

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Avaliação da Degradação do Sistema Isolante Óleo-Papel
usando Análise de Imagens e Técnicas Espectroscópicas
combinadas com Métodos de Calibração Multivariada e
Resolução de Curvas**

MARIANA DA SILVA GODINHO

Orientador: Dr. Anselmo Elcana de Oliveira

Co-orientador: Dr. Marcelo Martins de Sena

TESE DE DOUTORADO

Goiânia-2014

MARIANA DA SILVA GODINHO

**Avaliação da Degradação do Sistema Isolante Óleo-Papel usando Análise de
Imagens e Técnicas Espectroscópicas combinadas com Métodos de
Calibração Multivariada e Resolução de Curvas**

**Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal de Goiás, como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Doutor em Química.**

Orientador: Dr. Anselmo Elcana de Oliveira

Co-orientador: Dr. Marcelo Martins de Sena

**Goiânia-GO
2014**

Ficha catalográfica elaborada
automaticamente com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Godinho, Mariana da Silva
Avaliação da Degradação do Sistema Isolante Óleo-Papel usando
Análise de Imagens e Técnicas Espectroscópicas combinadas com
Métodos de Calibração Multivariada e Resolução de Curvas [manuscrito]
/ Mariana da Silva Godinho. - 2014.
xxxi, 240 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira; co-orientador Dr.
Marcelo Martins de Sena.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de
Química (IQ) , Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2014.
Bibliografia. Apêndice.
Inclui abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, algoritmos, lista de
figuras, lista de tabelas.

1. Óleo Isolante. 2. PARAFAC. 3. MCR-ALS. 4. VIP. 5. Fusão de
Dados. I. Oliveira, Dr. Anselmo Elcana de, orient. II. Sena, Dr. Marcelo
Martins de, co-orient. III. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora de Tese de Doutorado em Química, apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pela discente Mariana da Silva Godinho, em 27/06/14.

Comissão Julgadora:



Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira- UFG



Prof. Dra. Márcia Miguel Castro Ferreira- UNICAMP



Prof. Dra. Cacilda de Jesus Ribeiro- UFG

Prof. Dr. Pedro Henrique Ferri- UFG

Prof. Dr. Luciano Moraes Lião- UFG

Ao meu pai Oride (*in memoriam*)

Ao meu esposo Alex pelo
carinho e pelo apoio

A incerteza foi sempre o chão familiar da escolha.

Zygmunt Bauman

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira pela orientação, apoio, amizade, compreensão e por todas as oportunidades de formação concedida ao longo dos últimos 11 anos.
- Ao Prof. Dr. Marcelo M. de Sena pela co-orientação, apoio e amizade.
- Ao Prof. Dr. Romã Tauler pela colaboração de fundamental importância para este trabalho e também pela calorosa recepção em seu grupo de pesquisa.
- Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pela estrutura física, pelo apoio e pela oportunidade de aprendizado.
- À CELG Distribuição S.A. (CELG D) pelo fornecimento das amostras de óleo isolante degradadas.
- Ao Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC) de Barcelona pela recepção e por toda estrutura física que possibilitou a realização de parte deste trabalho.
- Ao Laboratório de Espectroscopia UV-Vis do Departamento de Química (ICEx) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pela obtenção das superfícies de Fluorescência.
- Ao Leandro, técnico do Laboratório de Espectroscopia UV-Vis da UFMG, pelo auxílio durante as medidas espectrofluorimétricas.
- À Rede Transformadores pelo fornecimento do papel tipo Kraft.
- Ao Prof. Dr. Luciano Morais Lião pela colaboração tanto na obtenção quanto no tratamento dos espectros de RMN.
- Ao Francisco Fernandes Gambarra Neto pela colaboração na obtenção dos espectros de RMN.
- Ao Marcos Blanco, Químico do laboratório de análises de óleos da CELG D, pelas discussões e sugestões de grande importância para a realização deste trabalho.
- Ao Estevão, técnico do laboratório de análises de óleos da CELG D, pela ajuda no armazenamento das amostras doadas.
- Ao meu amado esposo Alex Acosta por todo o carinho, apoio, compreensão ao longo destes últimos 4 anos.
- Aos meus queridos pais Oride e Edna pelo apoio e incentivo ao longo de minha vida.
- Aos meus sogros Aluísio e Iraides pela amizade e por todo apoio emocional.

-
- À minha irmã Patrícia Godinho e à minha cunhada e Andrea Acosta pela amizade.
 - À grande amiga Cristina Bernardes pela amizade, pelas valiosas discussões, pelos ensinamentos, pelo acolhimento em sua casa e pelas excelentes sugestões.
 - Aos amigos e colegas de trabalho Deângelis Damasceno e Maykon Lemes pela amizade, apoio e por todas as discussões que foram de grande importância para a minha formação.
 - À Elis Pauli, pela amizade e convivência no IDAEA-CSIC, tornando minhas tardes mais animadas, além das valiosas discussões.
 - À Marta Alier e Miréia Farrés pela convivência no IDAEA-CSIC e por toda ajuda prestada.
 - Aos queridos amigos Anderson e Milena pela amizade e pela companhia nas noites de sábado.
 - À querida amiga Pollyana Godoy pela amizade e pelo carinho.
 - A todos os colegas do Laboratório de Química Teórica e Computacional (LQTC) pela convivência.
 - Ao CNPQ pela bolsa concedida no Brasil e pelo Programa Ciências sem Fronteiras pela bolsa concedida no exterior.

Curriculum Vitae

Mariana da Silva Godinho

Formação acadêmica

- 2010-2014** Doutorado em Química.
Universidade Federal de Goiás, UFG, Goiânia, Brasil,
com período sanduíche no Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios
del Agua (IDAEA-CSIC).
Título: Avaliação da Degradação do Sistema Isolante Óleo-Papel usando
Análise de Imagens e Técnicas Espectroscópicas combinadas com Métodos
de Calibração Multivariada e Resolução de Curvas
Orientador: Dr. Anselmo Elcana de Oliveira
Co-orientador: Dr. Marcelo M. de Sena
- 2007 - 2009** Mestrado em Ciências Moleculares.
Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.
Título: Determinação da Tensão Interfacial de Óleos Isolantes Usando
Análise de Imagens e Espectroscopia no Infravermelho Próximo.
Orientador: Dr. Marcelo M. de Sena.
- 2002 - 2006** Graduação em Ciências - Habilitação em Química.
Universidade Estadual de Goiás, UEG, Anápolis, Brasil.
- 2002 - 2005** Graduação em Curso Superior de Tecnologia em Química Industrial.
Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás, CEFETGO, Brasil.

