

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

P

P

E

Q



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**DETERMINAÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO  
EM PAPEL ISOLANTE ATRAVÉS DA  
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO  
PRÓXIMO E CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA**

***Edmilson Oliveira dos Santos***

***Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Fernanda Pimentel***  
***Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr. Wallace Fragoso***

**Recife/PE**

**Abril/2012**

**EDMILSON OLIVEIRA DOS SANTOS**

**DETERMINAÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO EM PAPEL  
ISOLANTE ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO  
PRÓXIMO E CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Modelagem-Simulação e Controle de Processos  
Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Fernanda Pimentel  
Co-orientador: Prof. Dr. Wallace Fragoso

Catálogo na fonte  
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

- S237d Santos, Edmilson Oliveira dos.  
Determinação do grau de polimerização em papel isolante através da espectroscopia no infravermelho próximo e calibração multivariada / Edmilson Oliveira dos Santos. – Recife: O Autor, 2012.  
80f., il., figs., gráfs., tabs.
- Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Fernanda Pimentel.  
Co-Orientador: Prof. Dr. Wallace Fragoso.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012.  
Inclui Referências, Apêndices e Anexos.
1. Engenharia Química. 2. Papel Isolante. 3. Transformadores Elétricos. 4. NIR. 5. Calibração Multivariada.. 6. Grau de Polimerização.  
I. Pimentel, Maria Fernanda (Orientadora). II. Fragoso, Wallace (Co-Orientador) III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 23 de abril de 2012 a Banca Examinadora constituída pelos professores:

---

Profa. Dra. Maria Fernanda Pimentel  
Departamento de Engenharia Química da UFPE

---

Prof.Dr. Wallace Duarte Fragoso  
Departamento de Química da UFPB

---

Profa.Dra. Glória Maria Vinhas  
Departamento de Engenharia Química da UFPE

---

Prof.Dr. Roberto Kawakami Harrop Galvão  
Divisão de Engenharia Eletrônica do ITA

Aos meus pais Alonso (*in memoriam*) e Edénir

## AGRADECIMENTOS

A *DEUS* por me iluminar, guiar no caminho certo e por não me deixar desistir.

Aos meus orientadores Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> *Maria Fernanda Pimentel* e Prof Dr *Wallace Fragoso*, por toda paciência e ensinamentos no decorrer deste projeto; ao Prof Dr *Luiz Stragevict* pela discussão inicial do projeto; ao Prof Dr *Célio Pasquini* por permitir e auxiliar as leituras das amostras, a *Andréa Monteiro* por realizá-las e a CAPES/PROCAD pelo auxílio concedido para a viagem.

Ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, ao coordenador Prof Dr *Mohamed Benachour* e ao secretário *Flavio Garret*.

A minha mãe *Edenir* por todo o carinho, amor e por seu exemplo de vida; aos meus irmãos, *Edmar*, *Edmir*, *Edilma*, e *Edilson* por estarem sempre me incentivando.

A *Suzana Martorelli* pela imensa contribuição pessoal e profissional ao longo dos anos de convivência e trabalho, e aos amigos e funcionários da *SM Controle de Qualidade Ltda*.

Aos meus amigos da Chesf, *Norma Bandeira*, *Djalma Gomes*, *Paulo Sarmiento*, *Maria Anunciada Silva*, *Carlos da Silva*, *Rita de Cássia Andrade*, *Adilson Albuquerque*, *Ivandrê Soares* e em especial a *Glória Cristina Gonçalves*, pois sem vocês este projeto não teria sido concluído.

A minha esposa *Priscila Santos* por todo o amor, carinho e apoio, e aos meus filhos *Matheus* e *Mariah* por todos os ensinamentos durante os seus primeiros anos de vida.

A *Cláudia Cristina* e *Elisa Santos*; a *Luana Santos*, *João Pedro Santos* e *Filipe Alonso Santos*; *Lenirlan Marinho* e *Vinicius Santos*; a *Dilian Oliveira*, *Victor Oliveira* e *Alípio Rodrigues* (*in memorian*); a *Eustáquio Souza*, *Renata Souza* e *Pérola Souza*; a *Paulo Henrique Maranhão*, *Ana Cláudia Cardoso*, *Paulo Felipe Maranhão* e *Maria Clara Maranhão*, a *Paulo Maranhão* e *Maria Auxiliadora Maranhão*, por todo o apoio.

A todos os meus amigos que sempre torceram e acreditaram em mim, às vezes até mais do que eu mesmo.

*"O que mais me surpreende na humanidade são os homens, porque perdem a saúde para juntar dinheiro, depois perdem dinheiro para recuperar a saúde, e por pensarem ansiosamente no futuro, esquecem do presente de tal forma que acabam por não viver nem o presente nem o futuro. E vivem como se nunca fossem morrer, e morrem como se nunca tivessem vivido..."*

*Dalai Lama*

## RESUMO

Transformadores de potência são equipamentos importantes na rede elétrica, tanto para a distribuição quanto para o uso. O principal sistema isolante em transformadores elétricos consiste de um papel (isolante sólido) impregnado com óleo mineral. O envelhecimento e a degradação do isolante sólido determina a vida útil do transformador. À medida que o papel isolante perde as suas propriedades mecânicas, torna-se vulnerável à ruptura quando o equipamento é submetido à esforços devido a curtos-circuitos. O papel isolante é composto por longas fibras de celulose. O comprimento médio das moléculas de celulose pode ser estimado por seu grau de polimerização (GP), que determina o número médio de unidades de glicose para cada cadeia de celulose. No Brasil, a determinação do GP é realizada de acordo com a Norma ABNT NBR 8148 (equivalente à ASTM D 4243), a qual envolve um procedimento demorado, destrutivo, e exige uma grande quantidade de amostra necessária para realizar ensaios repetitivos e atingir resultados confiáveis. Um método alternativo e simples para determinar o grau de polimerização (GP) de papéis isolantes de transformadores elétricos, utilizando espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), foi desenvolvido para reduzir os custos e o tempo de análise do método convencional. Setenta e cinco amostras de papel tipos kraft, crepe e papelão, em diferentes estágios de degradação (GP variando entre 200 e 900 unidades) foram coletados em transformadores durante um período de três anos. O conjunto de amostras foi analisado de acordo com o método convencional e os espectros foram obtidos por reflectância difusa, utilizando a faixa espectral entre 1260 e 2500 nm. Algumas estratégias de pré-processamento dos dados espectrais foram avaliadas e os melhores resultados foram obtidos com os espectros derivados (algoritmo Savitzky-Golay utilizando uma janela de 23 pontos). A espectroscopia NIR, combinada com o método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) mostrou-se uma técnica simples e rápida para determinar o GP dos papéis. O erro de previsão de 83, obtido após a validação externa, é aceitável para a avaliação da vida útil remanescente do papel isolante.

**Palavras-Chave:** Papel isolante. Transformadores elétricos. NIR. Calibração multivariada. Grau de polimerização.



## ABSTRACT

Power transformers are important equipments in the electrical grid, both for distribution and for use. The main insulating system in electrical power transformers consists of a paper (solid isolator) impregnated with mineral oil. The aging and the degradation of the solid insulator determines the useful life of the transformer, as the isolating paper loses its mechanical properties, becoming vulnerable to disruption when the equipment is submitted to force due to short-circuits. The isolating paper is composed of long cellulose fibers. The average length of cellulose molecules can be estimated by their degree of polymerization (DP), which determines the average number of units of glucose for each cellulose chain. In Brazil, DP determination is carried out according to the ABNT NBR 8148 Standard (equivalent to ASTM D-4243) which is time-consuming, destructive of the sample, and demands a large amount of sample to supply the replicate measurements necessary to achieve reliable results. A simple alternative method to determine the degree of polymerization (DP) in transformer insulating papers, using near infrared spectroscopy (NIR), was developed to reduce the costs and the analysis time of the conventional method. Seventy-five samples of kraft, crepe and cardboard types of paper, in different stages of degradation (DP varying between 200 and 900 units) were collected from transformers over a period of three years. The sample set was analyzed according to the conventional and the spectra were obtained by diffuse reflectance using the spectral range between 1260 and 2500 nm. Some pre-processing strategies of the spectral data were evaluated and the best results were obtained when the derivatives spectra were used (Savitzky-Golay algorithm employing a 23 point window). NIR spectroscopy combined with partial least squares regression method revealed a simple and fast technique to determine the DP of the papers. The prediction error of 83, obtained after external validation, is acceptable for evaluation of the remaining useful life of insulating paper.

**Keywords:** Insulating paper. Electric transformers. NIR. Multivariate calibration. Degree of polymerization.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Influência do conteúdo de água (H) nos resultados de GP. ....	54
<b>Tabela 2</b> – Modelagem por faixa de GP.....	68
<b>Tabela 3</b> – Resultados dos modelos PLS para os conjuntos de calibração e predição após diversos pré-processamentos.....	69
<b>Tabela 4</b> – Resultados para os conjuntos de calibração e predição após diversos pré-processamentos usando MLR-APS. ....	73

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Detalhe do núcleo de um transformador.....	18
<b>Figura 2</b> – Representação em esquema da estrutura da celulose.....	22
<b>Figura 3</b> – Correlação entre o comprimento de auto-ruptura e o grau de polimerização médio. ....	24
<b>Figura 4</b> – Esquema do fenômeno da reflectância difusa.....	33
<b>Figura 5</b> – Amostra de papel em extrator <i>soxhlet</i> .....	49
<b>Figura 6</b> – medida dos tempos de escoamento em banho termostático de silicone a 20,00+0,05 °C. ....	50
<b>Figura 7</b> – Amostras de papéis (a) kraft, (b) crepe e (c) papelão. amostras originais (superior) e picotadas (inferior). ....	51
<b>Figura 8</b> – Detalhe do acessório de reflectância difusa.....	52
<b>Figura 9</b> – Espectros originais dos papeis isolantes tipo crepe, kraft e papelão. ....	55
<b>Figura 10</b> – Espectros derivativos dos papeis isolantes tipo crepe, kraft e papelão. ....	56
<b>Figura 11</b> – Espectros de amostras de papel cortadas em tamanhos diferentes. ....	57
<b>Figura 12</b> – Espectros derivados das amostras de papel cortadas em tamanhos diferentes. ....	58
<b>Figura 13</b> – Espectros de todo o conjunto de amostras de papel isolante.....	59
<b>Figura 14</b> – Espectros selecionados das amostras após eliminação da região não informativa. ....	60
<b>Figura 15</b> – Espectro derivativo savitzky-golay das amostras com janela de 23 pontos suavização com polinômio de 2ª ordem. ....	61
<b>Figura 16</b> – Gráficos dos escores da pc1 vs pc2 dos espectros derivativos das amostras de papel, destacadas as faixas de GP .....	62
<b>Figura 17</b> – Gráficos dos escores da PC1 vs PC2 dos espectros derivativos das amostras de papel, destacados o tipo de papel. ....	62
<b>Figura 18</b> – Variância explicada vs número de componentes principais.....	63
<b>Figura 19</b> – Gráfico da variância residual em x vs leverage das amostras de papel, destacadas as faixas de GP. ....	64
<b>Figura 20</b> – Gráfico da variância residual em x vs leverage das amostras de papel, destacados o tipo de papel. ....	64

<b>Figura 21</b> – Valores preditos versus valores de referência para o conjunto de calibração para a faixa completa de GP. ....	65
<b>Figura 22</b> – Gráfico da variância residual em <i>x</i> vs <i>leverage</i> do conjunto de calibração. ....	66
<b>Figura 23</b> – Gráfico da variância residual em <i>y</i> vs <i>leverage</i> do conjunto de calibração. ....	66
<b>Figura 24</b> – Valores previstos versus observados para o conjunto de calibração para a faixa completa de GP, removida a amostra anômala. ....	67
<b>Figura 25</b> – Gráfico GPpredito vs GPreferência para o conjunto de calibração (PLS – com variáveis que correspondem aos coeficientes significativos) até a faixa de 900 unidades GP (derivada SG, polinômio de segunda ordem e janela com 23 pontos). ....	70
<b>Figura 26</b> – Gráfico GPpredito vs GPreferência para o conjunto de predição (modelo PLS- com variáveis que correspondem aos coeficientes significativos) até a faixa de 900 unidades GP (derivada SG, polinômio de segunda ordem e janela com 23 pontos). ....	71
<b>Figura 27</b> – Espectro típico de uma amostra de papel isolante e as variáveis que correspondem aos coeficientes significativos. ....	72

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AOAC INTERNATIONAL – *Association of Analytical Communities International*

APS – Algoritmo das projeções sucessivas

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CIGRÉ – *Conseil International des Grands Réseaux Électriques*

FDA U.S. – *Food and Drug Administration United States*

GP – Grau de Polimerização

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

IEC – *International Electrotechnical Commission*

MLR – *Multiple Linear Regression* (Regressão Linear Múltipla)

MSC - *Multiplicative Signal Correction* (Correção Multiplicativa de Sinal)

NIR – *Near InfraRed* (Infravermelho Próximo)

NIRS – *Near InfraRed Spectroscopy* (Espectroscopia no Infravermelho Próximo)

PCA – *Principal Component Analysis* (Análise por Componentes Principais)

PLS – *Partial Least Squares Regression* (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais)

RMSECV – *Root Mean Square Error of Cross Validation* (Raiz Quadrada do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada)

RMSEC – *Root Mean Square Error of Calibration* (Raiz quadrada do Erro Médio Quadrático de Calibração)

SNV – *Standard Normal Variate* (Variação normal padrão)

RMSEP – *Root Mean Square Error of Calibration* (Raiz quadrada do Erro Médio Quadrático de Previsão)

SG – Algoritmo de Savitzky-Golay

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	17
2.1	TRANSFORMADORES ELÉTRICOS	17
2.2	ÓLEO MINERAL ISOLANTE	19
2.3	PAPEL ISOLANTE	20
<b>2.3.1</b>	<b>Coleta do papel em operação</b>	25
2.4	ENSAIO DE GRAU DE POLIMERIZAÇÃO MÉDIO (GP)	26
2.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)	31
<b>2.5.1</b>	<b>Reflectância Difusa</b>	32
2.6	PRÉ-PROCESSAMENTO DOS DADOS	33
2.7	TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS	35
2.8	CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA	36
<b>2.8.1</b>	<b>Matemática da Calibração Multivariada</b>	37
2.9	REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA MLR	37
2.10	ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)	39
2.11	REGRESSÃO EM COMPONENTES PRINCIPAIS (PCR)	41
2.12	REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)	41
2.13	VALIDAÇÃO CRUZADA (CROSS VALIDATION)	42
2.14	DETECÇÃO DE ANOMALIAS	43
2.15	VALIDAÇÃO DO MODELO	44
2.16	SELEÇÃO DE VARIÁVEIS	45
2.17	APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA NIR EM PAPEL ISOLANTE	46
<b>3</b>	<b>MATÉRIAS E MÉTODOS</b>	48
3.1	CONJUNTO DE AMOSTRAS	48
3.2	DETERMINAÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO (GP)	48
3.3	MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS	51
3.4	MODELAGEM MULTIVARIADA	52
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	54
4.1	DETERMINAÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO	54
4.2	MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS	55
4.3	MODELAGEM MULTIVARIADA	58

<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS .....</b>	<b>74</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>75</b>
<b>7</b>	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de um país pode ser medido de acordo com a capacidade energética disponível para as indústrias de transformação e para a população como um todo. Com o aumento da população mundial, os países desenvolvidos e em desenvolvimento estão à procura por novas fontes de energia visando atender o aumento da demanda futura. Levando-se em conta que a energia produzida pode ser transformada em energia elétrica e esta deve ser transportada até o local de consumo, onde será utilizada para os diversos fins, os transformadores de potência ainda se apresentam com a melhor relação custo-benefício na modificação e no transporte dessa energia.

O transformador de potência é um equipamento importante em uma subestação distribuidora e, conseqüentemente, para o sistema elétrico como um todo. São aparelhos que modificam as correntes elétricas, elevando a voltagem produzida nas usinas hidrelétricas, térmicas e nucleares, para poder transmiti-la com o máximo de economia e, nos pontos de chegada, servem para baixá-la novamente para que possa ser utilizada com o máximo de segurança (SHELL, 1982).

Esses equipamentos elétricos utilizam o papel isolante elétrico como isolante sólido e o óleo mineral como fluido isolante, trocador de calor e meio de extinção contra arcos elétricos. Durante a operação do transformador ocorrem a degradação do papel isolante, a deterioração do óleo isolante (alterando suas propriedades) e a formação de gases provenientes desses dois processos. Essa deterioração é um processo lento, contínuo e natural, de acordo com o tempo de vida útil do equipamento (MARTORELL, 2004).

O acompanhamento periódico das propriedades do óleo isolante, com os ensaios de rotina, e da condição de operação, com a análise dos gases dissolvidos no óleo, é fundamental para garantir a operação do transformador por um longo período. No entanto, a vida útil deste equipamento depende do seu isolamento sólido e este atinge o final de vida útil quando o seu grau de polimerização médio (GP) diminui (MARTORELL, 2004; DARVENIZA, 1991).

Com o tempo, o papel isolante perde suas propriedades mecânicas e fica vulnerável ao rompimento, quando o equipamento é submetido a esforços



mecânicos decorrentes de curtos-circuitos. Conceitualmente, considera-se que um transformador chega ao seu fim de vida útil, quando a resistência à tração do papel se reduz à metade do seu valor inicial. (MARTORELLI, 2004; DARVENIZA, 1991)

Devido aos altos custos operacionais inerentes à falha de um transformador, como: a perda de matéria prima, limpeza e retomada da linha de produção, reinício do controle de qualidade de produção, diagnóstico da causa da falha e substituição do equipamento; nos últimos anos aumentaram significativamente a busca por seguros contra falha em equipamentos elétricos. Uma das cláusulas mais novas incorporadas nos seguros refere-se ao acompanhamento da vida útil do equipamento pela medida do grau de polimerização de seu isolamento sólido. Este fato ocorre para evitar que os seguros paguem aos clientes quantias relevante por um equipamento que estava em final de vida útil e conseqüentemente falharia de qualquer forma. Tal cláusula obrigou aos segurados buscarem a determinação do grau de polimerização do papel isolante de forma mais freqüente.

O ensaio normalizado (ABNT NBR 8148 equivalente a ASTM D-4243) para determinar o GP é adotado e aceito pelas seguradoras. Por outro lado possui uma série de inconvenientes e custos operacionais, desde a retirada do equipamento de operação, a coleta da amostra de papel, o tempo de execução da análise e a necessidade de grande quantidade de amostra para resultados confiáveis.

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um método alternativo simples, rápido, de baixo custo e que necessite de pequenas quantidades de amostras do papel isolante, utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e técnicas de calibração multivariadas, para determinação de GP em papel isolante. Visando atender a este objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

1. Construir um banco de dados de amostras de papel isolante, novos e usados, em condições reais de operação para compor os conjuntos de calibração e validação externa;
2. Avaliar diferentes técnicas de processamento dos espectros;
3. Avaliar o desempenho dos modelos construídos utilizando duas diferentes técnicas de calibração multivariada: regressão por mínimos quadrados

parciais (com e sem seleção de variáveis) e regressão linear múltipla com seleção de variáveis pelo algoritmo de projeções sucessivas.

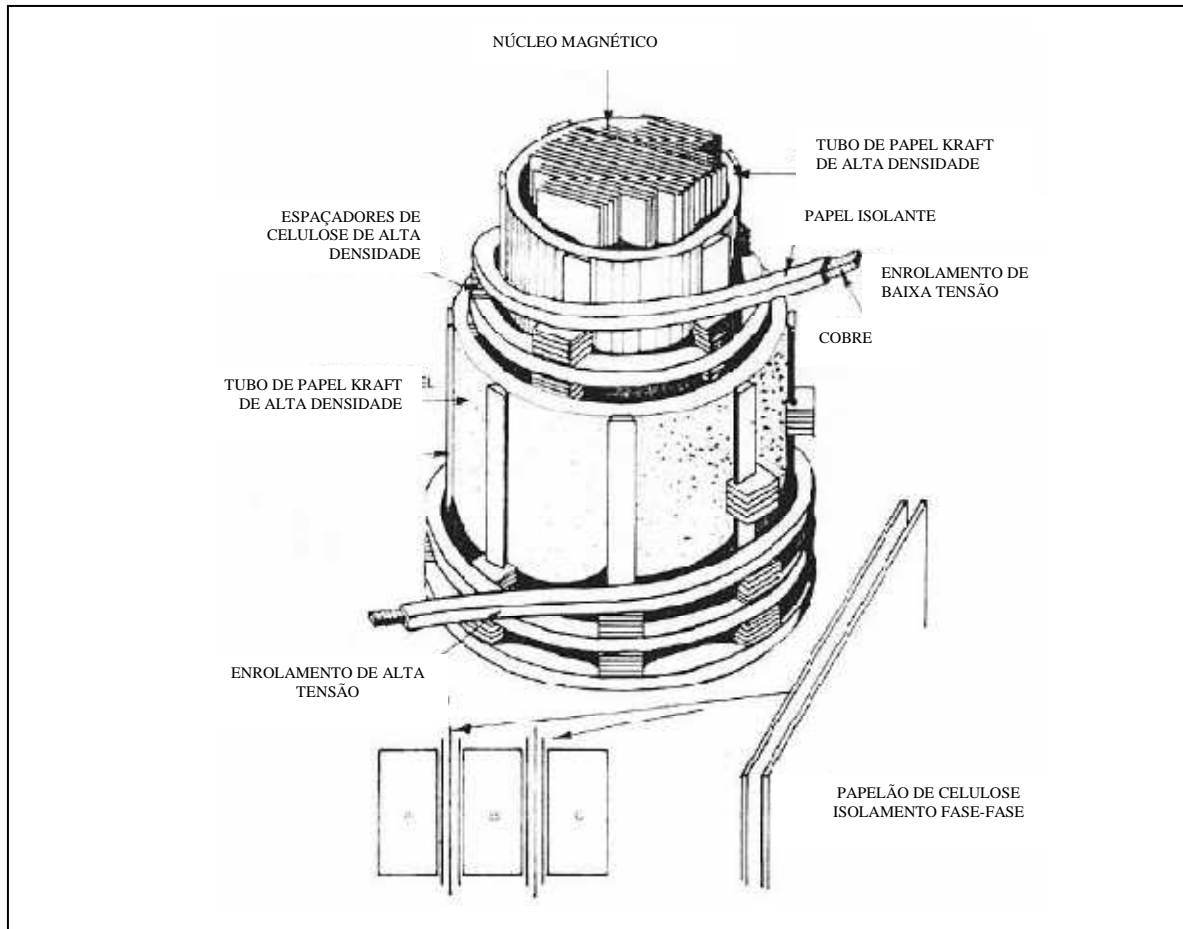
## 2 FUNDAMENTAÇÃO

### 2.1 TRANSFORMADORES ELÉTRICOS

A energia elétrica gerada nas usinas é de baixa tensão por razões de segurança, essencialmente. Para a transmissão a longas distâncias, torna-se necessário utilizar alta tensão, para minimizar as perdas e permitir o uso de condutores de pequeno diâmetro para grandes quantidades de energia. Para a utilização da energia elétrica, voltam a prevalecer as razões de segurança e ela deve ser de baixa tensão (CARRETEIRO; MOURA, 1998).

