 1–120, 12 set. 1997.

ABUD, M. (2020) **Arquitetura e sociedade na indústria do açúcar: O reflexo do ciclo açucareiro nos quadros arquitetônicos e o impacto às classes trabalhadoras na agroindústria canavieira do século XX**. 2020. Disponível em: https://www.academia.edu/60191220/ARQUITETURA_E_SOCIEDADE_NA_IND%C3%A9STRIA_DO_A%C3%87%C3%9ACAR_O_REFLEXO_DO_CICLO_A%C3%87UCAREIRO_NOS_QUADROS_ARQUITET%C3%94NICOS_E_O_IMPACTO_%C3%80S_CLASSES_TRABALHADORAS_NA_AGROIND%C3%9ASTRIA_CANAVIEIRA_DO_S%C3%89CULO_XX. Acesso em: 28 dez. 2024.

AGELET, L. E.; HURBURGH, C. R. A Tutorial on Near Infrared Spectroscopy and Its Calibration. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 40, n. 4, p. 246–260, 29 out. 2010. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408347.2010.515468>. Acesso em: 28 dez. 2024.

AMARAL, A. L. *et.al.* **Denominação de Cultivares de Cana-de-Açúcar como Suporte à Documentação e Utilização do Germoplasma Conservado**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2015.

BEN-GERA, I.; NORRIS, K. H. Determination of moisture content in soybeans by direct spectrophotometry. **Israel Journal of Agricultural Research**, v. 18, n. 125, 1968.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 47, de 30 de agosto de 2018. [Estabelece o Regulamento Técnico do Açúcar e dá as suas definições]. **Diário Oficial da União**: seção 1, n. 173, p. 12, 6 set. 2018. Disponível em: <https://sisemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=2020932845>. Acesso: 28 dez. 2024

CAMARGO, J. *et al.* Physicochemical Properties of Sugarcane Industry Residues Aiming at Their Use in Energy Processes. **Sugarcane - Biotechnology for Biofuels**, 23 jun. 2021.

CANDIDO, P.; EDGARD MALAGODI. **Mobilização de trabalhadores canavieiros e ação estatal no setor sucroalcooleiro do Nordeste**. 2010. Disponível em: <https://periodicos2.uesb.br/index.php/ccsa/article/view/1952>. Acesso em: 28 dez. 2024.

CARDOSO, E. O.; TAKIYA, C. Experimento automatizado para o estudo da polarização da luz / Automated experiment for the study of polarization of light. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 3, p. 23037–23046, 2021.

COBLENTZ, W. W. Early History of Infrared Spectroradiometry. **The Scientific Monthly**, v. 68, n. 2, p. 102–107, 1949.

CORRÊDO, L. P. *et al.* Near-infrared spectroscopy as a tool for monitoring the spatial variability of sugarcane quality in the fields. **Biosystems Engineering**, v. 206, p. 150–161, 1 jun. 2021.

CUBAS, P.; SANTOS, D.; ARAUJO, T. Improvement of most production in a sugar-alcohol production unit of Bebedouro area, Brazil. **Revista Produção Em Destaque**, Bebedouro SP, v. 3, n. 1, p. 127–147, 2019.

DADI, M.; YASIR, M. Spectroscopy and spectrophotometry: principles and applications for colorimetric and related other Analysis. **Colorimetry**, 20 jul. 2022.

E. DELDEN. **Standard fabrication practices for cane sugar mills**. 1. ed. Amsterdam. Elsevier Scientific Publishing Company, 2015.

FINNEY JR, E. Karl H. Norris 1921-2019. *In*: NATIONAL ACADEMY OF ENGINEERING. **Memorial tributes**: volume 23. Washington, DC: The National Academy Press, 2021. Disponível em: <https://www.nae.edu/260644/KARL-H-NORRIS-19212019>. Acesso em: 28 dez. 2024

FERNÁNDEZ-NOVALES, J. *et al.* Shortwave-near infrared spectroscopy for determination of reducing sugar content during grape ripening, winemaking, and aging of white and red wines. **Food Research International**, v. 42, n. 2, p. 285–291, mar. 2009.

FONTANETTI, C. S.; BUENO, O. C. **Cana-de-açúcar e seus impactos**: Uma visão acadêmica. Bauru: Canal 6 Editora, 2017.

HART, J. R.; NORRIS, K. H.; GOLUMBIC, C. Determination of the moisture content of seeds by near-infrared spectrophotometry of their methanol extracts. **Cereal Chemistry Back Issues**, v. 39, p. 94-99, 1962. Disponível em: <https://www.cerealsgrains.org/publications/cc/backissues/1962/Documents/cc1962a11.html>. Acesso em: 28 dez. 2024.

HENRY, R. J.; KOLE, C. **Genetics, Genomics and Breeding of Sugarcane**. Boca Raton: CRC Press, 2010. *E-Book*.

KUSWURJANTO, R.; TRIANTARTI. Study on application of near infrared (nir) spectroscopy for sugar cane juice analysis to replace conventional analysis methods. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 355, p. 012059, 19 nov. 2019.

LIMA, G. *et al.* Sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1635–1643, 1 jan. 2009.