ARTIGOS PUBLICADOS

1. **Godinho, M. S.**, Blanco, M. R., Neto, F. G. S., Lião, L. M, Sena, M. M, Oliveira, A. E. Tauler, R. Evaluation of transformer insulating oil quality using NIR, fluorescence and NMR spectroscopic data fusion. *Talanta*.
2. Flores, I.S., **Godinho, M. S.**, de Oliveira, A.E., Alcantara, G.B., Monteiro, M.R., Menezes, S.M.C., Lião, L.M. Discrimination of biodiesel blends with ¹H NMR spectroscopy and principal component analyses. *Fuel*, v.99, p.40 - 44, 2012.
3. Damasceno, D., **Godinho, M. S.**, SOARES, M. H. F. B., OLIVEIRA, A. E. A formação dos docentes de química: uma perspectiva multivariada aplicada à rede pública de ensino médio de Goiás. *Química Nova*, v.34, p.1666 - 1671, 2011.
4. **Godinho, M. S.**, Oliveira, A. E., Sena, M. M. Development and validation of a multivariate calibration method for determining interfacial tension of transformers insulating oils by near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v.19, p.243 - 251, 2011.
5. Silva, T. C. O., **Godinho, M. S.**, Oliveira, A. E. Identification of Pale Lager Beers via Image Analysis. *Latin American Applied Research*, v.41, p.141 - 145, 2011.

6. **Godinho, M. S.**, Oliveira, A. E., Sena. M. M., Determination of interfacial tension of insulating oils by using image analysis and multi-way calibration. *Microchemical Journal*, v.96, p.42 - 45, 2010.

7. Damasceno, D., **Godinho, M. S.**, Soares, M. H. F. B., Oliveira, A. E. O perfil da carreira dos docentes de química da rede de ensino pública do estado de goiás. *Educación Química*, v.21, p.246 - 253, 2010.

8. **Godinho, M. S.**, Pereira, R. O., Keyse, Schimidt, Fernando, Oliveira, S. B., Oliveira, A. E., Classificação de Refrigerantes Através de Análise de Imagens e Análise de Componentes Principais (PCA). *Química Nova*, v.31, p.1485 - 1489, 2008.

TRABALHOS EM CONGRESSO

1. **Godinho, M. S.**, Souza Neto, F., Lião, L. M., Sena, M. M., Tauler, R., Oliveira, A. E. Estudo da Degradação de Óleos Minerais Isolantes usando MCR-ALS e Fusão de Dados Espectroscópicos 17º Encontro Nacional de Química Analítica, 2013, Belo Horizonte.

2. **Godinho, M. S.**, Sena. M. M., Tauler, R., Oliveira, A. E. Fusão de Dados e Calibração Multivariada Aplicados na Determinação do tempo de Degradação de Óleos Minerais Isolantes. 17º Encontro Nacional de Química Analítica, 2013, Belo Horizonte.

3. **Godinho, M. S.**, Gambarra Neto, F. F., Lião, L. M., Sena. M. M., Oliveira, A. E., Tauler, R. PLS Determination of Physicochemical Parameters in Insulating Oil Using NIR, Fluorescence and NMR Spectroscopic Fused. VIII Colloquium Chemiometricum Mediterraneum, 2013, Bevagna.

4. **Godinho, M. S.**, Oliveira, A. E., Sena. M. M., Tauler, R. Reduction, Evaluation and Monitoring of Chemical Waste in Power Transformers Insulation Systems by Multivariate Image Analysis and Chemometrics. 14th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment, 2013, Barcelona.

5. **Godinho, M. S.**, de Oliveira, A. E. Avaliação da degradação de óleo mineral isolante usando análise de imagens digitais In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia.

6. Saba, E. D., **Godinho, M. S.**, Damasceno, D., de Oliveira, A. E. Avaliação da qualidade de águas subterrâneas de cemitérios no entorno de Brasília usando análise de redundância. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia.

7. **Godinho, M. S.**, Oliveira, A. E. Determinação do Sistema de Cor para MIA de Óleo Mineral. 3º Workshop de Quimiometria, 2012, Arembepé.

8. **Godinho, M. S.**, Sena. M. M., Oliveira, A. E. Avaliação da degradação de óleos minerais isolantes usando espectroscopia no infravermelho e i-PLS. 34ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis.

9. **Godinho, M. S.**, Dias, E. B. S., Sena. M. M., Lião, L. M., Oliveira, A. E. Avaliação da

Tensão Interfacial de Óleos Isolantes usando RMN de ^1H e Calibração Multivariada. II Workshop de Quimiometria, 2011, Arembepe.

10. **Godinho, M. S.**, Lemes, M. A., Rabelo, D., Oliveira, A. E. Determinação do Diâmetro Médio do cristalito de Nanopartículas de Fe_2O_3 usando DRX e Seleção de Variáveis. 16º Encontro Nacional de Química Analítica, 2011, Campos do Jordão.

11. Lemes, M. A., **Godinho, M. S.**, Souza Neto, F., Rabelo, D., Araujo, O. A., Oliveira, A. E. Previsão do tempo de estabilidade de nanopartículas em óleo isolante usando análise de imagens e calibração multivariada. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis.

12. **Godinho, M. S.**, Dias, E. B. S., Sena, M. M., Lião, L. M., Oliveira, A. E. Seleção de variáveis aplicada na determinação da tensão interfacial de óleos isolantes usando RMN de ^1H . 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis.

13. Flores, I. S., **Godinho, M. S.**, Oliveira, A. E., Alcantara, G. B., Lião, L. M. Avaliação de misturas de biodieses metílicos através da Análise de Componentes Principais dos dados de RMN de ^1H . 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia.

14. Flores, I. S., **Godinho, M. S.**, Oliveira, A. E., Lião, L. M., Monteiro, M. R., Menezes, S. M. C. Quantificação de misturas de biodiesel de mamona por RMN de ^1H e PLS. XI Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, 2010.

15. **Godinho, M. S.**, Lemes, M. A., Oliveira, A. E., Sena, M. M. Previsão da Tensão Interfacial de Óleos isolantes usando Análise de Imagens e Métodos de Calibração Multidimensional. 15º Encontro Nacional de Química Analítica e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 2009, Salvador.

16. **Godinho, M. S.**, Oliveira, A. E., Sena, M. M. Previsão da tensão interfacial de óleos isolantes usando espectroscopia no infravermelho próximo e calibração multivariada. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza.