Os transformadores funcionam pelo princípio da indução elétrica, isto é, qualquer mudança num campo magnético, criado por uma corrente alternada, origina uma corrente elétrica num condutor situado nas proximidades e sob influência deste campo magnético variável. (SHELL, 1982).

O transformador consiste de um núcleo de ferro laminado, no qual há geralmente dois enrolamentos, constituídos por fios de cobre, enrolados em forma de bobinas (Figura 1). Num destes enrolamentos denominado primário, passa a corrente elétrica a ser transformada, criando um campo magnético no núcleo. Este campo magnético, por sua vez, induz a corrente elétrica no secundário. A corrente alternada faz com que o campo magnético do núcleo mude continuamente, de forma que a corrente transformada no secundário também é alternada e exatamente proporcional à corrente do primário (SHELL, 1982).



**Figura 1** – Detalhe do núcleo de um transformador. **Fonte:** MYERS *et al.*, 1981.

Dentre os variados materiais usados no isolamento de equipamentos elétricos, destacam-se pela importância de sua qualidade no desempenho (MARTORELLI, 2004):

- compostos à base de celulose;
- líquidos isolantes (óleo mineral isolante).

Os compostos à base de celulose constituem a base mais crítica da manutenção de equipamentos elétricos, tendo em vista que os danos por eles sofridos são irreversíveis e sua substituição bastante onerosa. Tanto a avaliação de seu estado como a sua substituição é difícil, o que não ocorre com o líquido isolante cuja avaliação e recuperação, embora representem certo custo, não apresenta grandes dificuldades (MARTORELLI, 2004).

O sistema papel-óleo tem sido considerado ao longo do tempo como o melhor e mais barato tipo de isolamento. Pode-se afirmar que a rigidez dielétrica do papel kraft impregnado com óleo é cerca de 23% maior do que a soma da rigidez dielétrica

do papel kraft seco e do óleo isolante, considerados separadamente (MARTORELLI, 2004).

## 2.2 ÓLEO MINERAL ISOLANTE (MARTORELLI, 2008)

Os óleos minerais isolantes são derivados de petróleo obtidos através de diversos métodos de produção. As suas propriedades e composição variam dependendo do método utilizado na produção ou da fonte de extração do petróleo cru. São usados em transformadores de potência, de instrumentos, disjuntores e outros equipamentos elétricos principalmente como fluido isolante, trocador de calor e meio de extinção, não permitindo a formação de arco elétrico entre dois condutores com diferença de potencial.

A manutenção preventiva de transformadores se dá através de dois tipos de análise, a físico-química e a de gases dissolvidos.

A análise físico-química avalia a capacidade do óleo como dielétrico e indica a necessidade ou não de tratamento, como também o tipo de tratamento adequado, recondicionamento ou regeneração e recondicionamento.

Os ensaios físico-químicos de rotina para acompanhamento das propriedades do óleo mineral isolante durante a operação são:

- **Rigidez Dielétrica.** É uma propriedade elétrica do óleo, e exprime a capacidade do mesmo em suportar esforços elétricos sem falhar. O ensaio é realizado de acordo com as normas ABNT NBR 6869 (1989) e a ABNT NBR IEC 60156 (2004).
- **Teor de Umidade.** A manutenção da umidade em níveis baixos aumenta a rigidez dielétrica do óleo, diminui a degradação do papel e evita a corrosão dos metais com as quais tiver contato. O ensaio é realizado de acordo com a norma ABNT NBR 10710 (2006).
- **Fator de Potência a 100°C.** É a medida das perdas dielétricas no óleo. Na prática indica a perda de energia elétrica sob forma de calor dissipado no óleo. É uma quantidade adimensional expressa em porcentagem. O ensaio é realizado de acordo com a norma ABNT NBR 12133 (1991).

- Índice de Neutralização É a medida dos constituintes ou contaminantes ácidos no óleo provenientes de sua oxidação. O ensaio é realizado de acordo com a norma ABNT NBR 14248 (2009).
- Tensão Interfacial. É utilizado para detectar a presença de contaminantes polares solúveis e produtos de oxidação do óleo. O ensaio é realizado de acordo com a norma ABNT NBR 6234 (2005).
- Densidade. É utilizada para identificar o tipo de óleo isolante ou mudanças marcantes na sua composição e não é indicativo de qualidade do óleo. O ensaio é realizado de acordo com a norma ABNT NBR 7148 (2006).

A análise de gases dissolvidos, empregando a cromatografia a gás, avalia o desempenho operacional do equipamento, detectando falhas ainda incipientes, isto é, em tempo hábil de serem corrigidas. Estes gases são provenientes da atmosfera e da deterioração dos materiais isolantes líquidos e sólidos presentes no transformador. A amostragem e análise são realizadas de acordo com a norma ABNT NBR 7070 (2006) e o diagnóstico identificando os tipos de falhas de acordo com as normas ABNT NBR 7274 (2012) e IEC 60599 (1999), a partir das razões entre concentrações dos gases determinados.

## 2.3 PAPEL ISOLANTE

A maior parte do isolamento sólido dos transformadores é de natureza celulósica, ou seja, é constituída de papel ou papelão isolante. Existem vários tipos de papéis para aplicação elétrica, e, dependendo da matéria prima e do processo de fabricação, eles possuem diferentes composições e características. Os principais tipos de materiais celulósicos empregados no isolamento dos transformadores são (MILASCHI, 1984):

- Papel Kraft – feito de fibra de madeira;
- Papel Manilha – feito de fibras de madeira e cânhamo;
- Papelão Kraft – feito de fibra de madeira.

Devido ao baixo custo, fácil obtenção, flexibilidade e elevada resistência mecânica e elétrica quando impregnado com óleo, o papel isolante se apresenta como o isolante sólido mais adequado para o sistema elétrico (ZIRBES, 2005).

O processo empregado na fabricação do papel isolante é chamado de Kraft (que significa resistente ou forte, em alemão) ou sulfato, neste processo a madeira é digerida sob pressão com uma solução alcalina de sulfeto de sódio e hidróxido de sódio, e, posteriormente neutralizada com sulfato de sódio obtendo-se uma polpa (esta etapa é chamada de polpação). O objetivo é dissolver a lignina, pentoses (hemiceluloses) e outras impurezas, que são removidas durante a lavagem da polpa com água (FILHO *et al.*, 1993; FILHO, 2008; MENDONÇA *et al.*, 2000)

Nos refinadores ocorre à formação de uma folha úmida com as fibras arbitrariamente orientadas, o que se consegue pelo escoamento na parte úmida da máquina. O excesso de água é removido por prensagem da folha úmida tornando-a mais compacta e melhorando as características físicas do papel. A fase final consiste na eliminação, pelo calor, da maior parte da água ainda existente (FILHO *et al.*, 1993; FILHO, 2008; MENDONÇA *et al.*, 2000).

A grande diferença na fabricação de papel isolante elétrico é a ausência da etapa de branqueamento (ou alvejamento) do papel o que torna necessário um maior gasto de tempo e energia no processo, tornando o seu custo mais elevado. Depois do tratamento a composição química do papel é de cerca de 89% de celulose, 7 a 8% de pentoses e 3 a 4% de ligninas (PABLO; PAHLAVANPOUR, 1997).

Dependendo do grau de compactação o papel isolante é destinado aos diversos locais de uso no transformador os quais são (FILHO, 2008; MENDONÇA *et al.*, 2000):

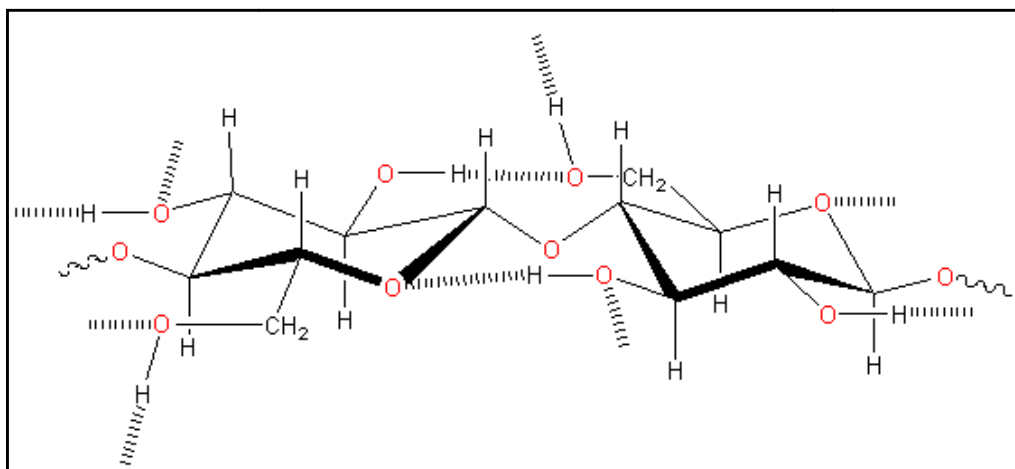
- Papel do núcleo e da bobina, comercialmente chamado de papel tipo Kraft: São os de melhor qualidade, maior compactação e menor espessura. Suportam temperaturas de até 100°C, sendo que se carbonizam a 160°C. Sua espessura nunca é superior a 0,025 mm e a densidade varia entre 1 e 1,25 g/cm<sup>3</sup>;
- Papel para cabos, comercialmente chamados de papel tipo crepe: Possuem menor custo que os papeis tipo Kraft e suportam bem as

solicitações mecânicas a que são submetidos. Assim como os papeis para o núcleo suportam temperaturas de até 100°C, e carbonizam a 160°C. A espessura normalmente é de 0,1 a 0,2 mm e a densidade varia de 0,7 a 1,0 g/cm<sup>3</sup>;

- **Papelão isolante:** Caracteriza-se por uma função predominantemente mecânica, porém, sem perder sua função isolante. Pode ser empregado como placas usadas como base de suporte de outros componentes, como separadores dielétricos, no caso de barramentos ou de base de suporte de núcleos de transformadores. A espessura varia de acordo com esses locais e o projeto empregado na construção do equipamento, e, por isso, apresenta diversos nomes comerciais.

A forte resistência apresentada por uma folha de papel é proporcionada por vários fatores, como tamanho das fibras, e o entrelaçamento entre elas (BINDA, 1998). Todavia, o principal fator e, com certeza, o mais significativo é a forte coesão entre as fibras devido às ligações de hidrogênio que ocorrem entre as moléculas de celulose (DE SÁ, 2003).

A celulose, mostrada na Figura 2, é um polímero formado pela condensação de monômeros de glicose. Papel novo, em boas condições, apresenta elevado grau de condensação de monômeros de glicose, ou seja, elevado grau de polimerização (MARTORELLI, 2004).



**Figura 2** – Representação em esquema da estrutura da celulose.  
**Fonte:** Autor, 2012.



O papel isolante é apontado como o fator mais frágil e preponderante na avaliação da vida útil de um transformador. Enquanto, o óleo isolante pode ser tratado e retornar às suas características iniciais, qualquer desgaste nas propriedades mecânicas e elétricas do papel é irreversível. Desta forma, é aceito que a vida útil de um transformador seja definida como a vida útil do isolamento sólido (DE SÁ; NEPOMUCENO, 1997; MARTORELLI, 2004; DARVENIZA, 1991).

À medida que o papel envelhece, ocorre o rompimento dos anéis de glicose diminuindo o tamanho das fibras. Esta degradação inicia-se provavelmente pela hidrólise e oxidação da glicose. Como consequência desta quebra das ligações há a liberação de uma certa quantidade de água, a produção de subprodutos da glicose, denominados compostos furanóicos, e conseqüentemente a diminuição da resistência mecânica do papel isolante (MARTORELLI, 2004).

O grau de polimerização (GP) é definido como número de unidades de  $\beta$ -glicose anidra,  $C_6H_{10}O_5$ , que existe na molécula de celulose e é obtido pela determinação do número médio de anéis de glicose que constitui a molécula polimérica da celulose (ABNT NBR 8148, 2000). O valor do GP está na faixa de 1000 a 1400 para o papel novo, caindo com o tempo de envelhecimento para valores de 250 a 400 que representam uma perda de aproximadamente a metade da resistência mecânica inicial (DARVENIZA, 1991).

Matematicamente o valor do GP (valor adimensional) é expresso pela Equação 1:

$$GP = \frac{\overline{M}_{polimero}}{M_{monomero}} \quad (1)$$

sendo:

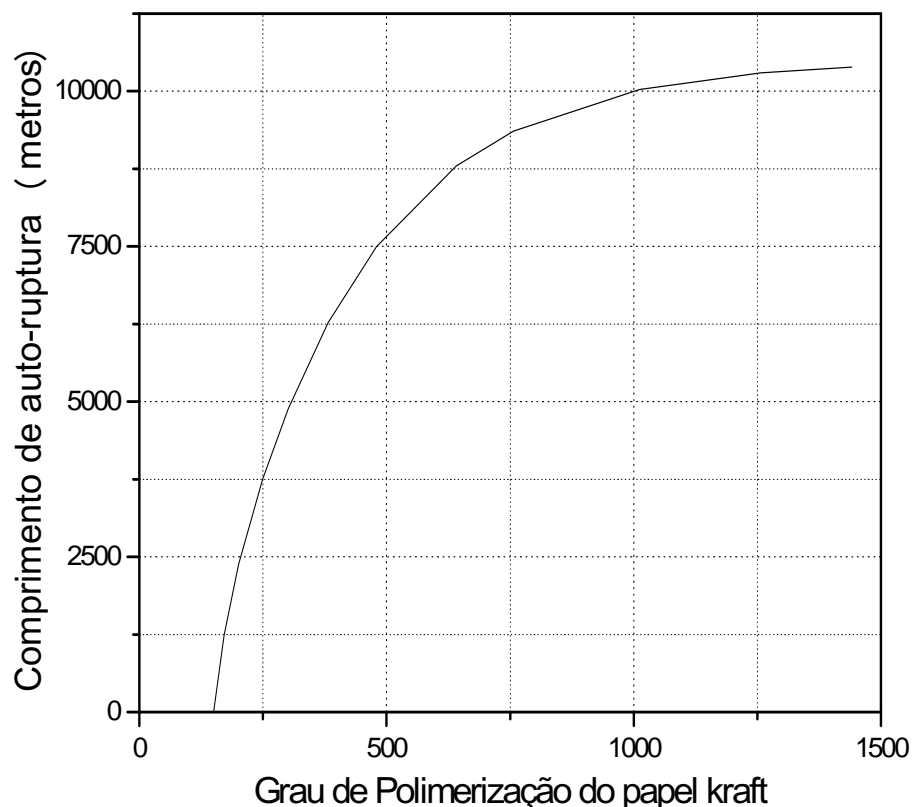
$\overline{M}_{polimero}$  a massa molecular média do polímero (papel) em gramas;

$M_{monomero}$  a massa molecular do monômero ( $\beta$ -glicose anidra) em gramas.

De Sá, Nepomuceno (1997), verificaram em seus estudos que, quando o papel perde sua resistência mecânica fica vulnerável ao rompimento quando o

equipamento é submetido a esforços decorrentes de curtos-circuitos. A resistência mecânica é uma das características mais importantes, pois caso o papel não venha a suportar os esforços, ocorrerá seu rompimento e conseqüente falha no isolamento. A diminuição da resistência mecânica do papel é indicada para medir o tempo de envelhecimento de um transformador e conseqüentemente, sua vida útil.

Conforme mostra a Figura 3, o GP se correlaciona com a resistência mecânica do papel que pode ser medida pelo ensaio de resistência a tração e expresso como comprimento de auto-ruptura, que, segundo Bittencourt (2004), é o comprimento de uma tira de papel que, quando suspensa, rompe-se sobre seu próprio peso. Deste modo, pode-se determinar indiretamente a resistência mecânica de um papel determinando o GP.



**Figura 3** – Correlação entre o comprimento de auto-ruptura e o grau de polimerização médio. **Fonte:** FABRE; PICHON, 1960.

### 2.3.1 Coleta do papel em operação

Durante os quinze anos de atuação na área de análise química visando à manutenção preditiva de transformadores, o autor obteve informações com concessionárias de energia elétrica, fabricantes de transformadores e prestadores de serviços na área de manutenção elétrica, referentes à coleta de amostras de papel em condições reais de funcionamento, cujas etapas envolvidas são demoradas e bastante onerosas. São elas: transporte do equipamento reserva até o local de substituição; retirada do transformador de operação e substituição por um reserva; transporte do equipamento até oficina; drenagem de todo o volume de óleo; desmontagem do equipamento com ênfase ao cuidado nas bobinas.

Uma vez desmontado o transformador deve-se avaliar as bobinas (ou núcleo), os cabos de conexão e os calços de papelão para decidir o local de amostragem seguindo alguns critérios, como: uniformidade do núcleo (defeitos físicos); locais de stress (escurecimento visível do papel, por pontos quentes ou falhas térmicas) e locais de ocorrência (papel carbonizado por falhas elétricas). Avaliado o núcleo, o local de amostragem deve ser o mais próximo desses pontos, porém que não tenha sofrido a influência visível do mesmo, para que se possa determinar a situação dos demais locais isolados.

A amostra é retirada da parte superficial do isolamento para evitar fragilizar demais o local de amostragem, quer sejam dos cabos, do núcleo ou dos calços do equipamento que são cobertos com várias camadas de papel isolante, respectivamente, crepe, kraft e papelão.

Após a coleta do papel têm-se, também, todo o custo da remontagem do transformador, testes de desempenho, transporte, enchimento com óleo isolante em boas condições, retirada do equipamento que está em operação e a substituição pelo equipamento que originalmente estava em funcionamento.

## 2.4 ENSAIO DE GRAU DE POLIMERIZAÇÃO MÉDIO (GP)

Embora a ABNT NBR 8148 (2000) tenha sido substituída pela ABNT NBR IEC 60450 (2009), que é uma tradução com conteúdo técnico, estrutura e redação similar à IEC 60450: *Measurement of the average viscometric degree of polymerization of new and aged cellulosic electrically insulating materials*, optou-se por manter a metodologia pela NBR 8148, pois a maioria das amostras já haviam sido analisadas por esta norma e a mesma é equivalente à ASTM D 4243 (2009), que está em vigor. Como outro ponto pertinente, vale salientar que existe atualmente uma intercomparação laboratorial em andamento avaliando os resultados do GP obtidos pelas duas normas da ABNT cujas metodologias são bem distintas.

A norma ABNT NBR 8148 (2000) descreve o método para determinação do grau de polimerização viscosimétrico médio (GP) de papéis e papelões celulósicos, novos e envelhecidos, para fins elétricos. O ensaio é feito medindo-se a viscosidade específica da solução de papel ou papelão dissolvido em etileno diamina cúprica e a partir destas medidas, a viscosidade intrínseca da solução é deduzida e desta, o GP é calculado.

Descreveremos aqui os pontos fundamentais e os princípios básicos para entendimento da metodologia, que deve ser executada em amostra completamente desengraxada, usando para este fim um solvente adequado.

O GP, que expressa a razão entre a massa molecular média e a massa molecular da unidade monomérica, está relacionado com a viscosidade intrínseca,  $[\eta]$  ((mL/g)), pela Equação 2:

$$[\eta] = K \times GP^\alpha \quad (2)$$

sendo:

$K$  (g/mL) e  $\alpha$  coeficientes constantes e característicos do sistema polímero/solvente (celulose/etileno diamina cúprica) e do monômero (glicose) a uma determinada temperatura.

A viscosidade específica  $\eta_s$  (valor adimensional) é calculada através da Equação 3:

$$\eta_s = \frac{t_s - t_0}{t_0} \quad (3)$$

sendo:

$t_s$  o tempo, em segundos, de fluxo médio da solução em banho termostático a 20 °C;

$t_0$  o tempo, em segundo, de fluxo médio do solvente em banho termostático a 20 °C.

A viscosidade intrínseca  $[\eta]$  (mL/g) é definida como o valor da razão entre a viscosidade específica ( $\eta_s$ ) e a concentração ( $c$ ) à diluição infinita ( $c \rightarrow 0$ ). A equação (4) descreve a relação entre a viscosidade intrínseca e as concentrações das soluções diluídas dos polímeros (MOREIRA *et al.*, 2004):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_s}{c} \quad (4)$$

sendo:

$\eta_s$  a viscosidade específica;

$c$  a concentração em g/mL.

O valor de  $[\eta] \times c$  é obtido utilizando a Tabela C.1, presente no anexo C da norma ABNT NBR 8148 (2000) (ANEXO A) que expressa os valores numéricos como função de  $\eta_s$ , de acordo com a fórmula de Martin, Equação 5:

$$\eta_s = [\eta] \times c \times 10^{k \times [\eta] \times c} \quad (5)$$

sendo:

$k$  uma constante igual 0,14; valor obtido experimentalmente para as condições de operação descritas na norma NBR 8148 (2000);

$c$  a concentração da amostra seca na solução.

Para o cálculo de  $c$  deve-se determinar o conteúdo de água do papel ( $H$ ), através da secagem de aproximadamente 2 ( $\pm 0,0001$ ) g de papel em estufa a 105 ( $\pm 2$ ) °C até peso constante e o valor obtido através da Equação 6:

$$H = \frac{M - M_0}{M_0} \quad (6)$$

sendo:

$M$  a massa, em gramas, da amostra antes da secagem;

$M_0$  a massa, em gramas da amostra após a secagem.

O conteúdo de água é usado para garantir que a relação polímero/monômero permaneça e não sofra influência do  $H$ . Quando a quantidade de amostra de papel é insuficiente para se determinar o conteúdo de água, possibilidade prevista na NBR 8148 (2000), pode-se deduzir um valor de  $H$  como uma primeira aproximação dos seguintes valores médios:

Temperatura:	20°C	27°C
Conteúdo de água da amostra	6%	8%

O valor de  $c$  é dado pela Equação 7:

$$c = \frac{m \times 100}{V \times (1 + H)} \quad (7)$$

sendo:

$m$  a massa, em gramas, da amostra a ser ensaiada;

$V$  o volume total, em mililitros, da solução de etileno diamina cúprica;

$H$  o conteúdo de água da amostra.

O valor de  $[\eta]$  é calculado usando a Equação 8:

$$[\eta] = \frac{[[\eta] \times c]_{\text{tabelado}}}{c} \quad (8)$$

sendo:

$[[\eta] \times c]_{\text{tabelado}}$  o valor obtido utilizando a Tabela C.1, presente no anexo C da norma ABNT NBR 8148 (2000) em função de  $\eta_s$  (ANEXO A);

$c$  a concentração da amostra seca na solução, em g/100 mL.