Manutenção para a Indústria Sucroalcooleira: Equipamentos Críticos. Disponível em: <https://brasilinspect.com/manutencao-industria-sucroalcooleira/>. Acesso em: 9 jan. 2025.

MAT NAWI, N. et al. Prediction and classification of sugar content of sugarcane based on skin scanning using visible and shortwave near infrared. **Biosystems Engineering**, v. 115, n. 2, p. 154–161, jun. 2013.

MCCLURE, W. F. 204 Years of near Infrared Technology: 1800–2003. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 11, n. 6, p. 487–518, dez. 2003.

MORAES, E. R. DE et al. Produtividade e características agronômicas da cana-de-açúcar em diferentes sistemas de preparo do solo. **Journal of Neotropical Agriculture**, v. 3, n. 1, p. 27–32, 24 mar. 2016.

NADASEN T.; NAICKER, K. Practical application of near-infrared spectroscopy to predict quality of solid sugar. **Proc. S. Afr. Sug. Technol. Ass.** v.86, p. 114-120, 2013.

NORRIS, K. H.; HART, J. R. Direct spectrophotometric determination of moisture content of grain and seeds. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 4, n. 1, p. 23–30, jan. 1996.

NORRIS, K. H. History of NIR. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 4, n. 1, p. 31–37, jan. 1996.

OZAKI, Y. *et al.* **Near-Infrared Spectroscopy: Theory, Spectral Analysis, Instrumentation, and Applications**. Singapore: Springer Singapore, 2021.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198–219, 1 abr. 2003.

REICH, G. Near-infrared spectroscopy and imaging: Basic principles and pharmaceutical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 57, n. 8, p. 1109–1143, 15 jun. 2005.

REIS, A. **Faltam 2 dias para o 9º Sinatub Moenda & Difusor e o 7º Sinatub Fabricação de Açúcar • JornalCana**. Disponível em: <<https://jornalcana.com.br/eventos/sinatub/faltam-2-dias-para-o-9o-sinatub-moenda-difusor-e-o-7o-sinatub-fabricacao-de-acucar/>>. Acesso em: 9 jan. 2025.

RIBEIRO, N. V.; FERREIRA, L. G.; FERREIRA, N. C. Padrões e impactos ambientais da expansão atual do cultivo da cana-de-açúcar: uma proposta para o seu ordenamento no bioma Cerrado. **Ateliê Geográfico**, v. 9, n. 2, 20 mar. 2014.

RODRIGUES, G.; ROSS, J. **A trajetória da cana-de-açúcar no Brasil: perspectivas geográfica, histórica e ambiental**. Uberlândia: EDUFU, 2020. *E-book*.

RONQUIM, C. C. **Queimadas na colheita da cana-de-açúcar: impactos ambientais, sociais e econômicos**. 2010. Disponível em: www.infoteca.cnptia.embrapa.br. Acesso em: 28 dez. 2024.

SERRAGEM E LODO PODEM VIRAR “BRITA”. Disponível em: <http://sucroonline.blogspot.com/2010/11/serragem-e-lodo-podem-virar-brita.html>. Acesso em: 9 jan. 2025.

SIESLER, H. W. *et al.* **Near-infrared spectroscopy**: principles, instruments, applications. Weinheim: John Wiley & Sons, 2008.

STUART, B. H. **Infrared spectroscopy**: fundamentals and applications. Chichester, West Sussex: Wiley, 2008.

TIBOLA, C. S *et. al.* **Espectroscopia no infravermelho próximo para avaliar indicadores de qualidade tecnológica e contaminantes em grãos**. Brasília, DF: Embrapa, 2018. *E-book*.

UMSOPLANETA. **Pesquisa: 55% dos brasileiros conhecem a biomassa como fonte de energia renovável**. Disponível em: <https://umsoplaneta.globo.com/energia/noticia/2024/12/08/pesquisa-55percent-dos-brasileiros-conhecem-a-biomassa-como-fonte-de-energia-renovavel.ghtml>. Acesso em: 9 jan. 2025.

UNISINOS. **Guariba – 30 anos da greve que mudou a vida dos “bóias-fria” no Brasil**. 2014. Disponível em: <https://www.ihu.unisinos.br/noticias/534535-guariba-30-anos-da-greve-que-mudou-a-vida-dos-boias-fria-no-brasil>. Acesso em: 28 dez. 2024.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Validation of multivariate calibration models in the determination of sugar cane quality parameters by near infrared spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 2, abr. 2007.

WHITE, J. Herschel and the puzzle of infrared. **American Scientist**, v. 100, n. 3, p. 218, 2012.

WILLIAMS, P. Karl H. Norris, the father of near-infrared spectroscopy. **NIR news**, v. 30, n. 7-8, p. 25–27, 1 out. 2019.

WISNIAK, J. The heat radiation law: from Newton to Stefan. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 9, p. 545-555, 2002.

ZACURA, G. **O processo de fabricação de açúcar e do álcool – Desde a lavoura da cana até o produto acabado**. 2011. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/59734550/O-PROCESSO-DE-FABRICACAO-DO-ACUCAR-E-DO-ALCOOL>. Acesso em: 28 dez. 2024.