17. **Godinho, M. S.**, Damasceno, D., Sena, M. M., Oliveira, A. E. Avaliação da degradação de papel tipo Kraft através do tratamento quimiométrico de imagens digitalizadas. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia.

18. Damasceno, D., **Godinho, M. S.**, SOARES, M. H. F. B., OLIVEIRA, A. E. Comparação do Perfil Profissional dos Professores de Química do Estado de Goiás com os Resultados do Vestibular usando PCA. XIV Encontro Nacional de Ensino de Química, 2008.

19. Damasceno, D., **Godinho, M. S.**, Gonçalves, M. I., Mesquita, N. A. S., Soares, M. H. F. B. Aplicação de Inseticida Natural em Aulas Experimentais no Ensino de Química. XIV Encontro Nacional de Ensino de Química, 2008.

20. Damasceno, D., **Godinho, M. S.**, Soares, M. H. F. B., Oliveira, A. E. Perfil dos professores de Química do Ensino Médio do estado de Goiás utilizando Análise de Componentes Principais. 31ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

21. **Godinho, M. S.**, Oliveira, A. E., Sá de, A. L. C. R. Avaliação da degradação de papel tipo Kraft através de análise de imagens. 30ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

22. Damasceno, D., **Godinho, M. S.**, Soares, M. H. F. B., Oliveira, A. E. Uso da Análise de Componentes Principais para estudar a evolução do quadro de professores de Química no Ensino Médio de Goiás entre os anos de 2003 e 2007. XV Encontro Centro-Oeste de debates de Ensino de Química, 2007, Dourados.

23. **Godinho, M. S.**, Silva, T. C. O., Oliveira, A. E. Classificação de cerveja por análise de imagens e PCA. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia.

24. **Godinho, M. S.** Análise de Componentes Principais no estudo de dados estatísticos em Ensino de Química. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.

25. **Godinho, M. S.**, Oliveira, A. E. Aplicação de Métodos de Reconhecimento de Padrões na Diferenciação entre Soja Transgênica e Convencional In: XII ENEQ, III ECOQ, XIII ECODEQ, V Semana do Químico (UFG, UEG, UnB, CEFET-GO), 2004, Goiânia.

APRESENTAÇÃO ORAL EM CONGRESSOS

1. **Godinho, M. S.**, Estudo da Degradação de Óleos Minerais Isolantes usando MCR-ALS e Fusão de Dados Espectroscópicos, 2013.

2. **Godinho, M. S.**, Dias, E. B. S., Sena, M. M., Lião, L. M., Oliveira, A. E. Avaliação da Tensão Interfacial de Óleos Isolantes usando RMN de ^1H e Calibração Multivariada, 2011.

3. **Godinho, M. S.**, Classificação de cervejas por análise de imagens e PCA, 2007.

PARTICIPAÇÃO EM BANCA DE TRABALHOS DE CONCLUSÃO DE CURSO

1. **Godinho, M. S.**, Souza, A. R. M. Participação em banca de Carolina Diomara. Estudo de Caso Sobre a Implantação do APPCC em uma Empresa Francesa no Intuito da Aquisição da Norma IFS, 2008. Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Goiás.

RESUMO

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO SISTEMA ISOLANTE ÓLEO-PAPEL USANDO ANÁLISE DE IMAGENS E TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS COMBINADAS COM MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA E RESOLUÇÃO DE CURVAS

Autora: Mariana da Silva Godinho

Orientador: Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Martins de Sena

A vida útil de um transformador de potência é determinada pelo estado de degradação de seu sistema isolante. Esse sistema é constituído pelo papel tipo Kraft imerso em óleo mineral isolante (OMI). Para evitar que um transformador chegue ao seu fim de vida de forma abrupta é necessário que seja realizado o monitoramento do seu estado de oxidação. Esse monitoramento é feito através de ensaios físico-químicos e cromatográficos. O parâmetro físico-químico de maior importância é a tensão interfacial (TI), pois é uma medida que avalia indiretamente o estado de oxidação do papel. O objetivo deste trabalho foi propor metodologias analíticas para avaliar o processo de degradação do sistema isolante tanto em amostras degradadas naturalmente quanto em amostras degradadas aceleradamente, usando Análise de Imagens e técnicas espectroscópicas aliadas a métodos de Calibração Multivariada (Mínimos Quadrados Parciais - PLS), Resolução de Curva Multivariada e Fusão de Dados. Foram obtidos espectros de Fluorescência Molecular (FM), Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN de ^1H), Infravermelho na região do próximo (FT-NIR) e imagens RGB de um conjunto de 268 amostras de OMI fornecidas pela CELG Distribuição S.A. (CELG D). Posteriormente, foram obtidos espectros de UV-Vis, FM e imagens RGB de um conjunto de 24 amostras degradadas aceleradamente. Modelos PLS foram construídos para prever os parâmetros TI e cor para o conjunto de amostras fornecidas pela CELG D. Para as amostras degradadas aceleradamente modelos PLS foram obtidos para previsão do tempo de degradação. Modelos PARAFAC e MCR-ALS foram construídos com objetivo de avaliar o processo de oxidação do sistema isolante e identificar os espectros puros de possíveis compostos formados durante esse processo. Além disso, Fusão de Dados de baixo nível aliada à seleção de variáveis usando as Variáveis de Importância na Projeção (VIPs) foram utilizadas neste trabalho para a obtenção de modelos PLS. O melhor modelo PLS para o conjunto de amostras fornecidas pela CELG D foi obtido para os dados espectroscópicos fundidos usando seleção de variáveis por VIPS. Esse modelo forneceu um erro médio quadrático de previsão (RMSEP) de 2,9 mN/m para previsão da TI e 0,3 para o parâmetro cor (unidade adimensional). Os modelos PARAFAC e MCR-ALS permitiram avaliar o processo de degradação do sistema isolante. As metodologias propostas são rápidas e não destrutivas, mostrando grandes vantagens sobre os métodos tradicionais, os quais demandam muito tempo, além de gerar uma grande quantidade de resíduos. Este trabalho abre perspectivas para um monitoramento direto (*on-line*) para avaliar a degradação do sistema isolante, além de ter permitido um estudo mais aprofundado a respeito dos compostos formados durante o processo de degradação.