O cálculo do GP é dado pela Equação 9:

$$GP^\alpha = \frac{[\eta]}{K} \quad (9)$$

sendo:

$[\eta]$  a viscosidade intrínseca da solução;

$\alpha = 1$  e  $K = 7,5 \times 10^{-3}$  para o sistema característico celulose/etileno diamina cúprica e glicose à temperatura de 20 °C.

O ensaio deve ser realizado sempre em duplicata, item 9.1.12 da NBR 8148 (2000) e para evitar que o tempo de escoamento seja muito rápido ou lento, existem três faixas de trabalho prescritas na norma, item 9.1.1 da NBR 8148 (2000):

$m = 0,125$  g, quando o GP esperado estiver entre 100 e 300;

$m = 0,050$  g, quando o GP esperado estiver entre 300 e 700;

$m = 0,025$  g, quando o GP esperado estiver entre 700 e 1500.

O papel a ser ensaiado deve ser cortado em tamanhos de no máximo  $2\text{mm}^2$  para aumentar a área de contato com a solução de etileno diamina cúprica. Também, pode-se auxiliar a dissolução da amostra fazendo o uso de desfibrção em água, agentes umectantes ou alvejantes, item 8.2 da NBR 8148 (2000), mas este fato será mencionado no resultado final.

A solução de papel antes da determinação dos tempos de fluxo, item 9.1.10 da NBR 8148 (2000), deve ser filtrada em filtro de vidro sinterizado de porosidade ISO nº3, previamente tarado e seco para se determinar o resíduo insolúvel, item 9.1.7 da NBR 8148 (2000).

Existem duas condições que devem ser preenchidas como pré-requisitos para aceitação dos resultados, item 11.1 da NBR 8148 (2000):

- a) cada um dos dois valores da GP não deve diferir mais de 2,5% do valor médio ( $\overline{GP}$ );
- b) a massa de qualquer resíduo insolúvel deve ser menor que 5% do peso inicial da amostra.

A condição “a” restrita serve como forma de garantir a confiabilidade do resultado; já a condição “b” garante que pelo menos 95% da massa da amostra tenha sido completamente dissolvida.

Ali *et al.*, (1996) realizaram um estudo detalhado da norma ASTM D 4243, correspondente a NBR 8148 (2000), e identificaram as principais fontes de erro durante a execução dos ensaios. As principais foram: as variações de temperatura durante o acondicionamento do papel e a análise da viscosidade em banho termostático, que altera o conteúdo de água da amostra de papel durante o ensaio; a presença de oxigênio, que provoca a oxidação da solução de etileno diamina cúprica, e o tipo de viscosímetro (capilares diferentes); o que torna a determinação do GP difícil de reproduzir.

O ensaio para se determinar o GP é demorado, sendo necessárias pelo menos 24 horas de preparação da amostra, desde a chegada ao laboratório para o início da análise (tempo de desengraxe, equilíbrio térmico e corte da amostra). Este ensaio também é perigoso para o transformador, uma vez que o corte na bobina (na



coleta da amostra), por menor que seja, deixa o local fragilizado, tornando o ponto susceptível a falhar. Além de ser destrutivo para o papel, produz resíduos ambientais e, muitas vezes, utiliza uma grande quantidade da amostra para obter resultados repetitivos e confiáveis.

## 2.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

A região do infravermelho próximo (NIR), que vai do extremo vermelho do visível, em cerca de 780 nm até 2.500 nm, é caracterizada por numerosas bandas de absorção, resultantes de sobretons de bandas fundamentais e bandas de combinação, a maioria das vezes associadas às ligações químicas envolvendo átomos de hidrogênio, como C-H, O-H e N-H. Os espectros dizem respeito aos movimentos de vibração dos átomos, característico de grupos funcionais presentes na molécula; são geralmente complexos e de interpretação trabalhosa. (PASQUINI, 2003).

O desenvolvimento tecnológico, juntamente com as técnicas de modelagem matemática e estatística (quimiometria) transformou a espectroscopia NIR em uma técnica rápida, não destrutiva e de baixo custo. Pode ser empregada para análise qualitativa ou quantitativa, tanto em amostras sólidas como em amostras líquidas, com resultados compatíveis aos dos métodos de referências clássicos (análise por via-úmida, cromatografia líquida de alta eficiência - HPLC e outros).

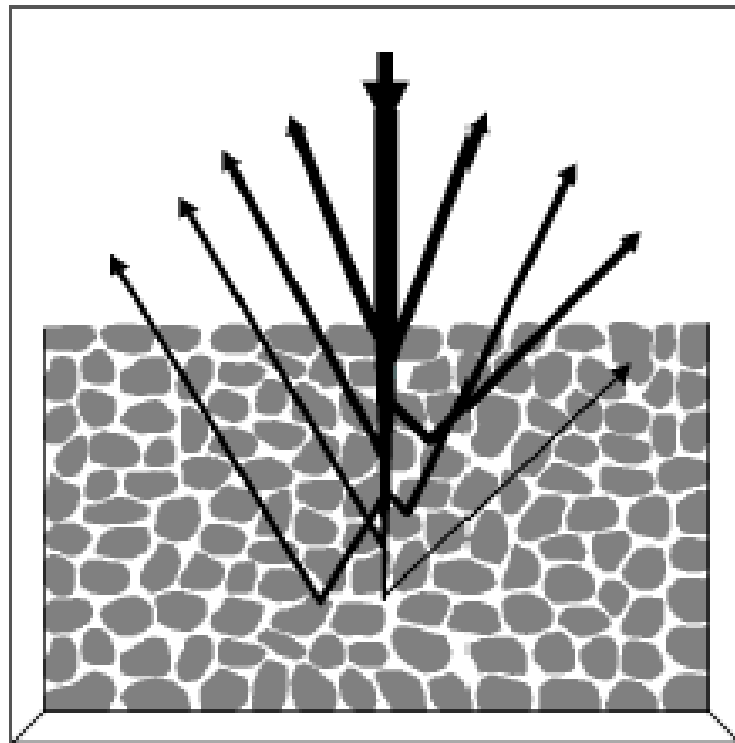
A presença de técnicas de modelagem e calibração em softwares comerciais diminuiu a relativa complexidade dos métodos de construção e manutenção das calibrações (métodos de regressão e classificação multivariadas). Organismos internacionais, como a *Association of Analytical Communities International* (AOAC INTERNATIONAL), a *Food and Drug Administration United States* (FDA U.S.) e a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) passaram a aceitar a espectroscopia NIR e a calibração multivariada em seus métodos, o que demonstra a confiabilidade nos resultados obtidos por essa técnica.

Um grande número de metodologias analíticas desenvolvidas com base em espectros NIR demonstra a habilidade desta técnica de lidar com problemas diversos referentes à análise de alimentos, de produtos farmacêuticos, produtos da

indústria de polímeros e na agricultura (WETZEL, 1983). A espectroscopia NIR tem se mostrado bastante eficiente na determinação de características de produtos derivados de petróleo, e classificação destes produtos quanto à origem e usos (LIMA *et al.*, 2003; SIKORA; SALACKI, 1996; REBOUÇAS; BARROS NETO, 2001; PASADAKIS *et al.*, 2006; DE LIRA *et al.*, 2010; REBOUÇAS *et al.*, 2011a e REBOUÇAS *et al.*, 2011b).

### **2.5.1 Reflectância difusa**

A reflectância difusa é tipicamente utilizada em amostras sólidas, que podem ou não estar fragmentadas e compactadas na forma de pastilha. Neste processo o feixe da radiação incidente penetra na superfície da amostra e interage com a matriz diversas vezes, quando ocorre o espalhamento, sendo absorvido e refletido novamente como num efeito em cascata, até sair da amostra, conseqüentemente, atenuado, conforme ilustrado pela Figura 4. Com isto, a radiação que sofre a reflexão difusa fornece informações qualitativas e quantitativas, sobre a natureza física e química da amostra (CULLER, 1993).



**Figura 4** – Esquema do fenômeno da reflectância difusa. **Fonte:** CULLER, 1993.

Como a radiação de retorno de um substrato é muito inferior em magnitude que a radiação incidente, devido ao espalhamento, fazem-se necessários esquemas óticos que concentrem estes feixes de radiação e os foquem sobre o sistema de detecção dos instrumentos (PASQUINI, 2003).

## 2.6 PRÉ-PROCESSAMENTO DOS DADOS

Praticamente em todos os estudos que usam a reflectância difusa em amostras sólidas existem sempre os efeitos que os diferentes tamanhos de partículas podem ter sobre o espectro deslocando a linha de base ou provocando ruído. Técnicas de pré-processamento, geralmente, são aplicadas aos espectros para remover ao máximo esta informação espúria e ao mesmo tempo preservar a informação relevante (HONORATO *et al.*, 2007).

Derivadas: Um dos pré-processamentos mais utilizados é a derivação. A primeira derivada remove deslocamentos sistemáticos da linha de base (*offsets*). Com a segunda derivada, é possível eliminar uma variação linear da linha de base,

normalmente devida a efeitos de espalhamento. Como o cálculo da derivada é feito a partir de diferenças entre valores de pontos adjacentes, a relação sinal ruído torna-se pior com esse tipo de pré-processamento. Por isto, antes da diferenciação é comum aplicar-se aos dados algum tipo de suavização (HONORATO *et al.*, 2007).

O algoritmo de Savitzky-Golay (SG) é bastante utilizado como filtro de suavização e, encontra-se incorporado na maioria dos *softwares* comerciais para tratamento de dados. A idéia básica do método é a seguinte (SAVITZKY; GOLAY, 1964):

1. Define-se a origem do sinal;
2. Define-se a largura do intervalo;
3. Define-se o ponto central do intervalo;
4. Ajusta-se através do método de mínimos quadrados, um polinômio de grau variável aos pontos selecionados;
5. Utiliza-se o polinômio para estimar o valor do ponto central;
6. Desloca-se o intervalo para o ponto seguinte do sinal original e repete-se o processo anterior.

Correção multiplicativa de sinal (*Multiplicative Signal Correction – MSC*): Na MSC (NAES *et al.*, 2002) é realizada a regressão de cada espectro contra um espectro de referência, que normalmente é o espectro médio do conjunto de calibração ou um intervalo dentro do próprio espectro. Os espectros são então corrigidos subtraindo-se dos valores originais os coeficientes lineares das respectivas retas de regressão e dividindo-se o resultado pelos coeficientes angulares dessas mesmas retas. Para uma dada calibração, a MSC produz dois efeitos importantes: simplifica o modelo, por reduzir o número de componentes, e melhora a sua linearidade (HONORATO *et al.*, 2007)

Variação normal padrão (*Standard Normal Variate – SNV*): A correção por SNV segue o mesmo princípio do MSC, porém, em vez de usar um espectro de referência, a dispersão é removida normalizando cada espectro pelo desvio padrão das respostas em toda a faixa espectral da amostra em questão. Geralmente os espectros após correções entre o MSC e SNV são bastante semelhantes, e a escolha entre um ou outro dependem dos dados (CAMO, 2005).

Normalização: É usada para regularizar todos os dados em aproximadamente o mesmo escalonamento, garantindo que todas as variáveis estejam equivalentes em termos de magnitude. É uma transformação orientada em linha, isto é, os valores de um ponto serão influenciados por seus vizinhos horizontais. Normalmente são utilizados três tipos de normalização: na média, onde cada valor é dividido pelo valor absoluto da média aritmética dos valores de todos os dados; no máximo, onde cada valor é dividido pelo maior valor absoluto, e na faixa, onde cada valor é dividido pela amplitude dos dados (CAMO, 2005).

## 2.7 TÉCNICAS QUIMIOMÉTRICAS (ASTM E 1655, 2005)

A norma ASTM E 1655, *Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*, apresenta um guia onde os termos, as etapas, os critérios e os procedimentos de uma calibração multivariada, aplicados a espectroscopia, são definidos, discutidos e detalhados.

Algumas definições descritas na norma são:

Análise – Processo de aplicar um modelo de calibração a um espectro, com pré-tratamento ou não, para calcular um valor de concentração ou propriedade de um componente;

Calibração – Processo de criação de um modelo que relacione dois tipos de dados medidos; na prática é a construção de um modelo matemático que relaciona a resposta de um instrumento a certa propriedade da amostra;

Modelo de calibração – Expressão matemática que relaciona o espectro com concentrações ou propriedades para um conjunto de amostras de referência;

Amostras de calibração – Conjunto de amostras de referência usado para criar um modelo de calibração. A concentração ou valores de propriedade são conhecidos (medidos por método de referência) para as amostras de calibração, e um modelo de calibração é o que relaciona estes valores aos espectros durante a calibração;

Estimativa – Determinação da concentração ou propriedade de um componente usando um modelo de calibração na análise de um espectro;

Validação do modelo – Processo de testar o modelo de calibração com as amostras de validação para determinar as diferenças entre as estimativas do modelo e os valores do método de referência;

Calibração multivariada – Processo de criação de um modelo que relaciona a concentração ou propriedade de um componente de um conjunto de amostras de referência a mais de um comprimento de onda;

Método de referência – Método analítico usado para determinar a concentração ou valor da propriedade do componente de referência que são usados nos procedimentos de calibração e validação;

Valores de referência – Valor da concentração de componente ou propriedades medidos pelo método analítico de referência;

Amostras de validação – São as amostras usadas para validar o modelo. Na validação denominada “externa” estas amostras não fazem parte das amostras do conjunto de calibração, a concentração do componente ou valor da propriedade de referência conhecido (medido através do método normatizado) é comparado ao valor calculado pelo modelo.

## 2.8 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

É a utilização de técnicas matemáticas para correlacionar as medidas espectroscópicas das amostras de calibração aos seus respectivos valores de referência. O objetivo é estabelecer o modelo de calibração multivariado que poderá ser aplicado aos espectros de amostras desconhecidas para obter uma estimativa do valor da propriedade de interesse (ASTM E 1655, 2005).

Quando existe apenas uma resposta instrumental por amostra, por exemplo, um valor de absorvância para o analito que está sendo investigado, os métodos de calibração e previsão são ditos univariados. Isto é, dependem de apenas uma variável (no caso a resposta instrumental) que será relacionada em termos matemáticos ao teor de apenas um analito (THOMAS, 1994).

No caso de alguns métodos espectrais, como a espectroscopia na região do infravermelho próximo, faz-se necessário analisar todo o espectro, sendo chamado de multivariado. Neste caso, o instrumento fornece mais de uma resposta por amostra e também é possível analisar mais de um analito simultaneamente, o que não seria possível utilizando um método univariado (FERREIRA *et al.*, 1999).

### 2.8.1 Matemática da Calibração Multivariada (ASTM E 1655, 2005)

De uma forma geral técnicas multivariadas são designadas para resolver problemas seguindo um mesmo procedimento. Se  $n$  é o número de amostras de calibração e  $f$  as respostas em cada comprimento de onda, então a matriz de espectro  $\mathbf{X}$  é definida sendo  $n \times f$ , sendo os espectros as linhas da matriz  $\mathbf{X}$ . De forma similar  $\mathbf{y}$  é um vetor de dimensão  $n \times 1$  contendo os valores de referência para o conjunto de calibração. O objetivo é calcular um vetor de coeficiente  $\mathbf{b}$  de dimensão  $f \times 1$  para resolver a Equação 10:

$$\mathbf{y} = \mathbf{Xb} + \mathbf{e} \quad (10)$$

O vetor erro,  $\mathbf{e}$ , é um vetor de dimensão  $n \times 1$ , isto é a diferença entre os valores de referência  $\mathbf{y}$  e suas estimativas,  $\hat{\mathbf{y}}$ , obtidas pela Equação 11:

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{Xb} \quad (11)$$

## 2.9 REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA (MLR)

A regressão linear múltipla (MLR) é a construção de uma relação matemática linear (ou de primeira ordem) entre as variáveis independentes (matriz  $\mathbf{X}$ ) e a variável dependente (o vetor  $\mathbf{y}$ ). Matematicamente para um sistema multivariado a

Equação 10 é apresentada como a Equação 12 (ASTM E 1655, 2005; JEWELL, 2000):

$$\mathbf{y} = b_1\mathbf{x}_1 + b_2\mathbf{x}_2 + \dots + b_n\mathbf{x}_n + \mathbf{e} \quad (12)$$

sendo:

$\mathbf{y}$  o valor de referência da variável dependente;

$b_1, b_2, \dots, b_n$  os coeficientes de regressão;

$\mathbf{e}$  o erro do modelo de regressão.

Em forma de matriz a Equação 11 pode ser escrita como a Equação 13 (JEWELL, 2000):

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{e} \quad (13)$$

sendo:

$\mathbf{y}$  o vetor das variáveis dependentes;

$\mathbf{X}$  a matriz das variáveis independentes;

$\mathbf{b}$  o vetor de coeficiente de regressão;

$\mathbf{e}$  o vetor de erro.

O cálculo do coeficiente de regressão  $\mathbf{b}$  é tipicamente feito usando o método dos mínimos quadrados (Equação 14), obtendo-se a estimativa de  $\mathbf{b}$  ( $\hat{\mathbf{b}}$ ) (JEWELL, 2000):

$$\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}^t\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^t\mathbf{y} \quad (14)$$



Com a estimativa do vetor coeficiente regressão, pode-se prever valores de  $\mathbf{y}$ , empregando a Equação 15:

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}\hat{\mathbf{b}} \quad (15)$$

A solução por MLR é a adequada para sistemas que possuam respostas lineares, sem interferência entre analitos, baixo ruído e nenhuma colinearidade. No entanto, dificilmente um espectro se apresenta livre de colinearidade, o que torna a inversão da matriz  $\mathbf{X}^t\mathbf{X}$  mal condicionada, conduzindo a um modelo estatisticamente impreciso (BEEBE *et al.*, 1998).

Outra dificuldade associada é que toda informação do espectro (matriz  $\mathbf{X}$ ) é usada para determinação do vetor de coeficientes de regressão, nesse caso a presença de ruídos e interferentes é incorporada ao modelo diminuindo a capacidade de determinar novas amostras (BEEBE *et al.*, 1998).

Como, geralmente, o número de amostras é menor que o número de variáveis (faixa espectral) existe também a dificuldade de se solucionar o sistema, pois não é possível a inversão da matriz  $\mathbf{X}^t\mathbf{X}$ . De forma a contornar essas dificuldades pode ser aplicado, previamente, ao espectro algum método de seleção de variáveis (BEEBE *et al.*, 1998)

## 2.10 ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A análise por componentes principais é um método matemático de tratamento de dados baseado em álgebra linear. É usado para a transformação de dados complexos, com a finalidade de extrair informações relevantes do conjunto de dados e torná-las de fácil interpretação. Na prática ele reduz a dimensão dos dados originais em um número menor de fatores, ou componentes principais que descrevem adequadamente estes dados originais (CAMO, 2005).

A redução de dimensão das variáveis é possível porque tipicamente existe uma grande correlação entre elas (as variáveis), o que torna redundante as

informações contidas nestes dados. Um pequeno número de variáveis pode ser suficiente para explicar a maior parte da variação do conjunto destes dados (ASTM E 1655, 2005).

A escolha do número de componentes principais é baseada na percentagem de variância acumulada explicada por elas. Em geral, um conjunto de componentes principais que expliquem 90% da variabilidade dos dados originais já constitui um bom modelo de representação, teoricamente. Caso todas as componentes principais fossem usadas, a variância explicada seria de 100%. (OTTO, 1999)

A PCA corresponde à decomposição da matriz de dados  $\mathbf{X}$ , de dimensão  $n \times f$ , no produto de duas novas matrizes: a matriz de escores  $\mathbf{T}$  e a transposta da matriz de pesos  $\mathbf{L}^T$ . Esta decomposição é feita a partir da combinação linear dos valores originais, criando assim novos eixos no espaço multidimensional que são ortogonais entre si e denominados componentes principais que contém apenas as informações importantes (OTTO, 1999).

A cada componente modelada uma pequena quantidade de informação permanece sem ser descrita, que são chamadas de resíduos e, estes, são organizados na forma da matriz  $\mathbf{E}$ . Segundo esse procedimento temos a Equação 16 que descreve a decomposição dos dados (OTTO, 1999):

$$\mathbf{X} = \mathbf{TL}^T + \mathbf{E} \quad (16)$$

Geometricamente, a primeira componente principal é a direção através dos dados que possui a maior fração de variabilidade explicada. A segunda e a terceira componentes principais são ortogonais em relação à primeira PC e descrevem a maior fração da variabilidade restante. A representação dos dados em um gráfico de escores e/ou pesos das componentes principais em duas ou três dimensões facilita sua interpretação e geralmente descreve adequadamente a informação presente nos dados, tornando possível determinar um número apropriado de componentes principais (ASTM E 1655, 2005; OTTO, 1999).

## 2.11 REGRESSÃO EM COMPONENTES PRINCIPAIS (PCR)

A regressão por componentes principais utiliza a matriz de dados  $\mathbf{X}$ , já decomposta em PCA, e a correlaciona com a variável de interesse  $\mathbf{y}$ . A correlação é feita truncando a matriz de dados  $\mathbf{X}$  no número adequado de componentes principais, de acordo com a PCA, obtendo uma modificação da Equação 13 e chega-se a Equação 17 (ASTM E 1655, 2005; JEWELL, 2000):

$$\mathbf{y} = \mathbf{T}\mathbf{b} + \mathbf{e} \quad (17)$$

sendo:

$\mathbf{y}$  é o vetor das variáveis dependentes;

$\mathbf{T}$  é a matriz de escores das componentes principais;

$\mathbf{b}$  é o vetor de coeficiente de regressão;

$\mathbf{e}$  é o vetor de erro.

A solução da Equação 17 é feita por MLR de forma análoga à apresentada no item 2.9.

A PCR apresenta a vantagem de reduzir o ruído incluso no modelo, eliminar a colinearidade em  $\mathbf{X}$  e reduzir o número de variáveis com uma única decomposição matricial, e como desvantagem o fato de não utilizar a propriedade de interesse para a decomposição do modelo. (ASTM E 1655, 2005; JEWELL, 2000)

## 2.12 REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS) (OTTO, 1999)

A técnica PLS é muito semelhante à PCR, uma vez que as variáveis independente (os dados espectrais) são organizados em forma de uma matriz  $\mathbf{X}$ , e esta é decomposta em fatores do PLS ou variáveis latentes (semelhantes às

componentes principais). A grande diferença entre as duas técnicas é a influência que a variável dependente (ou valor de referência)  $y$  possui sobre a variável independente  $X$ .

Deste modo durante a decomposição da matriz  $X$  em variáveis latentes (LV) ocorre também a troca de informações com a matriz de referência  $y$ , procurando escolher o melhor modelo que possa prever os valores de referência  $y$  usando o menor número de LV.

Para criar modelos PLS pode-se também escolher os comprimentos de onda apropriados, uma vez que, parte da informação retida no espectro completo é redundante e os sinais medidos em certos comprimentos de onda poderão ser não-lineares, constituir ruído ou conter informação inútil para previsão do valor analítico em estudo.

Quando o número de amostras é muito elevado, pode-se dividir o conjunto de dados em dois sub-conjuntos: o primeiro em torno de 70% é usado para calibrar o modelo e o segundo conjunto em torno de 30% é usado para validar o modelo através de validação externa.

### 2.13 VALIDAÇÃO CRUZADA (*CROSS VALIDATION*) (FERREIRA *et al.*, 1999)

Uma forma eficiente de determinar o número de fatores na construção do modelo PLS é a validação cruzada. Primeiramente se retira da matriz de calibração um pequeno conjunto de amostras ou uma única amostra. Em seguida, constrói-se o modelo com as amostras restantes e faz-se a previsão para as que foram excluídas. A seguir, estas amostras são incluídas novamente no conjunto de modelagem, outras são retiradas e se repete o processo até que todas as amostras do conjunto de modelagem sejam testadas.

Os valores previstos por cada modelo são então comparados com os valores obtidos experimentalmente e o erro médio quadrático de validação cruzada é calculado (RMSECV). O número de VL é selecionado como aquele que apresenta o menor valor de RMSECV, conforme a Equação 18.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_c} \left( \hat{y}_{i,Cal} - y_{i,Cal} \right)^2}{n_c}} \quad (18)$$

sendo:

$\hat{y}_{i,Cal}$  o valor previsto para a amostra  $i$  utilizando o modelo;

$y_{i,Cal}$  o valor medido para a amostra  $i$  pelo método de referência;

$n_c$  o número de amostras do conjunto de calibração.

A vantagem de uma calibração realizada usando validação cruzada é a certeza de que o modelo já foi testado com as amostras do conjunto de calibração, tornando-o pré-validado.

## 2.14 DETECÇÃO DE ANOMALIAS (ASTM E1655, 2005)

Segundo a ASTM E1655 (2005), dois tipos de anomalias podem ser identificados durante o desenvolvimento de um modelo de calibração. O primeiro tipo está relacionado a uma amostra que apresenta uma composição bem diferente das outras amostras do conjunto de calibração. Esta amostra apresenta alto *leverage* nos resultados da calibração e será responsável pela determinação de pelo menos um coeficiente de regressão, variável latente ou variável selecionada para as regressões por PCR, PLS ou MLR-APS, respectivamente; e, portanto, bastante influente. *Leverage* ( $h$ ) é um escalar cujo valor está relacionado à distância da amostra em relação à média do conjunto de calibração. Manter uma amostra com alto *leverage* pode levar a resultados incorretos na estimativa de amostras similares, se os valores de referência para a amostra com alto  $h$  apresentar erros.

Para todas as técnicas de calibração linear já comentadas, o *leverage* médio para todas as amostras de calibração tem um valor  $k/n$ , onde  $k$  é o número de variáveis na regressão (comprimentos de onda, no caso de MLR, ou variáveis latentes para PLS e PCR) e  $n$  é o número de amostras de calibração. Para amostras com  $h > 3k/n$ , deve-se avaliar a possibilidade de eliminá-las do conjunto de

calibração no desenvolvimento do modelo. Tais amostras geralmente dominam os coeficientes da regressão e deterioram o desempenho do modelo.

O segundo tipo de anomalia (*outlier*) está relacionado com uma grande diferença entre o valor de referência e o estimado pelo modelo. Isto indica um erro no valor de referência, um erro na medida espectral ou até uma falha no modelo.

## 2.15 VALIDAÇÃO DO MODELO (FERREIRA *et al.*, 1999)

Uma vez construído o modelo, é necessário que ele seja testado, ou validado, para garantir que os valores das variáveis dependentes estimados sejam iguais, ou muito próximo dos valores obtidos experimentalmente, esse processo é realizado usando as amostras de validação.

A análise usando o modelo de calibração desenvolvido é aplicada nas amostras de validação, obtendo-se as estimativas previstas da propriedade de interesse. Essas estimativas são então comparadas com os valores de referência e a raiz quadrada do erro médio de predição (RMSEP) é calculada segundo a Equação 19. A eficiência do modelo, ou seja, sua capacidade preditiva pode ser avaliada de acordo com a dimensão do RMSEP. Se o valor for pequeno, o modelo pode ser utilizado com confiança para prever as propriedades desconhecidas, se valor for grande, significa que o modelo não é eficaz.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_p} \left( \hat{y}_i - y_i \right)^2}{n_p}} \quad (19)$$

sendo:

$\hat{y}_i$  o valor previsto para a amostra  $i$  utilizando o modelo;

$y_i$  o valor medido para a amostra  $i$  pelo método de referência;

$n_p$  o número de amostras de validação.

## 2.16 SELEÇÃO DE VARIÁVEIS

Modelos PLS podem ser construídos empregando apenas variáveis que correspondem aos coeficientes de regressão significativos, selecionados pelo algoritmo Jack-Knife (CAMO, 2005). Este algoritmo usa validação cruzada para criar vários sub-modelos. Estes sub-modelos são construídos baseados em todas as amostras remanescentes após o segmento de validação cruzada ser removido do conjunto de dados. Para cada sub-modelo, uma série de parâmetros do modelo (coeficientes  $\mathbf{b}$ , escores, *loadings* and *loading weights*) são calculados. Variações nestes sub-modelos são estimadas para acessar a estabilidade dos resultados. Adicionalmente um modelo global é gerado, baseado em todas as amostras. Para cada variável, a diferença entre os coeficiente  $\mathbf{b}_i$  no sub-modelo e o  $\mathbf{b}_{tot}$  para o modelo global é calculada. A soma quadrática das diferenças em todos os sub-modelos é então calculada para obter uma expressão da variância dos coeficientes  $\mathbf{b}_i$  para cada variável. A significância estatística das estimativas de  $\mathbf{b}_i$  é avaliada através de um teste-t. Assim, os coeficientes podem ser expressos com suas respectivas incertezas, correspondendo a duas vezes os desvios padrão. As variáveis que produzem coeficientes de regressão significativos podem então ser selecionadas na construção de novos modelos PLS (ESBENSEN, 2002).

O Algoritmo das Projeções Sucessivas (APS) é um método de seleção de variáveis usado para reduzir a colinearidade do conjunto de dados em sistemas de calibração multivariada por MLR.

Consiste num procedimento de busca sistemática de variáveis informativas na medida em que se inicia com uma variável inicial chamada de  $\mathbf{x}_0$  adequadamente escolhida e incorpora novas variáveis a cada iteração, sempre obtendo a melhor função para resposta da variável dependente  $\mathbf{y}_0$ .

A seleção é efetuada realizando-se projeções sucessivas de todas as variáveis  $\mathbf{x}_{0+i}$  no espaço ortogonal a variável inicial selecionada  $\mathbf{x}_0$ . A projeção da variável que tiver a maior quantidade de informação não explicada pela variável  $\mathbf{x}_0$  passa a ser chamada de  $\mathbf{x}_1$ . Repete-se a operação substituindo  $\mathbf{x}_0$  pela projeção de  $\mathbf{x}_1$ , excluindo a variável  $\mathbf{x}_0$  do processo. Deste modo diminui-se o número de

variáveis, obtém-se a maior quantidade de informação possível e elimina-se o problema de colinearidade dos dados. (ARAÚJO, 2001).

Modelos APS-MLR são mais simples que modelos PLS e mostram vantagens características em algumas aplicações quando comparados com PLS (DI NEZIO, 2007; GRUNHUT, *et al.*, 2008). APS-MLR tem sido empregado em diferentes aplicações, tais como: determinação de metais em medicamentos (DANTAS FILHO *et al.*, 2005), na determinação dos parâmetros da gasolina (HONORATO *et al.*, 2008), na determinação de fenóis em água do mar (DI NEZIO *et al.*, 2007), e na determinação de parâmetros do biodiesel (DE LIRA *et al.*, 2010). No contexto de classificação, o APS tem sido associado ao LDA (análise de discriminante linear) na classificação de óleos vegetais (PONTES *et al.*, 2005), na classificação de marcas de cigarros (MOREIRA *et al.*, 2009), na classificação de solos brasileiros (PONTES *et al.*, 2009) e na identificação de adulterações em biodiesel (DE VASCONCELOS *et al.*, 2012).

Uma modificação posterior foi realizada no APS. Trata-se da implementação da validação cruzada, eliminando a necessidade de se ter um conjunto adicional de dados para validação interna (GALVÃO *et al.*, 2007). Outro avanço foi a utilização de um método que elimina variáveis que não afetam significativamente os resultados, de forma a aumentar a parcimônia do modelo (eliminação de artefatos) (GALVÃO *et al.*, 2008).

## 2.17 APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA NIR EM PAPEL ISOLANTE

Poucos trabalhos têm sido desenvolvidos abordando a espectroscopia NIR e o papel isolante para uso em transformadores. SILVA *et al.* (2000), utilizando o infravermelho próximo em papel tipo kraft, verificaram que mudanças na intensidade dos picos estão correlacionadas a diferenças na estrutura organizacional do papel, que dependem do processo de fabricação empregado. NEIMANIS *et al.* (1999) estudou a possibilidade de determinar o grau de umidade do isolamento celulósico através do equilíbrio com o óleo isolante. Os resultados mostraram que espectroscopia NIR aliada ao modelo multivariado desenvolvido resultou em estimativas confiáveis da umidade no papel isolante.



Ali *et al.* (2001) estudaram as mudanças ocorridas na estrutura cristalina de papel isolante de transformadores quando envelhecido em laboratório. Para evitar a interferência da umidade na obtenção dos espectros, as amostras foram secas e expostas à atmosfera de D<sub>2</sub>O, substituindo assim a água livre presente. Os resultados indicaram uma mudança inicial da estrutura cristalina durante o envelhecimento que não aumentou durante as demais fases do envelhecimento. No entanto, as concentrações de OH diminuíram continuamente durante todo o processo de envelhecimento, evidenciando um processo de degradação contínuo com o tempo.

De Sá (2003) realizou um envelhecimento em 30 corpos de prova de papel isolante novo durante um período de 1440 horas, sendo um corpo retirado a cada 48 horas. Aplicando a espectroscopia NIR e a calibração multivariada (PCR e PLS) obteve um erro de 7,9% na determinação do GP para o conjunto de validação externo. Também, foi admitido pelo autor que o seu trabalho apenas demonstrava a viabilidade do método proposto e que este deveria ser estendido para outros tipos de papel e usando um maior número de amostras.

Baird *et al.* (2004, 2005) desenvolveram um equipamento portátil na região do infravermelho próximo e visível para medir o GP de papeis isolantes usando técnicas de calibração multivariada (PLS). O conjunto de amostras utilizado, apenas 35 no total, foram coletados de 9 núcleos de transformadores. Os autores tiveram o cuidado de escolher um mesmo tipo de papel e de mesmo fabricante, diminuindo o efeito matriz e conseqüentemente a robustez do modelo. O modelo de Baird *et al.* (2004) foi construído usando 33 amostras do conjunto e a faixa estudada variou de 116 até 834 unidades de GP, apenas duas amostras externas foram usadas no modelo desenvolvido para avaliar sua eficiência, chegando a obter diferenças de até 40 unidades de GP.

Uma dificuldade, admitida, por Baird *et al.* (2004) é a restrição do método proposto devido ao pequeno conjunto de amostras, no que diz respeito ao tipo do papel e também ao fabricante. Tentado eliminar o efeito de matriz, pôde-se construir um modelo mais preciso, porém menos robusto. Outro ponto que compromete a confiabilidade do modelo proposto é a etapa de validação externa que não foi efetuada, novamente devido ao conjunto de amostras limitado.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 CONJUNTO DE AMOSTRAS

Durante três anos, 100 amostras de papel isolante foram coletadas em diferentes transformadores e analisadas em dois laboratórios para se determinar o grau de polimerização, segundo o método normalizado (ABNT NBR 8148, 2000).

As amostras, após coleta, foram acondicionadas em sacos plásticos. Oitenta e cinco amostras estavam impregnadas com óleo mineral isolante por se tratarem de equipamentos que foram abertos para coleta do papel.

As amostras foram identificadas quando ao nome comercialmente empregado para o papel isolante elétrico: kraft, crepe e papelão. Os locais de amostragem foram bastante variados, como: bobina de alta tensão, bobina de baixa tensão, cabos de alta tensão, cabos de baixa tensão, calços intermediários, buchas, pontos de coleta, corpos de prova e outros locais.

#### 3.2 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO (GP)

Todas as amostras de papel impregnadas ou não foram desengraxadas por oito horas em extrator tipo *soxhlet* usando clorofórmio como solvente de extração (Figura 5). Após esse período foram deixadas ao ar livre para evaporar o excesso de solvente e só foram manuseadas usando luvas de procedimento e pinça metálica, evitando contato direto com as mãos. As amostras foram então picotadas em tamanhos de no máximo 1 mm<sup>2</sup>.



**Figura 5** – Amostra de papel em extrator *soxhlet*.

O GP foi determinado de acordo com a norma ABNT NBR 8148 (2000), sem a presença de alvejantes. O conteúdo de água para todas as amostras de papel não pôde ser determinado, pois na maioria dos casos a quantidade de amostra fornecida não era suficiente. No entanto, uma comparação de 10 ensaios foi efetuada para avaliar a influência do conteúdo de água (H), na determinação do GP nas condições ambientes do laboratório.

As medidas dos tempos de escoamento foram realizadas a  $20,00 \pm 0,05$  °C em banho termostático de silicone, usando viscosímetro *Cannon-Fenske* do tipo rotina tamanho 100 (Figura 6).



**Figura 6** – Medida dos tempos de escoamento em banho termostático de silicone a  $20,00 \pm 0,05$  °C.

O desvio padrão do método de referência foi estimado de forma conjunta para as três faixas de GP definidas no item 9.1.1 da norma ABNT NBR 8148 (2000) usando a Equação 20:

$$s_c = \sqrt{\frac{\nu_1 s_1^2 + \nu_2 s_2^2 + \nu_3 s_3^2 + \dots + \nu_n s_n^2}{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_n}} \quad (20)$$

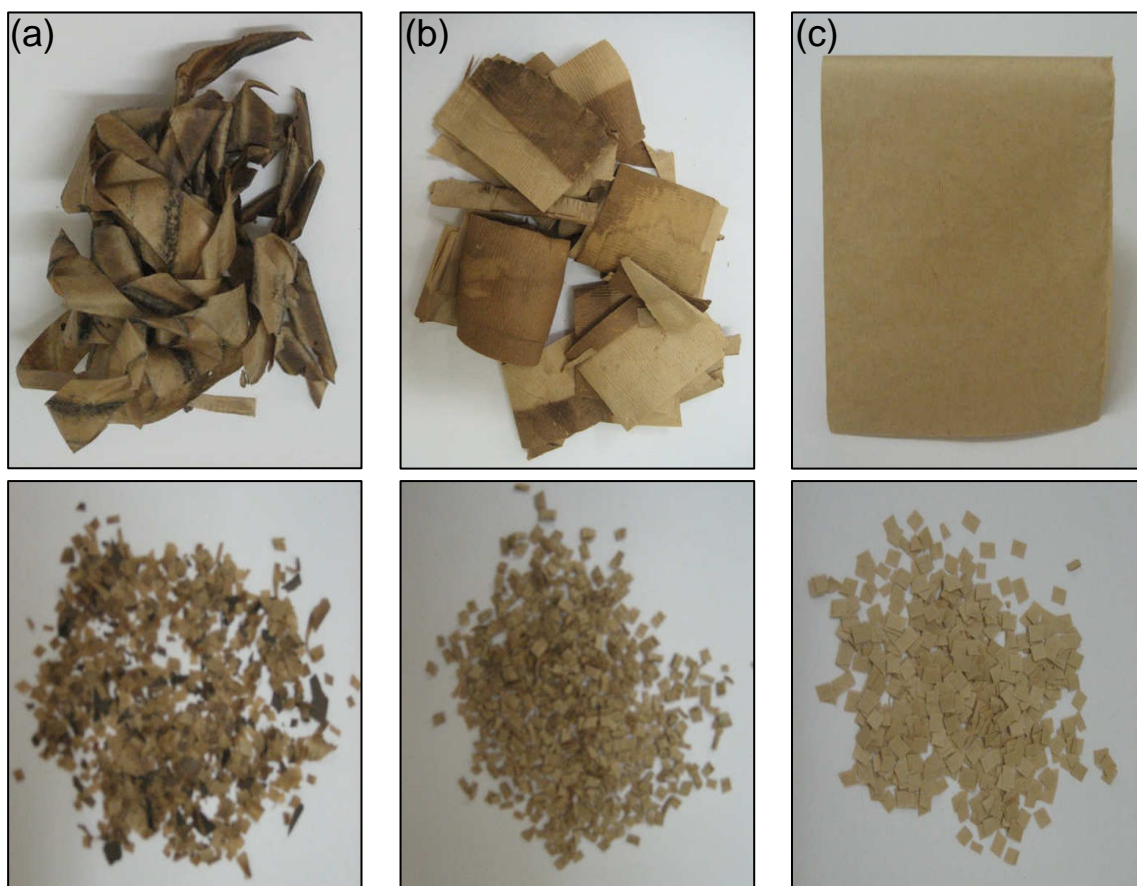
sendo:

$\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots, \nu_n$  o número de graus de liberdade;

$s_1, s_2, s_3, \dots, s_i$  o desvio padrão para cada amostra.

### 3.3 MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

As amostras de papéis, após o desengraxe com clorofórmio, foram cortadas em diferentes tamanhos, como apresentado na Figura 7. Duas amostras escolhidas arbitrariamente foram cortadas em tamanhos diferentes, com o objetivo de avaliar a influência do tamanho do corte na obtenção do espectro.



**Figura 7** – Amostras de papéis (a) kraft, (b) crepe e (c) papelão. Amostras originais (superior) e picotadas (inferior).

Os espectros foram adquiridos na região entre de 714 a 2500 nm diretamente em um espectrômetro Bomem MB 160, equipado com um acessório de reflectância difusa (SamplIR), empregando uma resolução de  $8\text{ cm}^{-1}$  com 50 varreduras (Figura 8).

As amostras de papel apresentavam dobras, superfície irregular e eram demasiadamente finas para permitir a utilização de uma única peça nas medidas de reflectância difusa direta, Figuras 7(a) e 7(b). Portanto, a fim de adquirir seus

espectros NIR, as amostras foram cortadas em pedaços de tamanhos diferentes para uniformizar melhor a superfície, com os comprimentos variando entre 1 e 10 mm. A largura dos papéis foi cerca de 1 mm, 2 mm e 2 mm para a kraft, crepe e pepelão, respectivamente. O corte do papel também foi necessário porque muitas amostras (especialmente aqueles com baixo GP ou coletadas após sinistro no equipamento) estavam severamente danificadas. As amostras cortadas foram transferidas para frascos de vidro de 1,5 cm de diâmetro, colocados diretamente na janela para medição de refletância. A quantidade de amostra utilizada em cada medida foi suficiente para recobrir a janela do acessório. As medidas foram feitas aleatoriamente.



**Figura 8** – Detalhe do acessório de reflectância difusa.

### 3.4 MODELAGEM MULTIVARIADA

Inicialmente os espectros foram avaliados puros sem nenhum pré-processamento para definir a região espectral a ser usada na modelagem, após a definição foi aplicado à primeira derivada Savitzky-Golay com diversas janelas e realizada uma PCA.

O conjunto de dados foi dividido em 70 amostras para o conjunto de calibração e 30 amostras para o conjunto de predição. Essa divisão foi realizada aplicando um PLS nos espectros e escolhendo as amostras uma por vez para obter uma distribuição uniforme e cobrir toda a faixa de GP disponível. No conjunto de

calibração foram deixados os extremos, de forma que o conjunto de predição estivesse contido em toda a faixa do conjunto de calibração.

Usando o conjunto de calibração (faixa de GP de 165 a 1127) foram construídos modelos PLS: com os espectros originais sem nenhum pré-processamento e com a primeira derivada Savitzky-Golay com diversas janelas.

Após a avaliação dos modelos obtidos foram construídos novos modelos baseados na faixa de GP esperado de acordo com a NBR 8148 (2000). Também foram construídos modelos para outra faixa de GP com base nos trabalhos já existentes. Dessa forma procurou-se encontrar uma faixa de GP adequada para fins de aplicabilidade prática.

Depois de selecionada a faixa de GP adequada, foram avaliados diversos pré-processamentos: primeira e segunda derivada Savitzky-Golay (diferentes janelas), MSC, SNV e normalização. Nesses modelos PLS foi utilizada a faixa espectral completa e também empregando apenas as variáveis correspondentes aos coeficientes significativos, selecionadas pelo próprio programa Unscrambler. O número de variáveis latentes do PLS, também selecionado automaticamente pelo programa, foi obtido usando validação cruzada completa.

Definido os melhores resultados para cada pré-processamento e otimizada a faixa de GP aplicou-se o MLR-APS, com o objetivo de comparação entre as técnicas.

Todos os pré-processamentos e os cálculos de regressão foram realizados utilizando o *software* Unscrambler. A seleção de comprimento de onda por APS foi realizada utilizando programa escrito em Matlab (GALVÃO *et al.*, 2008).



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO

Observando a Tabela 1 verifica-se que o GP não se altera significativamente, quer se determine o conteúdo de água do papel (H) ou se utilize o valor de H deduzido das condições fornecidas no item 9.2.1 da norma NBR 8148.