PALAVRAS CHAVE: Óleo Isolante, PARAFAC, MCR-ALS, VIP, Fusão de Dados

ABSTRACT

EVALUATION OF THE DEGRADATION OF OIL-PAPER INSULATING SYSTEM USING IMAGE ANALYSIS AND SPECTROSCOPIC TECHNIQUES COMBINED WITH MULTIVARIATE CALIBRATION AND CURVE RESOLUTION

Author: Mariana da Silva Godinho

Adviser: Prof. Dr. Anselmo Elcana de Oliveira

Co-Adviser: Prof. Dr. Marcelo Martins de Sena

The lifetime of a power transformer is determined by the state of degradation of its insulation system. This system consists of Kraft paper immersed in insulating oil (IMO). In order to prevent an abrupt crash transformer its oxidation state should be monitored. This monitoring is performed using physico-chemical and chromatographic assays. The physico-chemical parameter of greatest importance is the interfacial tension (IT), which is a measure for assessing indirectly the oxidation state of the Kraft paper. The objective of this thesis to propose analytical methodologies to evaluate the oxidation process of the insulation system, both in naturally and accelerated degraded oil samples, using Image Analysis and spectroscopic techniques combined with methods of Multivariate Calibration (Partial Least Squares - PLS), Resolution Multivariate Curve and Data Fusion. Spectra of Molecular Fluorescence (MF), Nuclear Magnetic Resonance of ^1H (^1H NMR), Fourier Transform Near Infrared (FT-NIR) and RGB images were obtained for a set of 268 oil samples provided by CELG Distribuição S.A. (CELG D). Subsequently, spectra in the Ultraviolet-Visible (UV-Vis) region, FM and RGB images were obtained for a set of 24 oil samples subjected to an accelerated degradation. PLS models were obtained in order to predict the IT and color parameters for the set of samples provided by CELG D. For the set of degraded samples PLS models were obtained for prediction of degradation time. PARAFAC and MCR-ALS models were obtained to evaluate the oxidation process of the insulating system and too identify the pure spectra of possible compounds formed during this process. Furthermore, low level data fusion combined with variable selection using the Variables Importance in the Projection (VIPs) was used in this study to obtain PLS models. The best PLS model for the set of samples provided by CELG D was obtained for the fused spectroscopic data using variable selection by VIPS. This model provided a mean square error of prediction (RMSEP) of 2.9 mN/m for IT and 0.3 for the color parameter (dimensionless units). PARAFAC and MCR-ALS models allowed to assess the process of system degradation. The proposed methodologies are fast and non-destructive, showing great advantages over traditional methods, which take a long time, and generate a lot of waste. This work opens perspectives for an online monitoring to assess the degradation of the insulating system besides having permitted a more detailed study on the compounds formed during the degradation process.

KEYWORDS: Insulating Oil, PARAFAC, MCR-ALS, VIP, Data Fusion

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1. TRANSFORMADORES	4
1.1. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO TRANSFORMADOR	4
1.2. ENVELHECIMENTO DO TRANSFORMADOR	5
1.3. PAPEL TIPO KRAFT.....	6
1.4. CELULOSE, HEMICELULOSE E LIGNINAS.....	7
1.5. DEGRADAÇÃO DA CELULOSE	9
1.6. DEGRADAÇÃO DA CELULOSE POR OXIDAÇÃO	10
1.6.1. Degradação da Celulose por Hidrólise	11
1.6.2. Degradação da Celulose por Pirólise.....	12
1.7. MECANISMOS DE FORMAÇÃO DOS COMPOSTOS FURÂNICOS	12
1.8. OMI.....	18
1.8.1. Mecanismo de Degradação do OMI.....	20
1.9. ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS	21
1.9.1. Teor de Água	21
1.9.2. Rigidez Dielétrica	22
1.9.3. Fator de Potência	22
1.9.4. Índice de Neutralização	23
1.9.5. Tensão Interfacial	23
1.9.6. Ensaio de Cor	24
1.10. OBJETIVOS.....	25
2. METODOLOGIA QUIMIOMÉTRICA	27
2.1. TIPOS DE DADOS	27
2.2. PRÉ-PROCESSAMENTO DOS DADOS ESPECTRAIS	28
2.2.1. Centrar os Dados na Média	29
2.2.2. Derivadas	29
2.2.3. Correção de Espalhamento Multiplicativo (MSC).....	30
2.2.4. Alisamento Savitzky-Golay.....	31
2.2.5. Transformação Padrão Normal de Variação	31
2.2.6. Icoshift.....	31

2.2.7. Transformada Wavelet	33
2.3. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS.....	34
2.4. CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA.....	36
2.4.1. PLS	36
2.4.2. Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais	39
2.4.3. Seleção de Variáveis por VIP	39
2.4.4. Mínimos Quadrados Parciais Desdobrados	40
2.4.5. Mínimos Quadrados Parciais Multilinear (N-PLS).....	41
2.5. AVALIAÇÃO DOS MODELOS.....	43
2.6. MÉTODOS DE RESOLUÇÃO DE CURVAS	44
2.6.1. Resolução de Curvas Multivariada usando Mínimos Quadrados Alternados (MCR-ALS)	44
2.6.2. Processo de Resolução Iterativa com ALS.....	46
2.6.3. Matrizes Aumentadas	47
2.6.4. Ambiguidade de Rotação.....	48
2.6.5. Não Negatividade	49
2.6.6. Unimodalidade	50
2.6.7. Sistema Fechado (closure).....	51
2.6.8. Seletividade	52
2.7. PARAFAC	52
2.8. EXPERIMENTAL	55
2.8.1. Ensaio da Tensão Interfacial e Cor.....	56
2.8.2. Degradação Térmica Acelerada das Amostras de OMI	56
2.8.3. Degradação das Amostras de Papel tipo Kraft	57
2.8.4. Padrões dos Compostos Furânicos	58
2.9. TRATAMENTO DOS DADOS.....	58
3. ANÁLISE DE IMAGENS.....	60
3.1. COR.....	60
3.2. ESPAÇOS DE COR.....	61
3.2.1. Espaço de Cor RGB.....	61
3.2.2. Espaço de Cor HSI	62
3.2.3. Espaço de Cor CIELab	64

3.3. COMPRESSÃO DE IMAGENS.....	65
3.4. FORMATOS DE IMAGENS.....	66
3.4.1. Formato DIB ou BMP.....	66
3.4.2. Formato JPG.....	66
3.4.3. Formato PNG.....	67
3.4.4. Formato TIFF.....	67
3.5. FILTRAGEM DIGITAL.....	67
3.5.1. Filtragem no Domínio Espacial.....	68
3.5.2. Filtragem no Domínio da Frequência.....	68
3.6. TIPOS DE FILTROS.....	69
3.6.1. Filtros Passa-Baixo.....	70
3.6.2. Filtros Passa-Alto.....	70
3.7. EXPERIMENTAL.....	72
3.7.1. Obtenções das Imagens dos Óleos.....	72
3.7.2. Obtenções das Imagens das Amostras Degradadas Aceleradamente.....	73
3.8. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
3.8.1. Amostras fornecidas pela CELG D.....	75
3.8.1.1. Modelos PCA e PLS para o Espaço RGB.....	75
3.8.1.2. Modelos PCA e PLS para as Imagens na Escala de Cinza.....	82
3.8.1.3. Modelos PCA e PLS para as Imagens no Espaço de Cor HSI.....	85
3.8.1.4. Modelos PLS e PCA para as Imagens no Espaço CIELab.....	88
3.8.2. Amostras Degradadas Aceleradamente.....	93
3.8.2.1. Modelos para as Amostras Degradadas Aceleradamente no Espaço RGB.....	94
3.8.2.2. Modelos para as Amostras Degradadas Aceleradamente no Espaço HSI.....	97
3.8.2.3. Modelos MCR-ALS para as Amostras Degradadas Aceleradamente.....	100
3.9. CONCLUSÕES.....	103
4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO E RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	105
4.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV).....	105
4.1.1. Fundamentos da Espectroscopia no Infravermelho Próximo.....	106
4.1.2. Características da Espectroscopia no NIR.....	109
4.2. ESPECTROSCOPIA DE RMN.....	111

4.2.1. Spin e Campo Magnético	111
4.3. EXPERIMENTAL	113
4.3.1. Obtenção dos espectros de FT-NIR.....	113
4.3.2. Obtenção dos Espectros de RMN de ¹ H.....	113
4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	114
4.4.1. Modelos PLS para os Espectros de NIR.....	114
4.4.2. Modelos PLS para os Espectros de RMN de ¹ H	118
4.4.3. Modelos MCR-ALS para os Espectros de RMN de ¹ H.....	124
4.5. CONCLUSÕES.....	127
5. FLUORESCÊNCIA MOLECULAR.....	129
5.1. O FENÔMENO DA FLUORESCÊNCIA MOLECULAR	129
5.2. FATORES QUE AFETAM A FLUORESCÊNCIA	130
5.2.1. Efeito do Tipo de Estrutura	130
5.2.2. Efeito do Solvente	131
5.2.3. Efeito da Temperatura	132
5.2.4. Rendimento Quântico	132
5.3. DETERMINAÇÕES QUANTITATIVAS	132
5.4. MATRIZES DE FLUORESCÊNCIA DE EXCITAÇÃO-EMIÇÃO.....	133
5.5. EXPERIMENTAL	135
5.5.1. Aquisição das Superfícies de Fluorescência.....	135
5.6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	136
5.6.1. Modelos PLS para as Amostras de OMI Fornecidas pela CELG D.....	136
5.6.2. Modelos N-PLS as Amostras de OMI Fornecidas pela CELG D	145
5.6.3. Modelos Unfold-PLS as Amostras de OMI Fornecidas pela CELG D.....	147
5.6.4. Modelos PARAFAC para as Amostras Fornecidas pela CELG D.....	150
5.6.5. Modelos MCR-ALS para as Amostras de OMI Fornecidas pela CELG D.....	152
5.6.5.1. Modelos MCR obtidos no $\lambda_{excitação}$ de 550 nm.....	152
5.6.5.2. Aplicação da restrição de seletividade no modelo obtido no $\lambda_{excitação}$ de 550 nm	154
5.6.5.3. Espectros de Emissão Fundidos (350+550 nm).....	157
5.6.6. Amostras Degradadas Aceleradamente	160
5.6.7. Modelos PLS para as Amostras Degradadas Aceleradamente	160
5.6.8. Modelos MCR-ALS para as Amostras Degradadas Aceleradamente	164

5.6.8.1. Comprimento de Onda de Excitação de 550 nm	165
5.6.8.2. Comprimentos de Onda de Excitação Fundidos (350+550 nm).....	168
5.6.8.3. Modelo MCR-ALS com Matrizes Aumentadas.	171
5.6.9. Modelos PARAFAC para as Amostras Degradadas Aceleradamente	173
5.7. CONCLUSÕES.....	178
6. ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	180
6.1. ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL.....	180
6.2. TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS	181
6.2.1. Transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$	181
6.2.2. Transições $n \rightarrow \sigma^*$	181
6.2.3. Transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$	181
6.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	182
6.4. EXPERIMENTAL	183
6.4.1. Obtenção dos Espectros de UV-Visível	183
6.4.2. Obtenção das Micrografias do Papel tipo Kraft por MEV	183
6.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	184
6.5.1. Modelos PLS para os espectros de UV	184
6.5.2. Modelos MCR-ALS para os Espectros de UV-Vis.....	188
6.5.2.1. Espectros obtidos usando a acetona como branco.....	188
6.5.2.2. Espectros obtidos usando Óleo Isolante não Degradado como Branco	192
6.5.3. Micrografias do Papel tipo Kraft Degradado	193
6.5.3.1. Amostras Degradadas Aceleradamente	193
6.5.3.2. Amostras de Papel tipo Kraft Fornecidas pela CELG D	196
6.6. CONCLUSÕES.....	199
7. FUSÃO DE DADOS	201
7.1. FUSÃO DE BAIXO NÍVEL.....	201
7.2. FUSÕES DE NÍVEL MÉDIO E ALTO	202
7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	203
7.3.1. Amostras Fornecidas pela CELG D	203
7.3.2. Modelo PLS-VIPs para Dados Fundidos	203
7.3.3. Modelo PLSDA-VIPs para Dados Fundidos.....	207

7.3.4.	Modelos MCR-ALS para os Dados Fundidos	210
7.3.5.	Amostras Degradadas Aceleradamente	212
7.4.	CONCLUSÕES.....	216
8.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	217
9.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	219
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	220
	APÊNDICE	237