**Tabela 1** – Influência do conteúdo de água (H) nos resultados de GP.

Ensaio		GP com H deduzido	2,5% média *
H medido	GP com H medido		
0,0862840	306	305	7,6
0,0817435	901	901	22,5
0,0738070	504	508	12,7
0,0878780	264	262	6,6
0,8647350	705	702	17,6
0,0849410	769	767	19,2
0,0904970	415	411	10,3
0,0900230	478	475	11,9
0,0887736	305	303	7,6
0,0899700	282	279	7,0

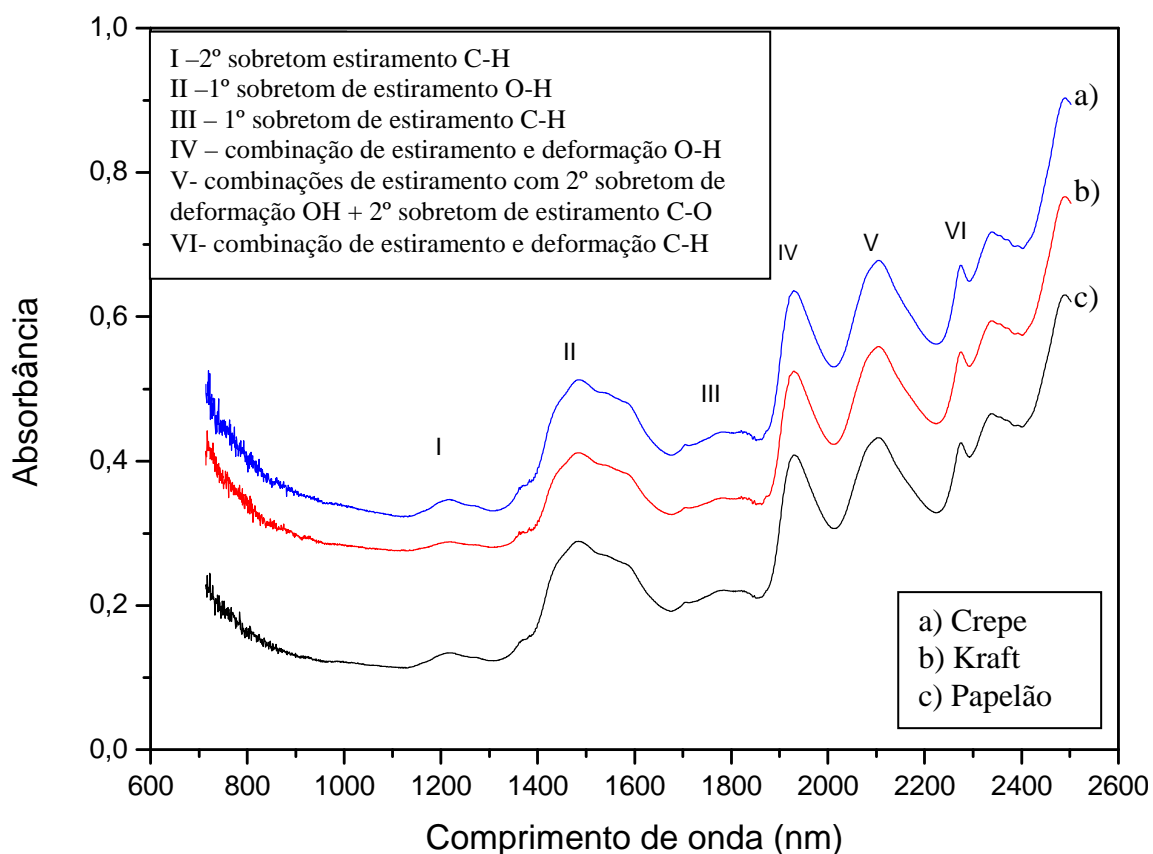
\* Pré-requisito (a) da NBR 8148 (2000) referente ao GP com H medido e o GP com H deduzido

Os resultados de GP das amostras atenderam aos dois requisitos (a) e (b) da norma NBR 8148 (2000) e o desvio padrão conjunto estimado para o método de referência foi 55 unidades de GP, usando os valores de H tanto calculado como deduzido. Este valor será empregado como uma estimativa da repetitividade do método de referência.



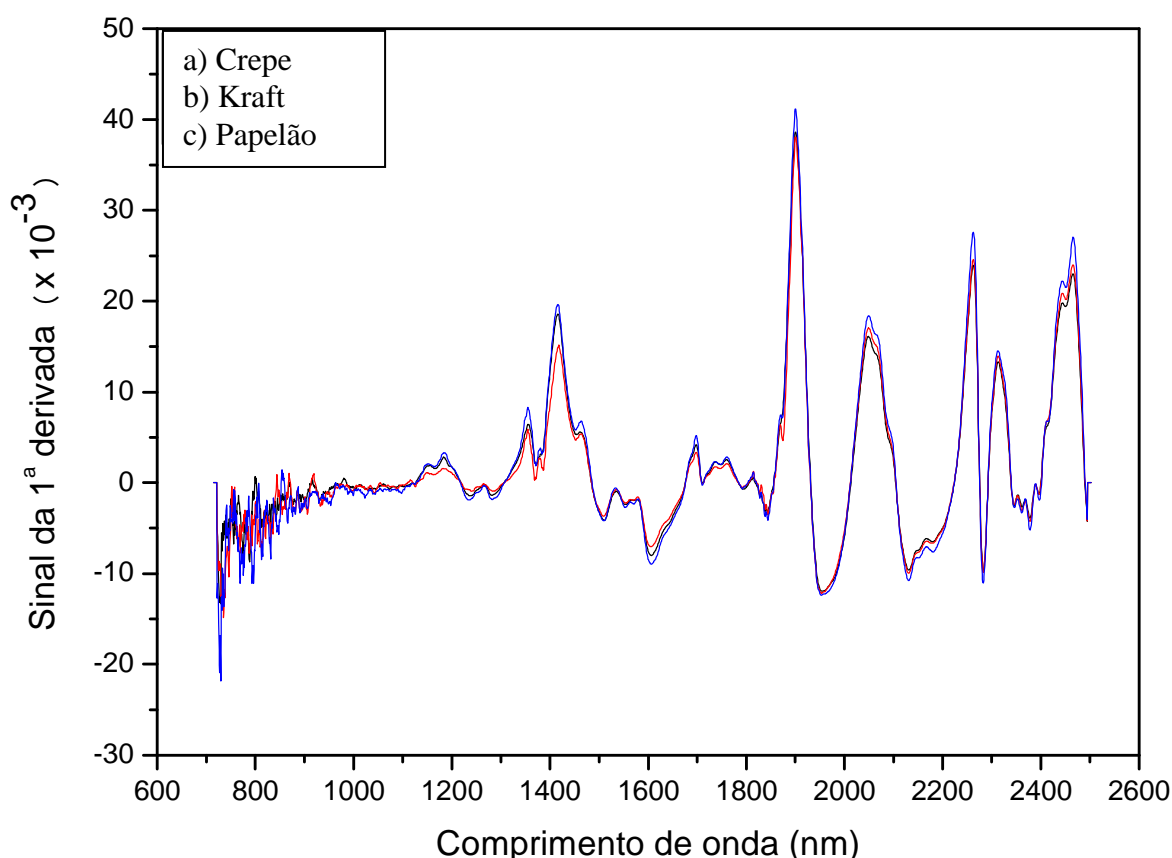
## 4.2 MEDIDAS ESPECTROSCÓPICAS

A Figura 9 apresenta os espectros originais das amostras de papel isolante tipo crepe, Kraft e papelão. Observa-se que há uma variação significativa de linha de base nos espectros, mas estes apresentam perfis semelhantes.



**Figura 9** – Espectros originais dos papeis isolantes tipo crepe, kraft e papelão.

A Figura 10 apresenta os espectros derivativos (SG, janela = 23) das amostras de papel isolante tipo crepe, kraft e papelão. Observa-se que a variação significativa da linha de base é eliminada após a derivação, tornando os espectros bastante semelhantes.

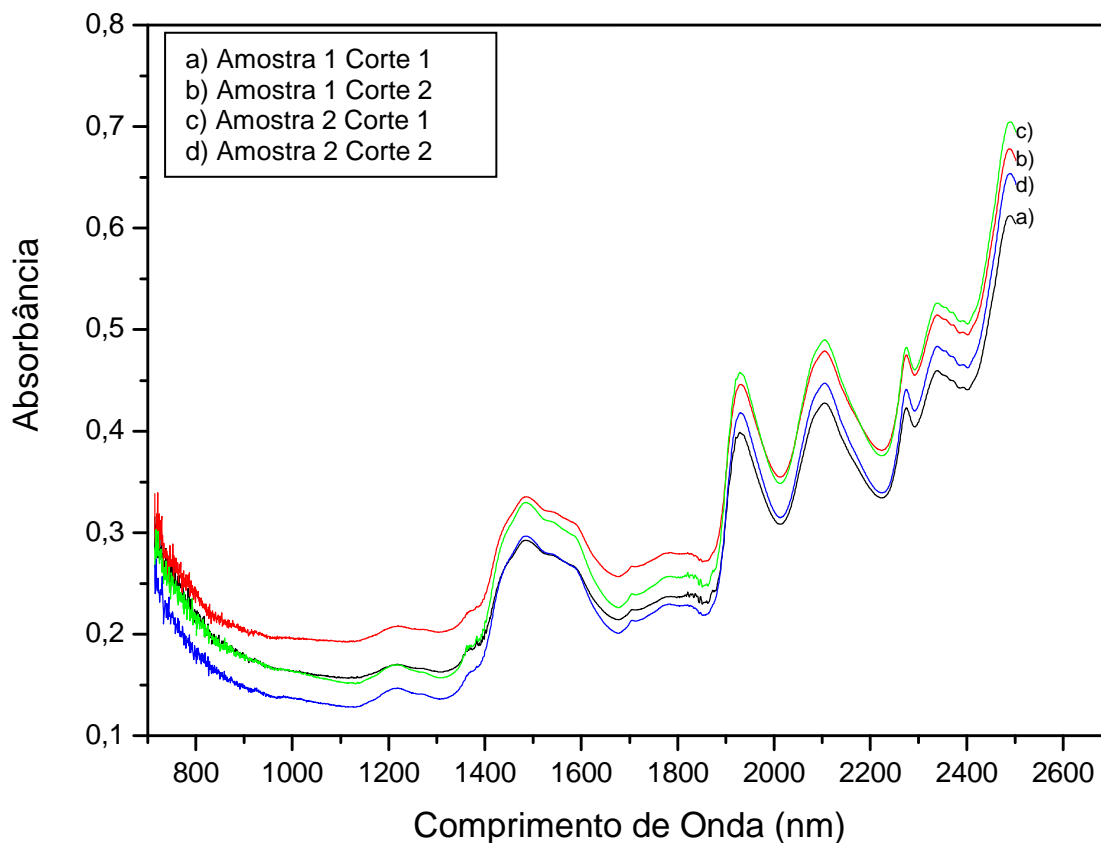


**Figura 10** – Espectros derivativos dos papeis isolantes tipo crepe, kraft e papelão.

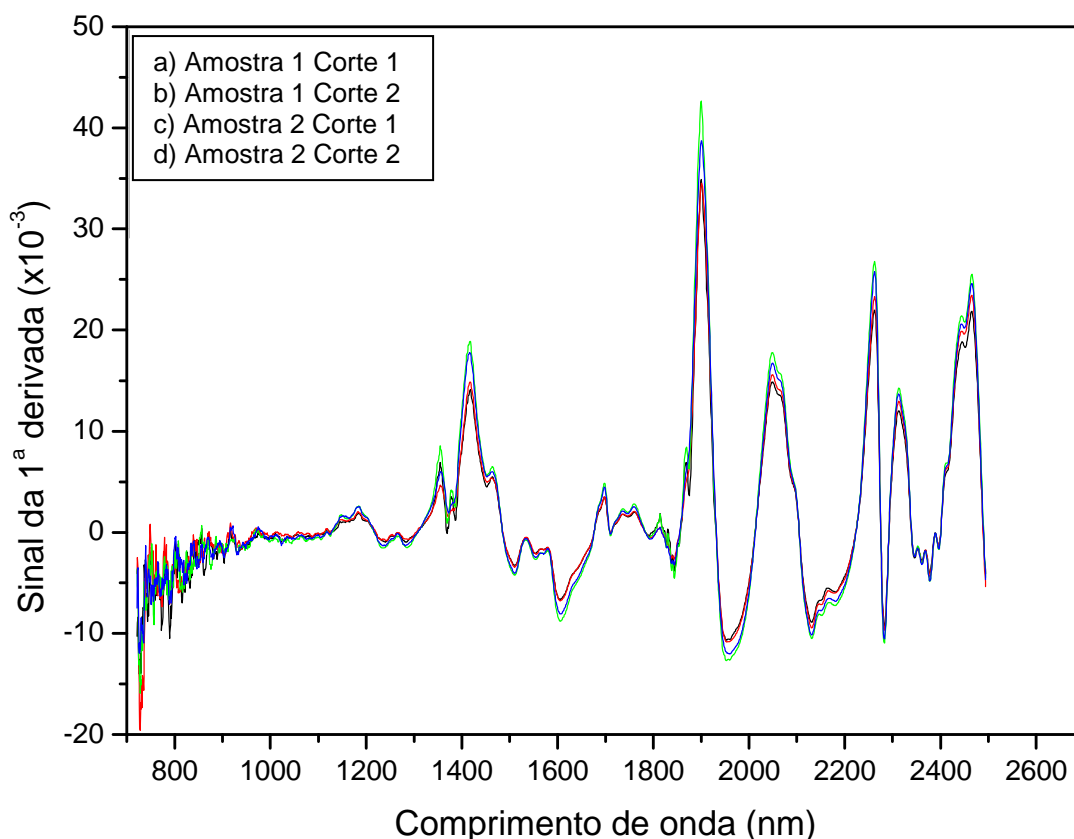
As bandas presentes no espectro do infravermelho são provenientes principalmente dos estiramentos e deformações que ocorrem nas ligações químicas de C-H, C-C, C-O e O-H da estrutura da celulose. Bandas relacionadas à água também podem ser encontradas. No espectro da Figura 9, pode-se observar que as bandas que aparecem com uma baixa intensidade, em torno de 1200 nm e 1700 nm, são proveniente do 2º e 1º sobretom, atribuídas ao estiramento da ligação C-H, respectivamente. Bandas entre 1400 nm e 1600 nm são atribuídas ao primeiro sobretom de estiramento O-H da celulose, de ligações de hidrogênio intramolecular, bem como de água adsorvida. Bandas em torno de 1900 nm são devido a combinações de deformações e estiramento da água adsorvida. Na região entre 2000 e 2300 nm são encontradas bandas de combinações O-H, C-O e C-H (ALI *et al.*, 2001).

A Figura 11 apresenta os espectros de duas amostras cortadas em tamanhos bem diferentes, tanto na largura como no comprimento. Pode-se observar que as

diferenças são basicamente decorrentes de deslocamentos da linha de base e que as mesmas são minimizadas após derivação (SG janela=23), como pode ser visto na Figura 12. Assim confirmamos que o tamanho no corte da amostra não interfere na obtenção do espectro.



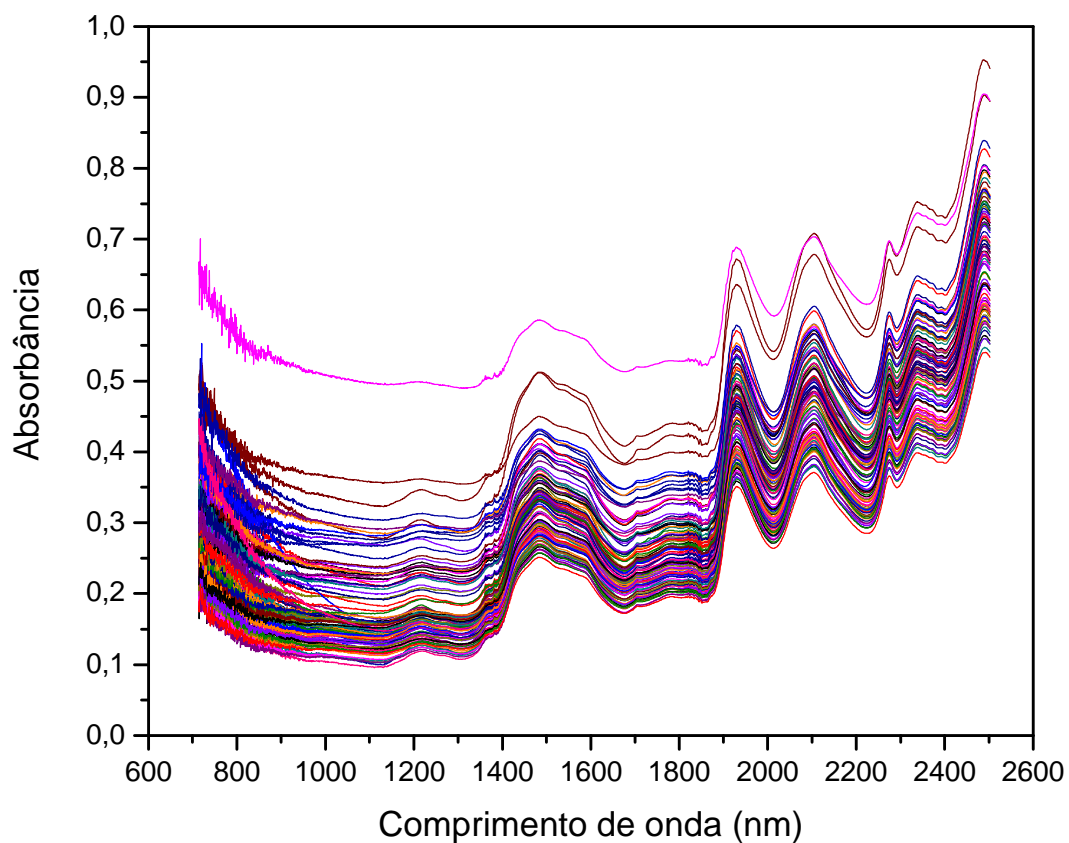
**Figura 11** – Espectros de amostras de papel cortadas em tamanhos diferentes.



**Figura 12** – Espectros derivados das amostras de papel cortadas em tamanhos diferentes.

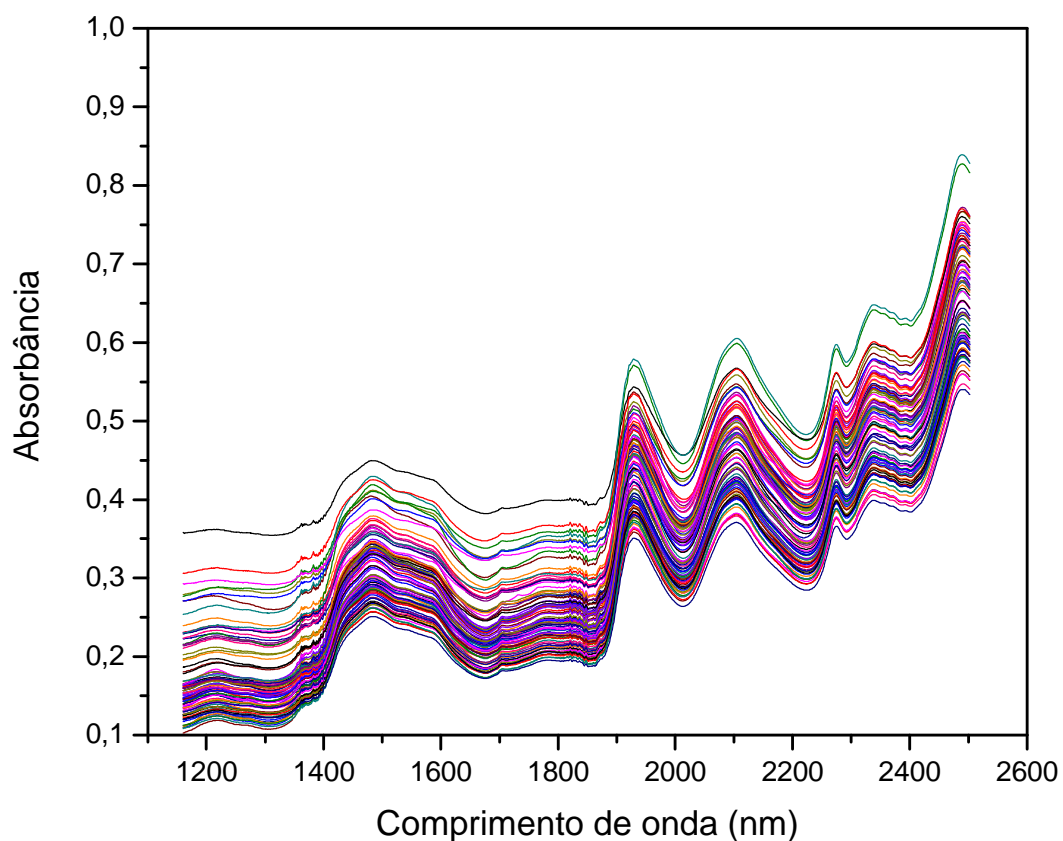
#### 4.3 MODELAGEM MULTIVARIADA

Na Figura 13 estão apresentados os espectros de todas as amostras de papel isolante. Verifica-se uma grande quantidade de ruído na faixa de comprimento de onda de 714 até 800 nm. Uma das amostras apresentou espectro bem deslocado em toda a faixa espectral. Outras duas amostras apresentaram uma intensidade de absorbância acima de 0,85 ao final do espectro. Possivelmente ocorreu algum problema durante a leitura dos espectros. Portanto, optou-se por removê-las para evitar que o erro de leitura propagasse para os modelos de calibração e nos resultados de previsão.



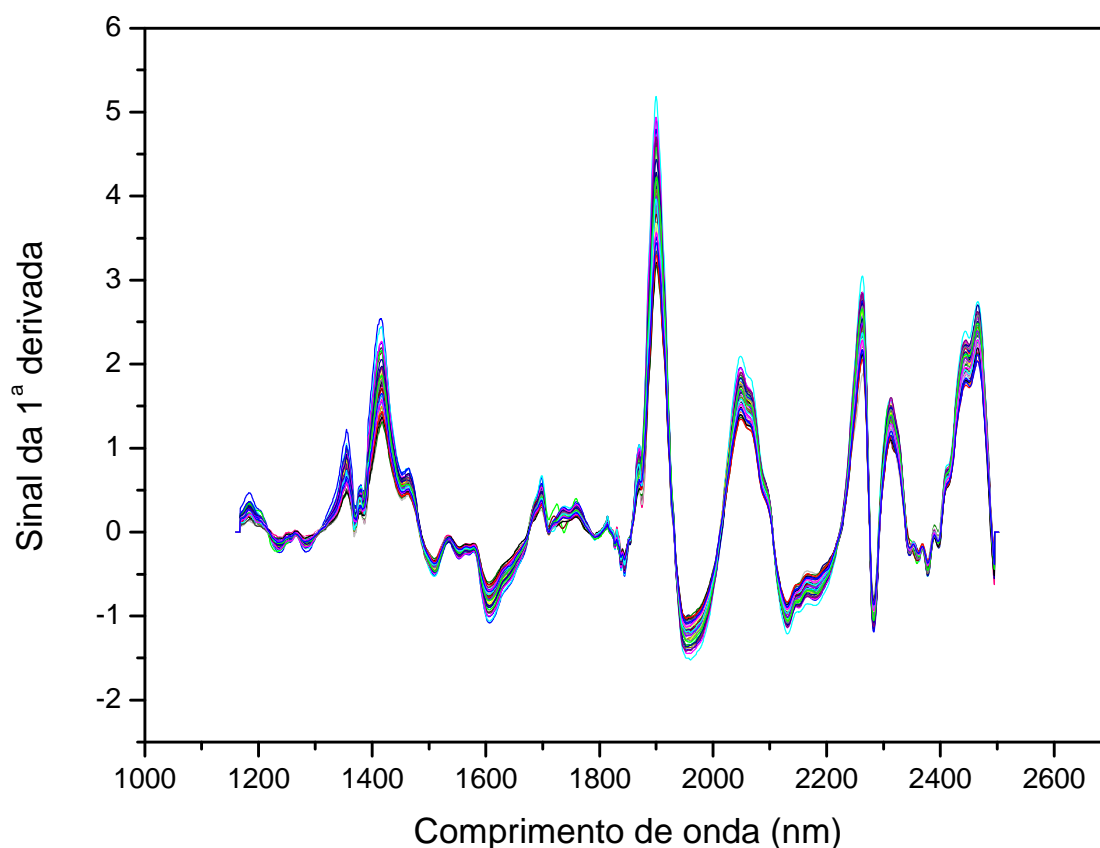
**Figura 13** – Espectros de todo o conjunto de amostras de papel isolante.