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Transformador de potência: parte externa (A); parte interna (B) [9,10].....	4
Figura 2. Representação esquemática de um transformador monofásico [12].....	5
Figura 3. Isolante sólido de um transformador elétrico em boas condições (A); Isolante sólido degradado (B) [16,17].....	6
Figura 4. Estrutura da molécula de celulose (A); Hemicelulose (B) [24].	8
Figura 5. Estrutura de algumas unidades monoméricas de açúcares que compõem a molécula de hemicelulose [27].....	8
Figura 6. Estrutura molecular da lignina [24].	9
Figura 7. Estruturas dos principais compostos furânicos formados através da degradação do papel.	10
Figura 8. Unidades monoméricas das hemiceluloses e os compostos furânicos formados durante o processo de degradação do isolante sólido [38].	13
Figura 9. Mecanismo de formação do HMF a partir da desidratação da glicose [44].	14
Figura 10. Mecanismo de formação do 2-furaldeído a partir da desidratação da xilose via enolização (A); e da desidratação direta da xilose (B) [47].	15
Figura 11. Mecanismo de formação do 2-furaldeído a partir da desidratação da xilose com formação de intermediário cíclico [47].	16
Figura 12. Possível via de formação do MF a partir da L-ramnose através de reações de desidratação.	16
Figura 13. Compostos formados a partir do 2-furaldeído [49].....	17
Figura 14. Mecanismo de formação do ácido levulínico e do ácido fórmico a partir da hidrogenação do HMF [50].	18
Figura 15. Estruturas dos diferentes tipos de hidrocarbonetos encontrados no OMI [53].	19
Figura 16. Etapas do processo de oxidação do OMI.	21
Figura 17. Representação dos dados de ordem zero, primeira e segunda ordem.	28
Figura 18. Representação das duas primeiras PCs em um sistema tridimensional.	35
Figura 19. Representação da decomposição da matriz de dados X em escores e pesos.	35
Figura 20. Decomposição das matrizes X e Y no modelo PLS.....	38
Figura 21. Representação da decomposição de um tensor X desdobrado em uma matriz.....	41

Figura 22. Representação geométrica da decomposição de um arranjo tridimensional para o modelo N-PLS.	41
Figura 23. Representação esquemática da decomposição da matriz Y para o modelo N-PLS.	42
Figura 24. Representação geométrica da decomposição da matriz D (dados espectrais) para o modelo MCR.	45
Figura 25. Representação das matrizes aumentadas (A) <i>column-wise</i> ; (B) <i>row-wise</i> ; (C) <i>column-wise</i> e <i>row-wise</i>	48
Figura 26. Representação dos espectros antes e após a aplicação da restrição de não negatividade.	50
Figura 27. Representação dos espectros antes e após a aplicação da restrição de unimodalidade.	51
Figura 28. Representação de espectros antes e após a aplicação da restrição <i>closure</i>	51
Figura 29. Representação geométrica decomposição trilinear para o modelo PARAFAC.	53
Figura 30. Mapa do estado de Goiás e os pontos de coleta de OMI.	55
Figura 31. Tensiometro de torção Kruss (A); Colorímetro Lovibond (B) LMI-CELG D.	56
Figura 32. Estufa da marca Selecta utilizada no processo de oxidação das amostras de óleo.	57
Figura 33. Cubo de cores RGB, em que cada eixo varia de 0 a 255 índices de cor [138].	62
Figura 34. Representação da cor no sistema HSI [141].	63
Figura 35. Representação do espaço de cor CIELab [145].	65
Figura 36. Esquema de processamento no domínio da frequência usando a transformada de imagens.	69
Figura 37. Imagens das amostras de óleo no formato BMP em diferentes estados de degradação e com os respectivos valores de TI.	72
Figura 38. Escâner portátil DNT utilizado para capturar imagens das amostras de óleo.	73
Figura 39. Imagens das 24 amostras de óleo degradadas aceleradamente.	74
Figura 40. Representação da imagem digital de uma amostra de óleo obtida no espaço de cor RGB (A); Representação do canal R no espaço RGB (B); Representação do canal G no espaço RGB (C); Representação do canal B no espaço RGB (D).	76
Figura 41. Matrizes R G e B e histogramas de frequência.	77

Figura 42. Gráficos dos escores das duas primeiras PCs para os histogramas médios do canal R das imagens no formato PNG sem aplicação de filtro (A); com aplicação do filtro <i>unsharp</i> (B).....	78
Figura 43. Histogramas médio de frequência para o canal R das imagens das 268 amostras no formato PNG antes da aplicação do <i>icoshift</i> (A); após a aplicação do <i>icoshift</i> (B).....	79
Figura 44. Gráficos dos escores para as duas primeiras PCs para os histogramas médios de frequência alinhados.	80
Figura 45. Representação da imagem digital de uma amostra de óleo obtida no espaço de cor RGB (A); Representação da imagem digital de uma amostra de óleo em escala de cinza (B); Histograma de frequência para escala de cinza (C).....	82
Figura 46. Histogramas de frequência para as 268 amostras em escala de cinza sem aplicação de filtro (A) com filtro <i>unsharp</i> (B).....	83
Figura 47. Gráfico dos escores das duas primeiras PCs para histogramas sem aplicação de filtro (A); filtro <i>unsharp</i> (B).	84
Figura 48. Valores experimentais versus valores previstos obtidos pelo modelo PLS usando os histogramas em escala de cinza com filtro <i>unsharp</i> para previsão da TI (A); cor (B).	85
Figura 49. Representação da imagem digital de uma amostra de óleo obtida no espaço RGB (A); Representação da imagem digital do canal H no espaço de cor HSI (B); Representação da imagem digital do canal S no espaço de cor HSI (C); Representação da imagem digital do canal I no espaço HSI (D).....	86
Figura 50. Gráfico dos escores para as duas primeiras PCs para os histogramas com aplicação do filtro <i>unsharp</i> para o canal de cor I.....	87
Figura 51. Representação da imagem digital de uma amostra de óleo obtida no espaço de cor RGB (A); Representação da imagem digital do canal L^* no espaço CIELab (B); Representação da imagem digital do canal a^* no espaço CIELab (C); Representação da imagem digital do canal b^* no espaço CIELab (D).	89
Figura 52. Gráfico dos escores para as duas primeiras PCs para os histogramas do canal L^* com filtro gaussiano (A); filtro médio (B); filtro <i>unsharp</i> (C); sem aplicação de filtro (D). ...	90
Figura 53. Gráfico dos escores das duas primeiras PCs para os histogramas médios de frequência para o canal de cor a^*	92
Figura 54. Gráfico dos escores das duas primeiras PCs para os histogramas do canal B.....	95

Figura 55. Histogramas médio de frequência para o canal de cor B para as 24 amostras degradadas aceleradamente.	96
Figura 56. Tempo de degradação medido versus tempo de degradação previsto pelo modelo PLS para os histogramas médios de frequência para o canal de cor B.	97
Figura 57. Gráficos dos escores das duas primeiras PCs para os histogramas de frequência do canal de cor H (A); canal S (B); canal I (C).	98
Figura 58. Histogramas médios de frequência para o canal de cor S das imagens das 24 amostras degradadas aceleradamente.	99
Figura 59. Gráfico do tempo de degradação (dias) x centro da gaussiana dos histogramas de frequência para o canal S.	100
Figura 60. Histogramas médios de frequência das imagens das 24 amostras degradadas antes da aplicação do <i>icoshift</i> (A); e após a aplicação do <i>icoshift</i> (B).	101
Figura 61. Perfis de concentração (A); histogramas puros obtidos pelo modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade e <i>closure</i> (B).	102
Figura 62. Representação do perfil da energia potencial do modelo do oscilador harmônico.	107
Figura 63. Representação do perfil da energia potencial para o modelo do oscilador anarmônico [164].	108
Figura 64. Ilustração das transições entre os níveis de energia em um oscilador anarmônico.	109
Figura 65. Geração de campo magnético pelo spin.	111
Figura 66. Espectros de FT-NIR das 268 amostras de óleos sem pré-tratamento (A); após correção de linha base (B); após correção de espalhamento múltiplo (C); após alisamento <i>Savitzky–Golay</i> (D).	114
Figura 67. Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo PLS2 obtidos para o conjunto de espectros de NIR na previsão dos parâmetros TI (A); cor (B).	117
Figura 68. Espectro médio de RMN de ^1H das 100 amostras de óleos analisadas.	118
Figura 69. Espectros de RMN de ^1H sem pré-processamento (A); compressão <i>wavelet</i> e alisamento <i>Savitzky–Golay</i> (B); correção de linha de base e alinhamento <i>icoshift</i> (C); normalização (D).	120
Figura 70. Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo PLS para o conjunto de dados espectrais de RMN de ^1H para previsão da TI (A); cor (B).	123

Figura 71. Estimativa dos perfis de concentração (A); Estimativa dos espectros puros obtidos pelo modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade (B).	125
Figura 72. Gráfico de correlação entre o espectro médio de RMN de ¹ H das amostras de OMI e o espectro resolvido pelo modelo MCR-ALS para PC2.....	126
Figura 73. Representação do diagrama de <i>Jablonski</i>	129
Figura 74. Mapas de contornos de amostras de OMI organizadas em ordem crescente de degradação.	137
Figura 75. Superfícies de Fluorescência de uma amostra de OMI não degradada (A); Amostra degradada (B).	138
Figura 76. Superfícies de Fluorescência para o MF (A); HMF (B); 2-furaldeído (C); e álcool furfurílico (D).	139
Figura 77. Mapas de contornos para uma amostra de OMI degradada (A); e para um padrão de MF (B).	140
Figura 78. Espectro médio de emissão das 268 amostras de OMI no comprimento de onda de excitação de 550 nm (A); Espectro de emissão de compostos furânicos, 2-furaldeído e MF, no comprimento de onda de excitação de 550 nm (B).	141
Figura 79. Espectros das 268 amostras de OMI fornecidas pela CELG D nos comprimentos de onda de emissão de 300-500 nm à 350 nm excitação (A); espectros de emissão de 508-700 nm à 550 nm de excitação (B).	142
Figura 80. Valores de TI (A) e cor (B) experimental versus valores previstos pelo modelo PLS2 para os comprimentos de onda de emissão fundidos.	144
Figura 81. Valores de TI (A) e cor (B) experimentais versus valores previstos pelo modelo N-PLS para as superfícies de Fluorescência.	146
Figura 82. Valores de TI (A) e cor (B) experimentais versus valores previstos pelo modelo <i>unfold</i> -PLS para as superfícies de Fluorescência.	148
Figura 83. Diagnóstico de consistência do núcleo para o modelo PARAFAC.	150
Figura 84. Estimativas dos perfis de concentração para o modelo PARAFAC em função da TI (A); Estimativa dos espectros de Excitação (B); Estimativa dos espectros de Emissão para os 3 fatores do modelo PARAFAC.	151
Figura 85. Perfis de concentração (A); espectros puros obtidos pelo modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade (B).	153

Figura 86. Perfis de concentração (A); espectros puros obtidos pelo modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade e seletividade (B).	156
Figura 87. Correlação entre o espectro resolvido pelo modelo MCR-ALS para o primeiro PC e o espectro do padrão do MF.	157
Figura 88. Perfis de concentração (A); espectros puros (B) obtidos pelo modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade para o conjunto de espectros de emissão obtidos nos $\lambda_{excitação}$ de 550 nm.....	159
Figura 89. Espectros de emissão das 24 amostras de OMI degradadas aceleradamente, no $\lambda_{excitação}$ de 350 nm (A); 550 nm (B).	161
Figura 90. Mapas de contorno das superfícies de Fluorescência para as 24 amostras de OMI degradadas aceleradamente.	162
Figura 91. Tempo de degradação medido versus tempo de degradação previsto pelo modelo PLS para os espectros de emissão de Fluorescência no $\lambda_{excitação}$ de 550 nm de excitação.	164
Figura 92. Perfis de concentração (A); espectros puros (B) obtidos pelo modelo MCR-ALS com as restrições de não negatividade, <i>closure</i> e seletividade para o comprimento de onda de excitação em 550 nm (B).....	166
Figura 93. Gráfico de correlação entre os espectros puros e os resolvidos pelo modelo MCR-ALS e o MF (A); 2-furaldeído (B).	167
Figura 94. Espectros de emissão nos $\lambda_{excitação}$ de 350 e 550 nm para as 24 amostras de OMI degradadas aceleradamente.	168
Figura 95. Perfis de concentração (A); espectros puros (B) obtidos pelo modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade.	169
Figura 96. Espectros de emissão para os padrões do MF, 2-furaldeído e para amostra de óleo não degradada nos comprimentos de onda de excitação 350nm (verde) e 550 nm (azul).	170
Figura 97. Perfis de variação da intensidade de fluorescência com o tempo de degradação obtidos pelo MCR-ALS para as matrizes de Fluorescência aumentadas.	172
Figura 98. Correlação entre o espectro puro resolvido pelo modelo MCR-ALS e o espectro da amostra de OMI não degradada.....	173
Figura 99. Gráfico da consistência do núcleo em função do número de fatores para o modelo PARAFAC obtido para o conjunto de 24 amostras degradadas aceleradamente.....	174