Removeu-se, também, a região ruidosa do espectro estendo-se até o comprimento de onda de 1160 nm, por observar que essa faixa não apresentava informação relevante. Portanto, a faixa entre 1160 e 2500 nm foi usada no desenvolvimento dos modelos. Os espectros das amostras após a seleção da faixa espectral e remoção das três amostras estão apresentados na Figura 14.



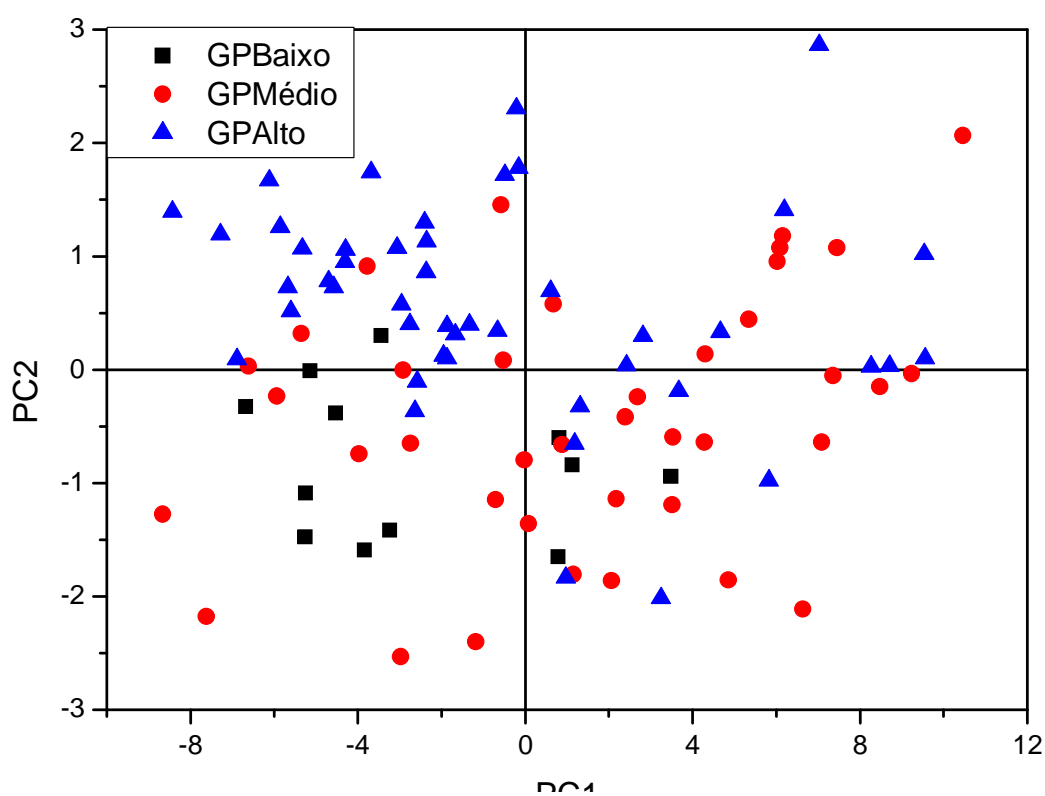
**Figura 14** – Espectros selecionados das amostras após eliminação da região não informativa.

A Figura 15 apresenta os espectros das amostras selecionadas após o pré-processamento da derivada Savitzky-Golay com janela de 23 pontos com polinômio de 2ª ordem. Observa-se que os deslocamentos na linha de base foram eliminados e os espectros apresentam um perfil semelhante com pequenas diferenças.

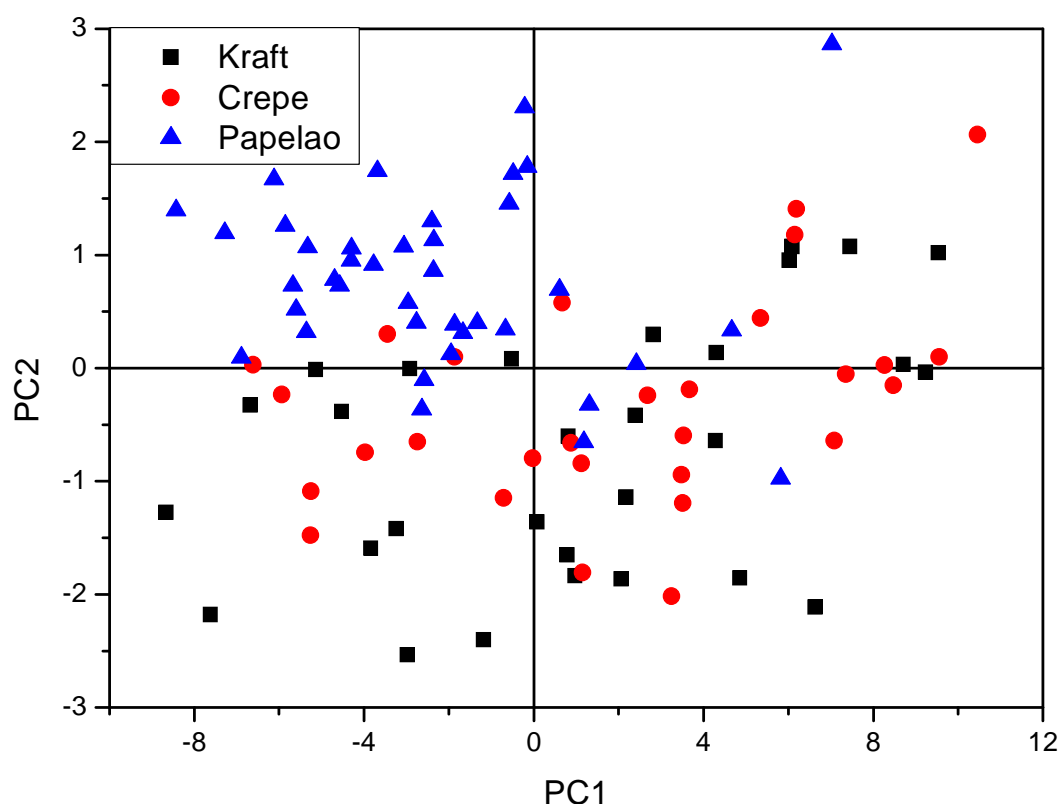


**Figura 15** – Espectro derivativo Savitzky-Golay das amostras com janela de 23 pontos suavização com polinômio de 2ª ordem.

O gráfico dos escores da PCA aplicada a estes dados (espectro derivativo) estão apresentados nas Figuras 16 e 17 destacados a faixa de GP e o tipo de papel, respectivamente. Analisando-se estes gráficos observa-se que não é possível distinguir grupos definidos de papel, isto é, não é possível discriminar o papel quanto à faixa de GP (Figura 16) ou ao tipo de papel (Figura 17). Assim, um único modelo pode ser construído para os diferentes papéis.



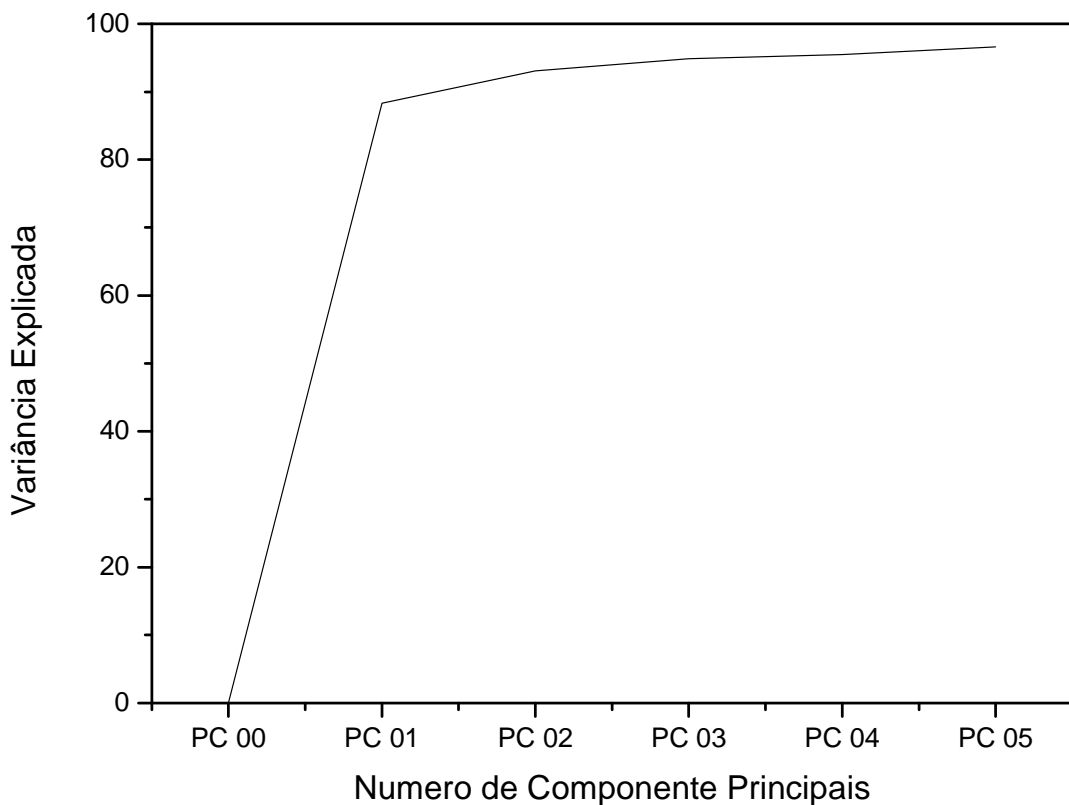
**Figura 16** – Gráficos dos escores da PC1 vs PC2 dos espectros derivativos das amostras de papel, destacadas as faixas de GP.



**Figura 17** – Gráficos dos escores da PC1 vs PC2 dos espectros derivativos das amostras de papel, destacados o tipo de papel.

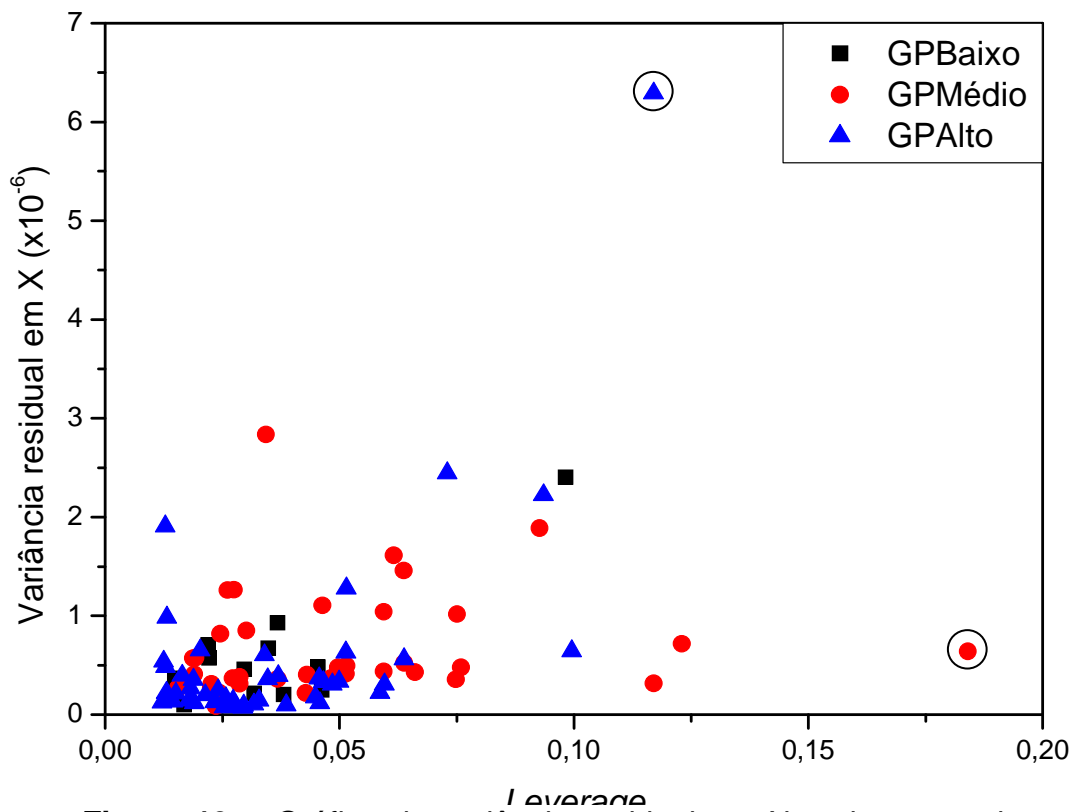


A Figura 18 mostra que 88,3% da variância pode ser explicada pela primeira componente e 93,1% pelas duas primeiras componentes principais, observa-se que a partir da segunda PC a variância explicada permanece quase que inalterada, indicando que as duas primeiras componentes principais são adequadas para explicar a variabilidade do conjunto de dados.

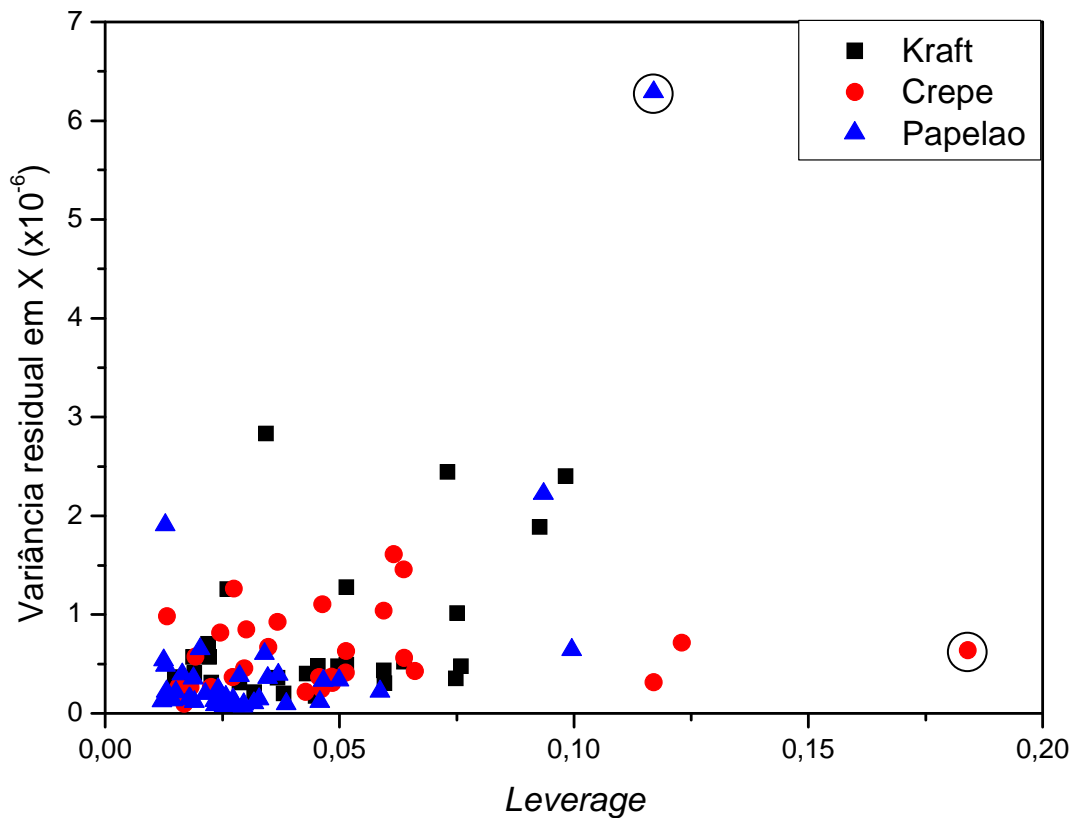


**Figura 18** – Variância explicada vs número de componentes principais.

O gráfico da variância residual em *X versus leverage* (Figuras 19 e 20, destacadas as faixas de GP e o tipo de papel, respectivamente) apresenta duas amostras marcadas: uma amostra com um alto *leverage* e outra amostra com um resíduo mais alto e um *leverage* intermediário em comparação com o conjunto total. No entanto, optou-se por manter estas amostras no conjunto de dados para evitar a diminuição da variabilidade das amostras de papel, pois existe uma grande dificuldade em obtê-las em condições reais de operação.

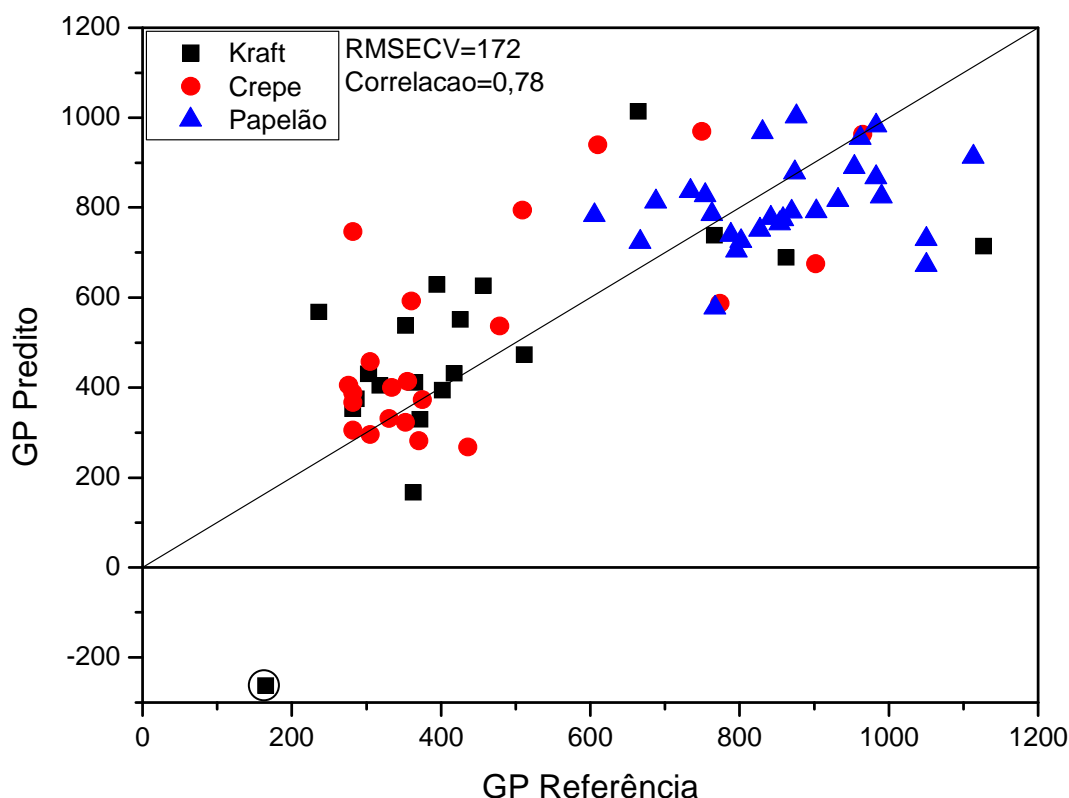


**Figura 19** – Gráfico da variância residual em X vs leverage das amostras de papel, destacadas as faixas de GP.



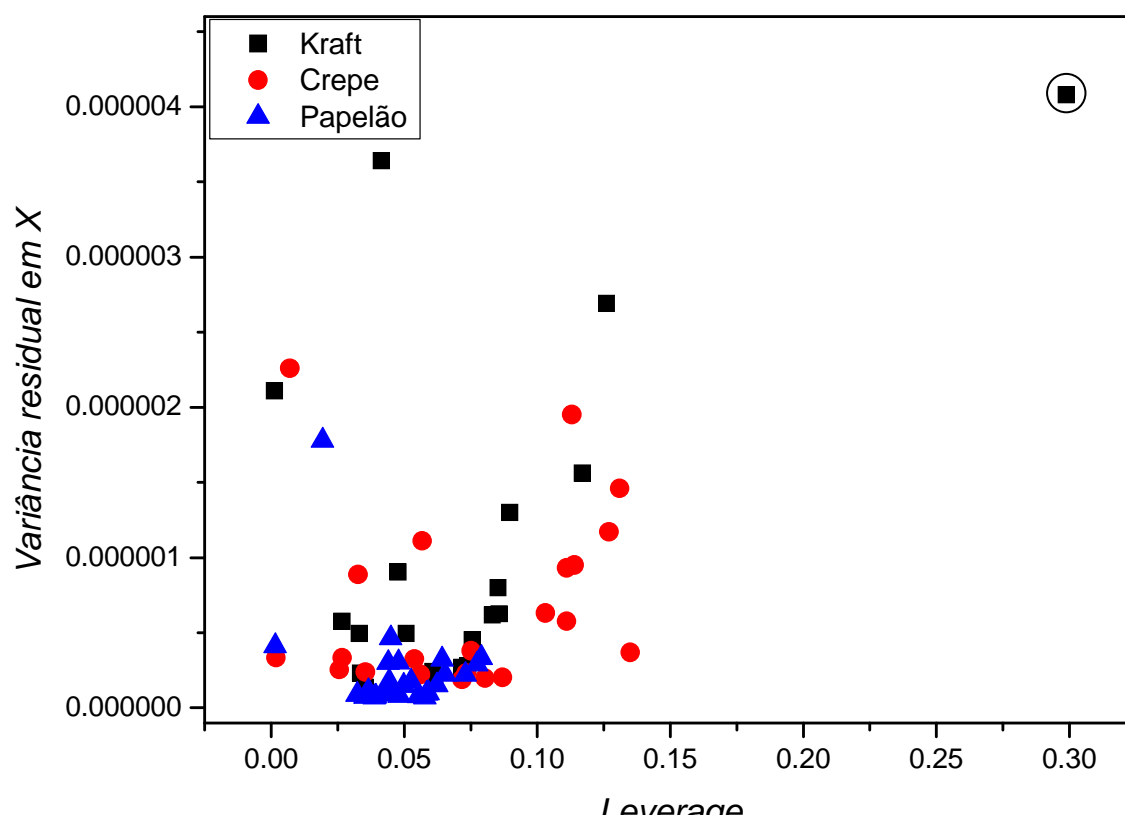
**Figura 20** – Gráfico da variância residual em X vs leverage das amostras de papel, destacados o tipo de papel.

A Figura 21 apresenta o gráfico dos valores GP Predito vs GP Referência para as amostras do conjunto de calibração. O RMSECV e o coeficiente correlação estão apresentados nesta figura. Pode-se observar uma amostra anômala (marcada no gráfico), cujo resultado de predição encontra-se negativo. Esta amostra específica apresenta um valor de GP muito baixo e resíduo de papel carbonizado, como pode ser visto na Figura 7 (a), o que influencia as medidas espectroscópicas.

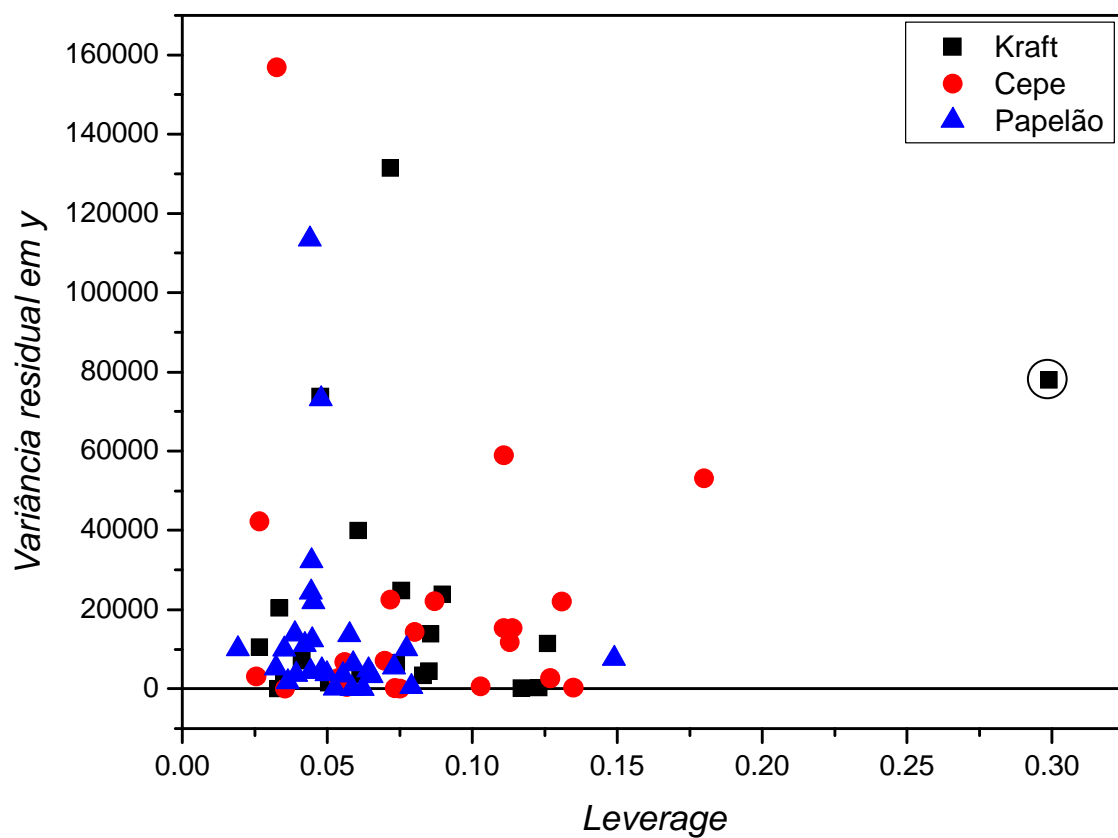


**Figura 21** – Valores preditos versus valores de referência para o conjunto de calibração para a faixa completa de GP.

As Figuras 22 e 23 apresentam os gráficos do resíduo versus *leverage* para a variância residual em **X** e em **y**, respectivamente. Pode-se observar que a mesma amostra apresenta um alto *leverage* tanto em **X** e em **y** para o conjunto de calibração e influencia negativamente o modelo construído.

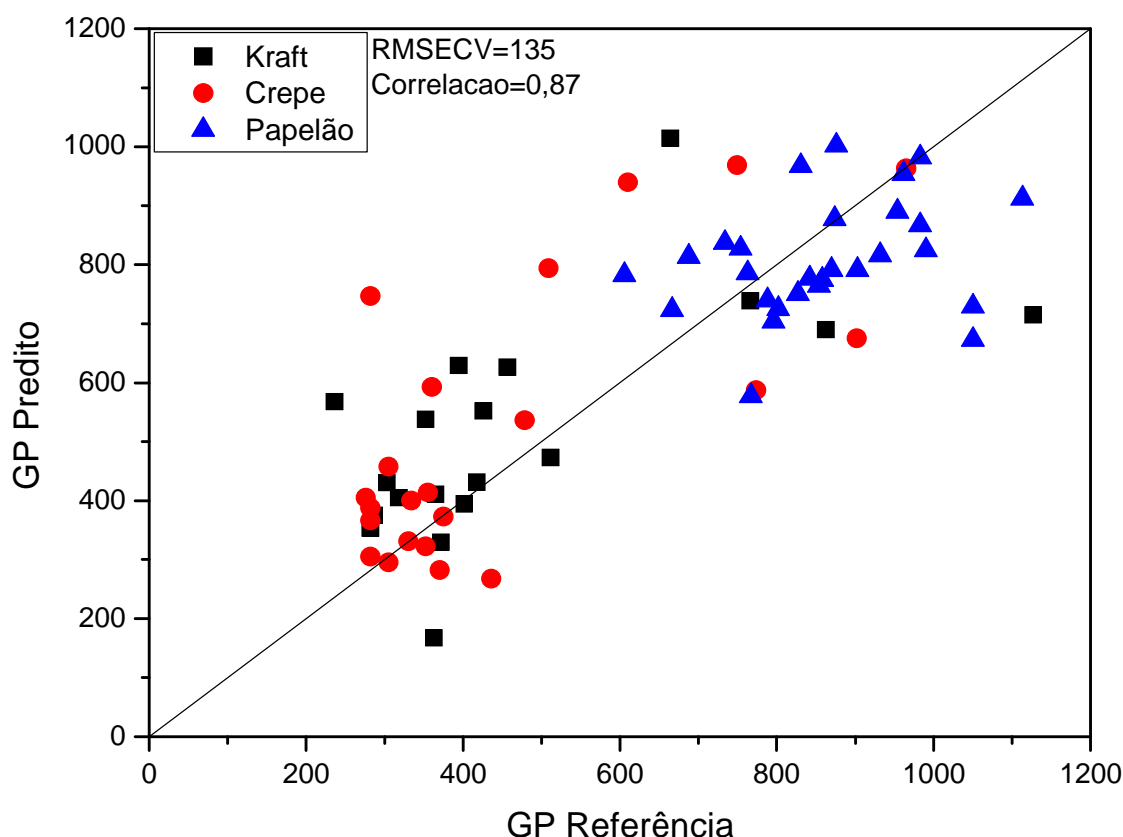


**Figura 22** – Gráfico da variância residual em  $X$  vs *leverage* do conjunto de calibração.



**Figura 23** – Gráfico da variância residual em  $y$  vs *leverage* do conjunto de calibração.

Removendo-se mais uma vez a nova amostra anômala foi construído um novo modelo e o gráfico dos valores previstos versus observados estão apresentados na Figura 24. Nele verifica-se, como esperado, uma melhoria nos valores de RMSECV e coeficiente de correlação para o conjunto de calibração. Observa-se também uma tendência possivelmente “não linear” o que levou a aplicação de modelos não lineares. Foi construído um modelo PLS quadrático. (WOLD, et al., 1989). Porém os resultados obtidos foram ainda inferiores aos do modelo PLS.



**Figura 24** – Valores previstos versus observados para o conjunto de calibração para a faixa completa de GP, removida a amostra anômala.

A norma ABNT NBR 8142 (2000) refere-se a três faixas de GP: baixo (entre 100 e 300), médio (entre 300 - 700) e alto (acima de 700). Tentou-se utilizar essas faixas para novos modelos, no entanto algumas faixas teriam poucas amostras. Dessa forma, optou-se por agrupar as faixas de GP baixo e médio e separar a faixa GP alto. Os resultados obtidos para o conjunto de calibração estão apresentados na Tabela 2. Embora tenha ocorrido uma melhora nos valores do RMSECV para os dois

modelos, observa-se uma piora muito significativa na correlação, devido à faixa de variação do GP ser pequena em relação aos erros no método de referência, tornando inviável esta subdivisão de conjuntos.

**Tabela 2** – Modelagem por faixa de GP.

Faixa	Correlação	RMSECV
Completa	0,87	135
Baixo e Médio	0,65	98
Alto	-0,45	114

Os estudos de Baird *et al.* (2004, 2005) sempre restringiam a faixa de GP até o valor próximo a 900, no entanto, sem fazer menção ao porquê deste valor. Nesse caso há a possibilidade de termos dois conjuntos de papéis diferentes: o primeiro seria considerado papel novo, antes de ter sofrido qualquer tipo de degradação mais significativa. O segundo tipo refere-se ao papel já em processo de degradação, onde o ponto de divisão dos dois conjuntos seriam as 900 unidades de GP. A construção de um modelo confiável para papéis com GP até 900 seria o mais interessante para fins de aplicação. Também se deve considerar que nos estudos de Ali *et al.*, (2001) foi verificada uma mudança apenas inicial da estrutura cristalina durante o envelhecimento em laboratório, o que reforça a possibilidade de dois conjuntos de papéis.

Levando-se em conta estes estudos e os resultados obtidos optou-se por concentrar os esforços nessa faixa de trabalho (GP até 900). Desta forma, ao conjunto de calibração restaram 55 amostras e ao conjunto de validação externa 20 amostras.

Os resultados obtidos para alguns dos diferentes pré-processamentos testados, empregando o modelo PLS, são apresentados na Tabela 3. Observa-se, como esperado, que a utilização nos modelos apenas com as variáveis que resultam em coeficientes significativos diminui o número de fatores necessários ao modelo PLS.

Observa-se que o pré-processamento que resultou no menor RMSECV foi a derivada SG (J23) associado à normalização na média e seleção de variáveis. No

entanto, ao testar o modelo com o conjunto de validação externa verifica-se que o melhor modelo é o da derivada SG (J23). Assim, o pré-processamento que apresentou, em geral, os melhores resultados foi o da primeira derivada (Savitzky-Golay) com polinômio de segunda ordem e janela com 23 pontos. Neste caso, obteve-se um erro médio de predição de 83 unidades de GP, usando-se apenas as variáveis significativas.

**Tabela 3** – Resultados dos modelos PLS para os conjuntos de Calibração e Predição após diversos pré-processamentos.

Pré-processamentos	RMSECV ( $R_c$ )				RMSEP ( $R_p$ )	
	Todas as variáveis	# V. L.'s	Com seleção de variáveis*	# V. L.'s	Todas as variáveis	Com seleção de variáveis*
Sem pré-processamento	94 (0,91)	16	151 (0,74)	5	107 (0,89)	180 (0,57)
MSC	101 (0,89)	9	109 (0,87)	5	106 (0,88)	158 (0,73)
MSC+SG (J23)	88 (0,92)	8	91 (0,91)	4	112 (0,88)	102 (0,88)
SNV	89 (0,92)	13	117 (0,85)	6	120 (0,86)	122 (0,82)
<b>1ª Derivada SG (J23)</b>	<b>82 (0,93)</b>	<b>9</b>	<b>78 (0,94)</b>	<b>4</b>	<b>87 (0,91)</b>	<b>83 (0,92)</b>
1ª Derivada SG (J25)	81 (0,93)	9	94 (0,91)	5	101 (0,88)	93 (0,92)
2ª Derivada SG (J23)	120 (0,84)	8	88 (0,92)	5	144 (0,73)	148 (0,71)
Normalização pelo Máximo	88 (0,92)	15	185 (0,56)	5	114 (0,89)	190 (0,54)
Derivada SG (J23) + Normalização pela média	84 (0,93)	9	75 (0,94)	4	100 (0,90)	95 (0,91)

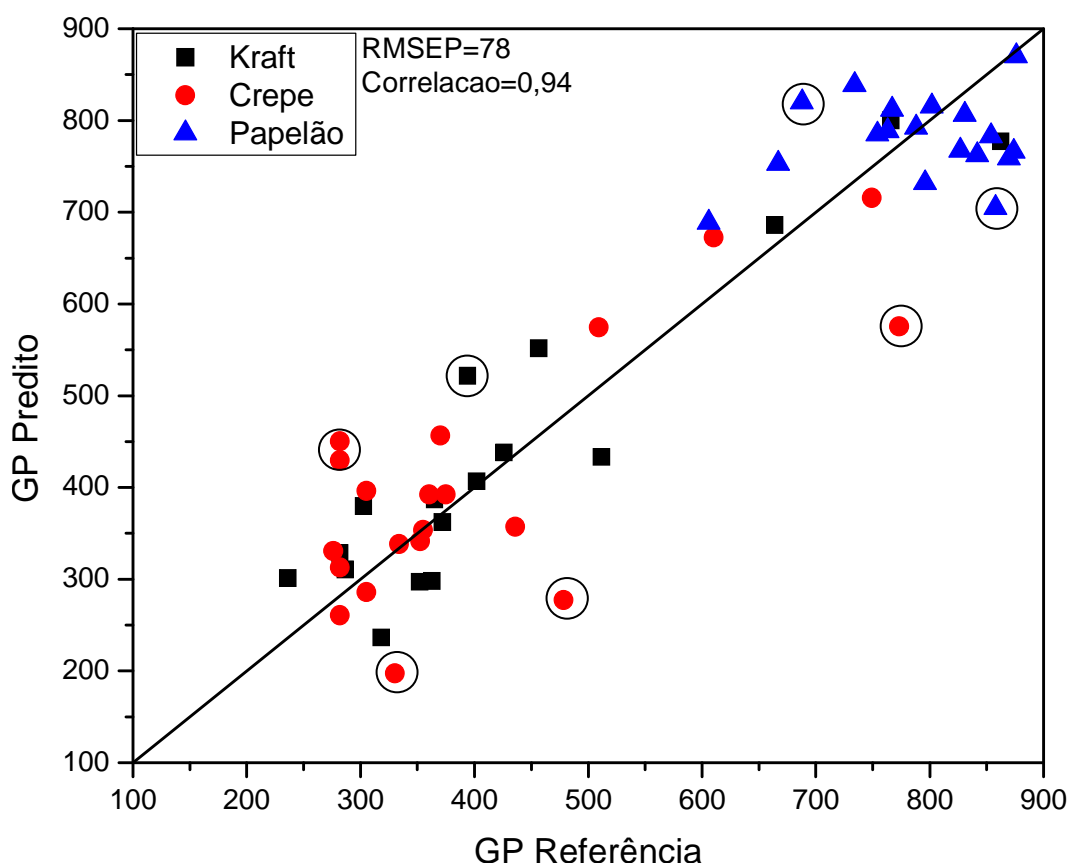
# V. L.'s – número de variáveis latentes. R – coeficiente de correlação entre os valores obtidos pelo método convencional e os preditos pelo modelo ( $R_c$  para o conjunto de calibração, por cross validation, e  $R_p$  para o conjunto de validação externo). RMSECV e RMSEP referem-se a raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada e de predição, respectivamente.

\*Resultados obtidos após seleção das variáveis que correspondem aos coeficientes significativos.

A Figura 25 apresenta o gráfico dos valores preditos versus valores de referência para o conjunto de calibração para a faixa de até 900 unidades de GP, com o melhor pré-processamento (primeira derivada obtida com o algoritmo Savitzky-Golay, empregando polinômio de segunda ordem e janela com 23 pontos),

empregando no modelo PLS as variáveis que correspondem aos coeficientes significativos. No gráfico a reta é a bissetriz do quadrante.

Ainda na Figura 25, observam-se oito amostras (marcadas no gráfico) que apresentam um erro de predição alto comparado ao valor de referência, localizam-se longe da bissetriz do quadrante, no entanto, com o valor do RMSECV em 78 unidades de GP, o modelo pode ser considerado uma estimativa aceitável para a determinação de GP.

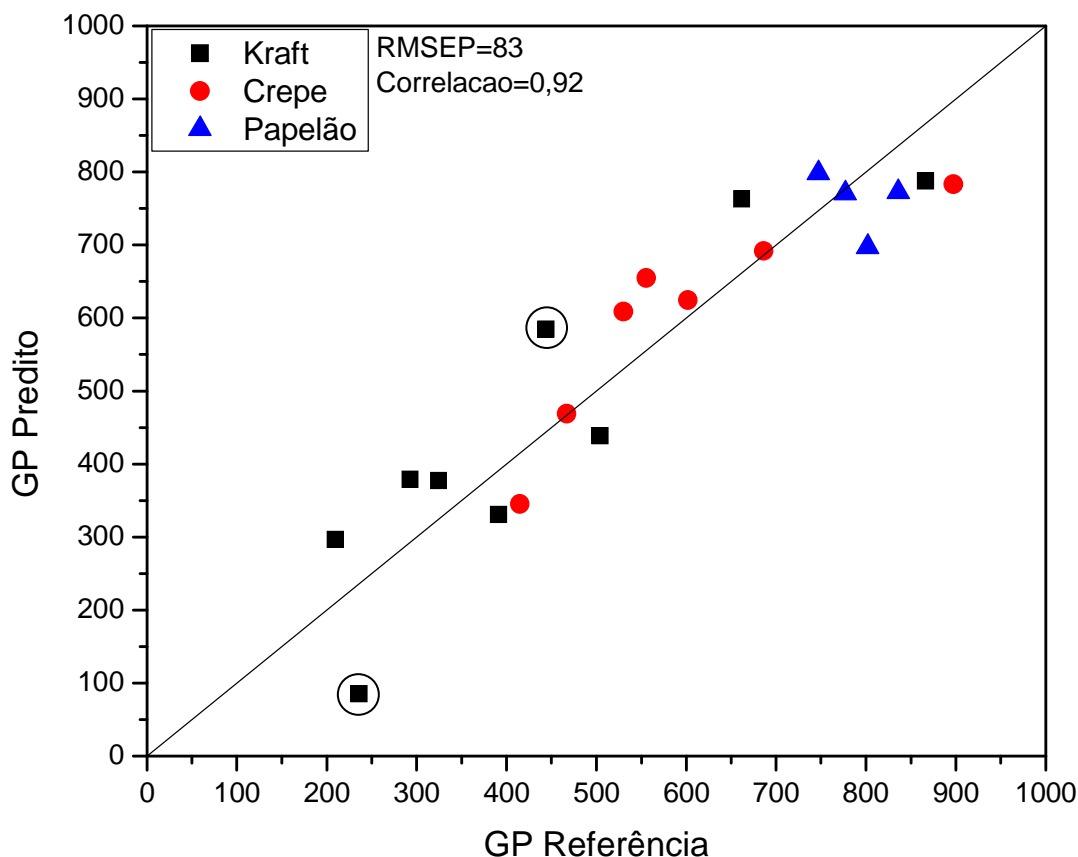


**Figura 25** – Gráfico GPpredito vs GPpreferência para o conjunto de calibração (PLS – com variáveis que correspondem aos coeficientes significativos) até a faixa de 900 unidades GP (derivada SG, polinômio de segunda ordem e janela com 23 pontos).

A Figura 26 mostra os valores preditos versus de referência para o conjunto de predição para a faixa de 900 unidades GP empregando as variáveis selecionadas e o modelo desenvolvido. Observa-se a presença de duas amostra (marcadas no gráfico) cujos valores se encontram mais distante da bissetriz do quadrante

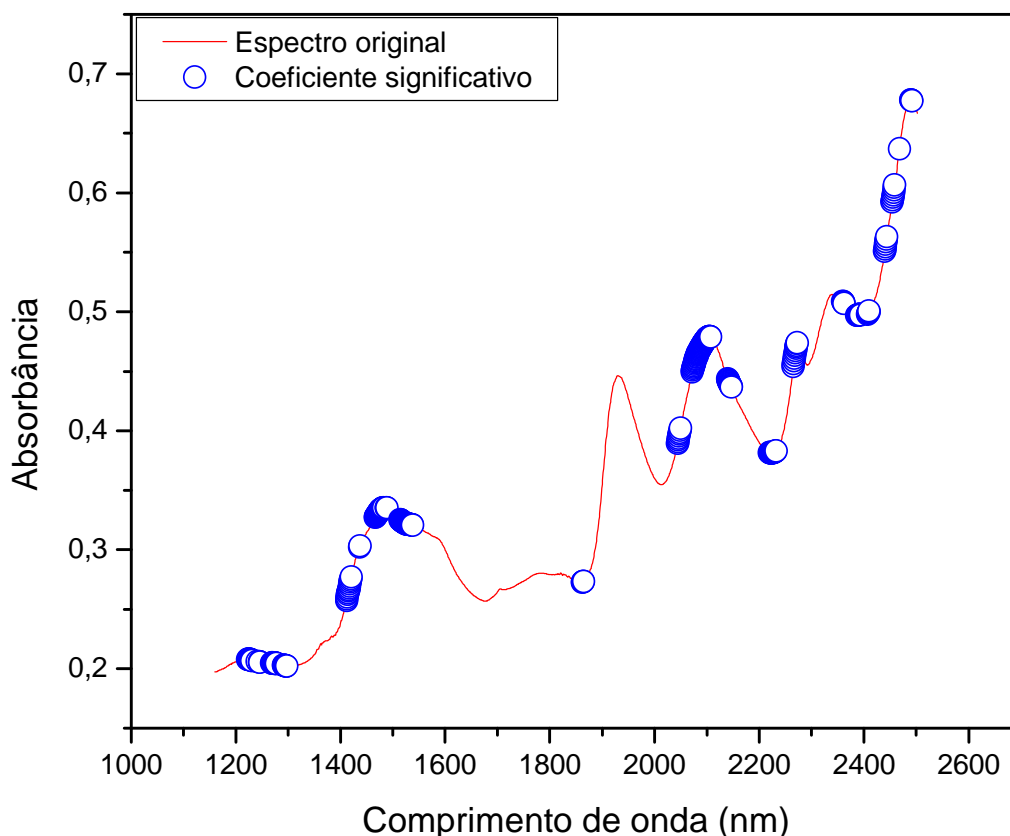


apresentando um erro de predição alto comparado ao valor de referência. Não foi possível atribuir alguma razão específica para este comportamento.



**Figura 26** – Gráfico GPpredito vs GPpreferência para o conjunto de predição (modelo PLS- com variáveis que correspondem aos coeficientes significativos) até a faixa de 900 unidades GP (derivada SG, polinômio de segunda ordem e janela com 23 pontos).

A Figura 27 apresenta o espectro típico de uma amostra de papel isolante e as respectivas variáveis que correspondem aos coeficientes significativos. Observa-se que a banda de absorção atribuída à presença de água adsorvida por volta de 1940 nm foi excluída, provavelmente, por uma pobre correlação do sinal de absorbância, devido à umidade do papel, e a determinação do grau de polimerização do papel. Por outro lado, os grupos de variáveis associadas com a banda atribuída a -OH da celulose e as moléculas de água interagindo com os grupos (1400-1500 nm), são relevantes para a determinação do valor de GP do papel isolante.



**Figura 27** – Espectro típico de uma amostra de papel isolante e as variáveis que correspondem aos coeficientes significativos.

Os resultados obtidos para alguns dos diferentes pré-processamentos testados, empregando o modelo MLR – APS são apresentados na Tabela 4. Observa-se que os resultados obtidos para a validação cruzada no conjunto de calibração são melhores que os do modelo PLS (Tabela 3). No entanto, utilizando esses modelos no conjunto de predição, os resultados obtidos são inferiores aos do modelo PLS, isto é o erro de predição se encontra muito alto.

Aplicação do APS com eliminação de variáveis, a fim de melhorar a parcimônia do modelo, contribui para melhorar os valores da RMSECV (raiz quadrada média do erro de validação cruzada) e diminuiu o número de variáveis usadas na construção do modelo. No entanto, os valores RMSEP (raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão) obtidos depois de validação externa foram ligeiramente superiores.

**Tabela 4** – Resultados para os conjuntos de Calibração e Predição após diversos pré-processamentos usando MLR-APS.

Pré tratamento	RMSECV ( $R_c$ )				RMSEP ( $R_p$ )	
	Todas variáveis	# V.	Eliminação de variáveis	# V.	Todas variáveis	Eliminação de variáveis
MSC+SG(J23)+Normalização pela faixa	84 (0,93)	27	68 (0,95)	18	128 (0,83)	144 (0,80)
1ª Derivada SG (J23)	96 (0,91)	27	84 (0,93)	18	166 (0,74)	175 (0,73)
1ª Derivada SG (J25)	83 (0,93)	31	74 (0,94)	25	136 (0,80)	140 (0,79)
2ª Derivada SG (J23)	78	27	84	18	166	175
2ª Derivada SG (J25)	70	30	72	21	117	124
Normalização pelo Máximo	72	24	72	24	112	112
2ª Derivada SG (J23)	90	28	98	22	194	181
Derivada SG (J23) + Normalização pela média	67	25	68	13	148	147
Derivada SG (J23) + Normalização pela faixa	62	27	68	18	128	144

# V – número de variáveis. R – coeficiente de correlação entre os valores obtidos pelo método convencional e os preditos pelo modelo ( $R_c$  para o conjunto de calibração, por cross validation, e  $R_p$  para o conjunto de validação externo). RMSECV e RMSEP referem-se a raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada e de predição, respectivamente.

## 5 CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS

O método proposto associado à espectroscopia NIR e a calibração multivariada (PLS) demonstrou ser viável para determinação do GP em diversos tipos de papel isolante de transformador. A utilização de três tipos diferentes de papéis isolantes (kraft, crepe e papelão) obtidos de transformadores diferentes mostra que a metodologia proposta possui uma extensa aplicabilidade e não oferece restrição quanto ao tipo de isolante celulósico, comprovando sua robustez.

Dois pré-processamentos se destacaram neste trabalho, a primeira derivada Savitzky-Golay com janela de 23 pontos e a mesma derivada associada à normalização pela média durante a etapa de calibração dos modelos, apresentado um RMSECV de 78 e 75 unidades de GP, respectivamente. No processo de validação externa os resultados do modelo construído com a primeira derivada Savitzky-Golay com janela de 23 pontos apresentou um RMSEP de 83 unidades de GP e a mesma derivada associada à normalização pela média apresentou um RMSEP de 95 unidades de GP.

Os modelos construídos usando PLS apresentaram RMSEP melhores do que os modelos construídos usando MLR-APS, considerando a etapa de validação externa.

A repetitividade do método convencional para a determinação do GP, determinada experimentalmente, foi de 55. Assim, o valor de RMSEP de 83, obtido por validação externa, é aceitável para o monitoramento de rotina de GP em papel isolante, considerando a simplicidade e rapidez da técnica e sem geração de resíduos ambientais.

Como propostas futuras pode-se adaptar a metodologia para medidas *in-situ*, diretamente no transformador sem a necessidade de desmontá-lo, empregando espectrômetro portátil.

## REFERÊNCIAS

ALI, M.; C. ELEY; A.M. EMSLEYR, R. HEYWOO; X. XAIO. Measuring and Understanding the Ageing of Kraft Insulating Paper in Power Transformers. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, v. May/June 1996, p. 28-34, 1996.

ALI, M.; EMSLEY A.M., HERMAN, H.; HEYWOOD R.J. Spectroscopic studies of the ageing of cellulosic paper. **Polymer**, v. 42, 2001.

American Society for Testing and Materials. **E-1655**: Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. United States, 2005.

American Society for Testing and Materials. **D-4243**: Standard Test Method for Measurement of Average Viscometric Degree of Polymerization of New and Aged Electrical Papers and Boards. United States, 2009.

ARAÚJO, M.C.U, *ET AL.*LI. The Successive Projections Algorithm for Variable Selection in Spectroscopic Multicomponent Analysis. **Chemom. Intel. Lab. Syst.** v. 57, p. 65-73, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6234**: Método de ensaio para a determinação de tensão interfacial de óleo-água. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6869**: Líquidos isolantes elétricos – Determinação da rigidez dielétrica (eletrodos de disco). Rio de Janeiro, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7070**: Amostragem de gases e óleo mineral isolante de equipamentos elétricos e análise dos gases livres e dissolvidos. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7148**: Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7274**: Interpretação da análise dos gases de transformadores em serviço. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8148**: Papéis e papelões celulósicos novos e envelhecidos, para fins elétricos - Medida do grau de polimerização viscosimétrico médio – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10710**: Líquido isolante elétrico – Determinação do teor de água. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12133**: Líquidos isolantes elétricos – Determinação do fator de perdas dielétricas e da permissividade relativa (constante dielétrica). Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14248**: Produtos de petróleo - Determinação do número de acidez e de basicidade - Método do indicador. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR IEC 60156**: Líquidos isolantes – Determinação da rigidez dielétrica à frequência industrial – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR IEC 60450**: Medição do grau de polimerização viscosimétrico médio de materiais celulósicos novos e envelhecidos para isolação elétrica. Rio de Janeiro, 2009.

BAIRD P. J., HERMAN H., STEVENS G. C. AND JARMAN P. N. Non-destructive Condition Assessment of Insulating Materials in Power Transformers. In: Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials, June 2005, Kitakyushu, Japan. **Resumo**. Kitakyushu, Japan. 2005. p. 425-428.

BAIRD P. J., HERMAN H. AND STEVENS G. C. Non-destructive and In-Situ Analysis of Insulating Materials in High-Voltage Power Transformers. In: 2004 International Conference on Solid Dielectrics, July. p. 5-9, 2004, Toulouse, France. **Resumo**. Toulouse, France. 2004.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, B. **Chemometrics - a practical guide**. 1. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1998.

BINDA, MILTON. Papel para isolamento elétrico. **Furnas Centrais Elétricas**. Apostila. In: Óleo mineral isolante naftênico e parafínico. 1998.

BITTENCOURT, Eduardo. **Parâmetros de otimização no processo de fabricação de celulose e papel**. Dissertação de Mestrado. Curitiba, PR: UFPR, 2004.

CAMO ASA **The Unscrambler 9.2**. Oslo, Norway, 2005.

CARRETEIRO, R.P.; MOURA, C.R.S. **Lubrificantes e Lubrificação**. 2ª edição. Rio de Janeiro: Makron Books, 1998.

CULLER, S.R. – **Diffuse reflectance infrared spectroscopy: Sampling techniques for qualitative/quantitative analysis of solids – in Practical sampling techniques for infrared analysis** [Edited by Patricia B. Coleman], Boca Raton: CRC Press, 1993.

DANTAS FILHO, H. A.; DE SOUZA, Ê. S. O. N.; VISANI, VALERIA; DE BARROS, S. R. R. C.; SALDANHA, T. C. B.; ARAÚJO, M. C. U.; GALVÃO, R. K. H. Simultaneous spectrometric determination of Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in polivitaminic/polimineral drug using SPA and GA algorithms for variable selection. **J.Braz. Chem. Soc.**, v. 16, p. 58-61, 2005.

DARVENIZA. M., SAHA, T. K., HILL, D. J. T. ET. AL. Studies of the insulation in aged power transformers Part 2 - Fundamental electrical and chemical considerations properties. In: International Conference on Properties of Dielectric Materials, Jul 1991, Tokyo, Japan. **Resumo**. Tokyo, Japan. 1991.

DE LIRA, L. D. B.; DE VASCONCELOS, F. V. C.; PEREIRA C. F.; PAIM, A. P. S.; STRAGEVITCH L.; PIMENTEL, M. F. Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, v. 89, p. 405-409, 2010.

DE MENDONÇA, R. C.; BARBOSA, G. J.; MIYABAYASHI, R. **Papéis Isolantes**. C Curso Superior de Engenharia Elétrica. Foz do Iguaçu, PR: UNIOESTE, Nov, 2000.

DE SÁ, A. L. C. R. **Avaliação da degradação de papel tipo Kraft por espectroscopia na região do infravermelho e calibração multivariada**. Dissertação de Mestrado. Goiânia, GO: UFG, 2003.

DE SÁ, A. L. C. R.; NEPOMUCENO, P. R.; Avaliação do Grau de Polimerização antes e após Secagem de Transformadores em Fábrica. In: XIV Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, 1997, Belém, PA. **Resumo**. Belém, PA, 1997.

DE VASCONCELOS, F. V. C.; DE SOUZA, P. F. B.; PIMENTEL, M. F.; PONTES, M. J. C.; PEREIRA, C. F. Using near-infrared overtone regions to determine biodiesel content and adulteration of diesel/biodiesel blends with vegetable oils. **Analytica Chimica Acta**, v. 716, p. 101-107, 2012.

DI NEZIO, M.S.; PISTONESI, M.F.; FRAGOSO, W.D.; PONTES, M.J.C.; GOICOECHEA, H.C; ARAUJO, M.C.U.; FERNÁNDEZ BAND, B.S. Successive projections algorithm improving the multivariate simultaneous direct spectrophotometric determination of five phenolic compounds in sea water **Microchemical Journal**, v. 85, p. 194–200, 2007.

ESBENSEN, K.H. **Multivariate Data Analysis - In Practice**. 5th ed., CAMO, Oslo, 2002.

FABRE, J.; PICHON, A. Processus et agents de dégradation du papier dans l'huile. Application aux transformateurs. **CIGRÉ**, Rapport n° 137, juin, 1960.

FERREIRA, M. M.C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPEP. L. O. Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**. 1999.

FILHO, Francisco de Assis. **Avaliação da formação e migração do sulfeto de cobre em papel isolante utilizado em equipamentos elétricos**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ: COPPE/UFREJ, 2008.

FILHO, A. B.; MCNUTT, W.; GRIFFIN, P. **Curso tutorial sobre papéis isolantes elétricos de transformadores**. Grupo Bueno&Mak, Outubro 1993. Disponível em: <www.buenomak.com.br>. Acesso em: 02 mai. 2012.

GALVÃO, R. K. H. ; ARAÚJO, M. C. U.; DA SILVA, E. C.; JOSÉ, G. E.; SOARES, S. F. C.; PAIVA, H. M. Cross-Validation for the Selection of Spectral Variables Using the Successive Projections Algorithm. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18(8), p. 1580-1584, 2007.

GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U.; FRAGOSO F, W. D.; SILVA, E. C.; JOSÉ, G. E.; SOARES, S. F. C.; PAIVA, H. M. A Variable Elimination Method to Improve the

Parsimony of MLR Models Using the Successive Projections Algorithm. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 92, p. 83-91, 2008.

GRUNHUT, M.; CENTURION, M.E.; FRAGOSO, W. D.; ALMEIDA, L.F.; ARAUJO, M.C.U. & BAND, B.S.F. Flow-batch technique for the simultaneous enzymatic determination of levodopa and carbidopa in pharmaceuticals using PLS and successive projections algorithm. **Talanta (Oxford)**, v. 75, p. 950-958, 2008.

JEWELL, N. **A Tutorial on PLS and Regression**. 2000. Disponível em: <<http://cisrg.shef.ac.uk/people/jewelln/Regression%20Tutorial/index.htm>>. Acesso em: 28. mai. 2011.

HONORATO, F.A., PIMENTEL, M.F., BARROS NETO, B.; GALVÃO, R.K.H. MARTINS, M.N. Transferência de Calibração em Métodos Multivariados. **Química Nova**, v. 30 n. 5, p. 1301-1312, 2007.

HONORATO, F. A.; NETO, B.B.; PIMENTEL, M. F.; STRAGEVITCH, L.; GALVÃO, R. K. H. Using principal component analysis to find the best calibration settings for simultaneous spectroscopic determination of several gasoline properties. **Fuel**, v. 87, p. 3706-3709, 2008.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **60599**: Mineral oil-impregnated electrical equipment in service – Guide to the interpretation of dissolved and free gases analysis. Ed.2.1, 1999.

LIMA, F. S. G., ARAÚJO, M.A.S., BORGES, L.E.P. Determination of carcinogenic potential of lubricant base oil using near infrared spectroscopy and chemometrics. In: *Tribology International*, v. 36, p. 691-696, 2003.

MARTORELLI, S. **Análise de óleo isolante uma ferramenta da manutenção**, In: Boletim Técnico, SM Controle de Qualidade Ltda, 2008, Recife, PE.

MARTORELLI, S., **Novas tecnologias em manutenção, manutenção em transformadores**, In: Boletim Técnico, SM Controle de Qualidade Ltda, 2004, Recife, PE.

MILASCH, M. (1984). **Manutenção de Transformadores em Líquido Isolante**, 1. Ed. São Paulo, SP: Editora Edgard Blücher LTDA 1984.

MOREIRA, J. C.; DA SILVA, I. F.; WANG, S. H. Determinação das constantes k e  $\alpha$  da equação de Mark-Houwink de Poli(p-acetóxiestireno). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, nº 2, p. 80-82, São Paulo, SP, 2004.

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

MYERS, S. D.; KELLY, J. J.; PARRISH, R. H. **A guide to transformer maintenance**. 1ª Ed. Ohio: Akron, S. D. Myers Inc, 1981.



NAES, T.: ISAKSSON, T.: FEARN, T.: DAVIES, T.; **A user-friendly guide to Multivariate Calibration and Classification**. Ed NIR Publications: Chichester - UK, 2002.

NEIMANIS R., L. LENNHOLM, AND R. ERIKSSON. Determination of moisture content in impregnated paper using near infrared spectroscopy. In: Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1999 Annual Report Conference on, Out 17-20, 1999, Austin, TX, USA. **Resumo**. Austin, TX, USA. v. 1. p. 162 – 165, 1999.

OTTO, M. **Chemometrics statistics and computer application in analytical chemistry**, 2<sup>a</sup> Ed: Wiley VCH, Germany, 1999.

PABLO, A.; PAHLAVANPOUR, B. Furanic Compounds Analysis: A tool for predictive maintenance of oil filled electrical equipment. **Electra**, v. 175, p. 9-31, dez. 1997.

PASADAKIS, N.; SOURLIGS, S.; FOTEINOPOULOS, CH. Prediction of the distillation profile and cold properties of diesel fuels using mid-IR spectroscopy and neural networks. **Fuel**, v. 85, p. 1131-1137, 2006.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of Chemical Society**, v. 14, p. 198-219, 2003.

PONTES, M. J. C.; CORTEZ, J.; GALVÃO, R. K. H.; PASQUINI, C.; COELHO, R.M.; CHIBA, M. K.; ABREU, M. F.; MADARI, B. E. Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain. **Anal. Chim. Acta**, v. 642, p. 12-18, 2009.

PONTES, M. J. C.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U.; MOREIRA, P. N. T.; PESSOA NETO, O. D.; JOSÉ, G. E.; SALDANHA, T. C. B. The successive projections algorithm for spectral variable selection in classification problems. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 78, p. 11-18, 2005.

REBOUÇAS, M.V.; BARROS NETO, B. Near infrared spectroscopic prediction of physical properties of aromatic-rich hydrocarbon mixtures. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, v. 9, p. 755-759, 2001.

REBOUÇAS, M. V.; BRANDÃO, D. S.; TRINDADE, A.; PIMENTEL, M. F.; TEIXEIRA, L. S. G. Chemical composition determination of complex organic-aqueous mixtures of alcohols, acetone, acetonitrile, hydrocarbons and water by near-infrared spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 55, p. 172-182, 2011a.

REBOUÇAS, M. V.; SANTOS, J. B.; PIMENTEL, M. F.; TEIXEIRA, L. S. G. A novel approach for development of a multivariate calibration model using a Doehlert experimental design: Application for prediction of key gasoline properties by Near-infrared Spectroscopy. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 107, p. 185-193, 2011b.

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

SHELL. **Análise e controle de uso de lubrificante**. Curso de Lubrificação industrial. 1982.

SIKORA, Z. AND SALACKI, W Use of near-infrared (NIR) spectroscopy to predict several physical and operating properties of oil fractions and diesel fuels. **Petroleum and Coal**, v. 38, p. 65-68, 1996.

SILVA, E.L.; WYPYCH, F; RAMOS, L.P. Caracterização do efeito cumulativo das etapas de branqueamento (O-Q-OP-ZQ-PO) sobre a composição centesimal e estrutura fina de polpas Kraft. In: Congreso Iberoamericano de Investigación em Celulosa y Papel, 2000.

THOMAS, E. V. A primer on multivariate calibration. **Analytical Chemistry**, v. 66, 1994.

WETZEL, D.L. Near infrared reflectance analysis - sleeper among spectroscopic techniques. **Analytical Chemistry**. 1983.

WOLD, S., KETTANEH-WOLD, N. Skagerberg, B.; Chemometrics and Intelligent **Laboratory Systems**, v. 7, p. 53-65, 1989.

ZIRBES, R; ZÜRN, H. H.; ROLIM, J. G. Metodologias para avaliação e diagnóstico do estado de isolamentos de papel impregnado com óleo mineral. **Revista Controle & Automação**, v. 16 nº3, 2005.

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A

### 1. Artigos completos publicados em periódicos:

SANTOS, E. O.; SILVA, A. M. S.; FRAGOSO, W. D.; PASQUINI, C.; PIMENTEL, M. F. Determination of degree of polymerization of insulating paper using near infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Vibrational Spectroscopy** (Print), v. 52, p. 154-157, 2010.

### 2. Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

MATTA, C. E.; PAIVA, H. M. ; GALVAO, R. K. H. ; PIMENTEL, M. F.; SANTOS, E. O. ; FRAGOSO, W. D. Uma abordagem de classificação com aprendizado ativo para avaliação de amostras de papel isolante empregando espectroscopia no infravermelho próximo. In: IX Congresso Brasileiro de Redes Neurais/ Inteligência Computacional (IX CBRN), 2009, Ouro Preto. **Anais** do IX CBRN, 2009. v. Em CD.

SANTOS, E. O.; SILVA, A. M. S.; FRAGOSO, W. D.; PASQUINI, C.; PIMENTEL, M. F. AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE PRÉ-PROCESSAMENTO PARA PREDIÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO EM PAPEL ISOLANTE EMPREGANDO A ESPECTROSCOPIA NIR E MODELAGEM EMPÍRICA MULTIVARIADA. In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2008, Recife. **Anais** do XVII COBEQ, 2008. v. Em CD. p. 1-8.

### 3. Resumos publicados em anais de congressos

SANTOS, E. O.; SILVA, A. M. S.; FRAGOSO, W. D.; PIMENTEL, M. F.; PASQUINI, C. ESPECTROSCOPIA NIR NA DETERMINAÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO EM PAPEL ISOLANTE. In: 14 Encontro Nacional de Química Analítica,, 2007, João Pessoa. **Livro de Resumos** do 14 ENQA, 2007. p. QM054-QM054.

## **ANEXOS**

## ANEXO A

Tabela C.1 - Valores numéricos do produto  $[\eta] \times c$ , como função de  $\eta_s$ , de acordo com a fórmula de Martin (k = 0,14)

$[\eta] \times c$										
$\eta_s$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,0		0,010	0,020	0,030	0,039	0,049	0,059	0,068	0,078	0,087
0,1	0,097	0,106	0,116	0,125	0,134	0,143	0,152	0,161	0,170	0,179
0,2	0,188	0,197	0,206	0,215	0,223	0,230	0,241	0,249	0,258	0,266
0,3	0,275	0,283	0,291	0,300	0,308	0,316	0,324	0,332	0,340	0,349
0,4	0,357	0,365	0,372	0,380	0,388	0,396	0,404	0,412	0,419	0,427
0,5	0,435	0,442	0,450	0,457	0,465	0,472	0,480	0,487	0,495	0,502
0,6	0,509	0,516	0,524	0,531	0,538	0,545	0,552	0,559	0,566	0,574
0,7	0,581	0,588	0,594	0,601	0,608	0,615	0,622	0,629	0,636	0,642
0,8	0,649	0,656	0,662	0,669	0,676	0,682	0,689	0,695	0,702	0,707
0,9	0,715	0,721	0,728	0,734	0,740	0,747	0,753	0,759	0,766	0,772
1,0	0,788									

$\eta_s$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
1	0,78	0,84	0,90	0,96	1,01	1,06	1,12	1,17	1,22	1,26
2	1,31	1,36	1,40	1,44	1,49	1,53	1,57	1,61	1,65	1,68
3	1,72	1,76	1,79	1,83	1,86	1,90	1,93	1,96	2,00	2,03
4	2,06	2,09	2,12	2,15	2,18	2,21	2,24	2,26	2,29	2,32
5	2,35	2,37	2,40	2,43	2,45	2,48	2,50	1,53	2,55	2,57
6	2,60	2,62	2,64	2,67	2,69	2,71	2,73	2,76	2,78	2,80
7	2,82	2,84	2,86	2,88	2,90	2,92	2,94	2,96	2,98	3,00
8	3,02	3,04	3,06	3,08	3,10	3,11	3,13	3,15	3,17	3,19
9	3,20	3,22	3,24	3,26	3,27	3,29	3,31	3,32	3,34	3,36
10	3,37									

NOTA - Se as prescrições da seção 9 desta Norma forem obedecidas,  $\eta_s$  deve permanecer abaixo de 1. Os valores de  $[\eta] \times c$ , quando  $\eta_s > 1$ , são dados somente para informação