Figura 100. Estimativas dos pesos obtidos para o modelo PARAFAC na dimensão das amostras em função do tempo de degradação (A); Estimativa dos espectros de Excitação (B); Estimativa dos espectros de Emissão (C).	175
Figura 101. Correlação entre o espectro de emissão puro resolvido pelo modelo PARAFAC para o primeiro fator e o espectro de emissão da amostra de OMI (no $\lambda_{excitação}=350$ nm) não degradada.	176
Figura 102. Gráfico dos perfis de concentração em função do tempo de degradação para os modelos MCR-ALS e PARAFAC.	177
Figura 103. Espectros UV-Vis das 24 amostras de óleo degradadas aceleradamente usando acetona como branco.	185
Figura 104. Espectros UV-Vis dos padrões dos compostos furânicos, 2-furaldeído e MF, e a amostra de OMI não degradada usando acetona, como branco.	186
Figura 105. Espectros UV-Vis das 24 amostras de óleo isolante degradadas aceleradamente usando o óleo isolante não degradado como branco.	187
Figura 106. Tempo de degradação medido versus tempo de degradação previsto pelo modelo PLS para os dados de UV-Vis.	188
Figura 107. Perfis de concentração para modelo MCR-ALS com restrições de não negatividade e (A); Espectros puros (B).	189
Figura 108. Perfis de concentração para modelo MCR com restrições de não negatividade e seletividade (A); Espectros puros (B).	190
Figura 109. Gráficos de correlação entre os espectros resolvidos pelo modelo MCR-ALS e os espectros dos padrões de MF (A); e 2-furaldeído (B).	191
Figura 110. Perfis de concentração para modelo MCR-ALS com restrições de não negatividade (A); Espectros puros obtidos pelo modelo (B).	192
Figura 111. Micrografias das 10 amostras de papel tipo Kraft degradadas aceleradamente entre 24 e 240 h, com aproximação de 350x.	194
Figura 112. Micrografias das 10 amostras de papel tipo Kraft degradadas aceleradamente entre 24 e 240 h, com aproximação de 5000x.	195
Figura 113. Micrografias com aproximação de 350x para amostras de papel Kraft com GP=1301 (A); GP=954 (B).	197
Figura 114. Micrografias com aproximação de 5000x para amostras de papel Kraft com GP=1301 (A); GP=954 (B).	198

Figura 115. Fluxograma de fusão de dados de baixo nível utilizando dados de Fluorescência Molecular, NIR e RMN de ^1H .	202
Figura 116. Meta-espectros para 100 amostras de OMIs.	203
Figura 117. Meta-espectros com as variáveis selecionadas por VIPs.	204
Figura 118. Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo PLS após a seleção de variáveis usando VIPs.	206
Figura 119. Modelo PLS-DA para as variáveis selecionadas por VIPs para os dados fundidos.	208
Figura 120. Curvas ROC para a Classe 1 (A); Classe 2 (B).	209
Figura 121. Perfis de concentração para modelo MCR-ALS com restrições de não negatividade e <i>closure</i> (A); Espectros resolvidos pelo modelo (B).	211
Figura 122. Meta-espectros das imagens digitais (histogramas médios de frequência), espectros de UV-vis e espectros de emissão de Fluorescência nos $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 e 550 nm para as 24 amostras de óleo degradadas aceleradamente.	212
Figura 123. Perfis de concentração para modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade (A); Espectros resolvidos pelo modelo (B).	213
Figura 124. Estimativa dos Perfis de concentração para modelo MCR-ALS com restrições de não negatividade e <i>closure</i> (A); Estimativa dos espectros resolvidos pelo modelo (B).	215

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição de hidrocarbonetos nos óleos parafínicos e naftênicos [55].	19
Tabela 2. Resultados dos modelos PLS para previsão da TI e da cor para os histogramas médios das imagens de OMIs no espaço de cor RGB, formato PNG e utilizando os filtros gaussiano, médio, <i>unsharp</i> e sem a aplicação de filtro.	81
Tabela 3. Resultados dos modelos PLS para previsão da TI e da cor de OMIs com imagens na escala de cinza, formato PNG e utilizando os filtros gaussiano, médio, <i>unsharp</i> e sem a aplicação de filtro.	84
Tabela 4. Resultados dos modelos PLS para previsão da TI e da cor de OMIs com imagens espaço de cor HSI, formato PNG e utilizando os filtros gaussiano, médio, <i>unsharp</i> e sem a aplicação de filtro.	88
Tabela 5. Resultados dos modelos PLS para previsão da TI e da cor de OMIs com imagens no espaço de cor CIELab, formato PNG e utilizando os filtros gaussiano, médio, <i>unsharp</i> e sem a aplicação de filtro.	93
Tabela 6. Tempo de degradação das 24 amostras de óleos degradadas aceleradamente.	94
Tabela 7. Divisão das regiões espectrais do Infravermelho.	105
Tabela 8. Resultados dos modelos PLS obtidos para diferentes faixas espectrais para previsão da TI.....	115
Tabela 9. Resultados do melhor modelo PLS obtido entre os comprimentos de onda de 1330-1530 nm para previsão da TI e do parâmetro cor.	116
Tabela 10. Resultados para modelos PLS para predição da TI usando diferentes famílias de base ortonormal e diferentes ordens.	121
Tabela 11. Resultados para o melhor modelo PLS obtido para os dados de RMN de ¹ H (7,5-6,4 ppm) para previsão da TI e da cor.	122
Tabela 12. Resultados para o modelo PLS2 para previsão da TI e do parâmetro cor.	143
Tabela 13. Resultados dos parâmetros TI e cor para o modelo N-PLS.	145
Tabela 14. Resultados para previsão dos parâmetros TI e cor o modelo <i>unfold</i> -PLS.	147
Tabela 15. Falta de ajuste (LOF _{mcr}) e variância explicada (VE) para o MCR-ALS sem aplicação de restrição e após aplicação da restrição de seletividade.....	155
Tabela 16. Falta de ajuste (LOF _{mcr}) e variância explicada (VE) para o modelo MCR-ALS de 1 a 5 PCs para a matriz de Fluorescência com os $\lambda_{excitação}$ fundidos (350 + 550 nm).....	158

Tabela 17. Resultados dos modelos PLS para previsão do tempo de degradação nos $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 e 550 nm.	163
Tabela 18. Falta de ajuste (LOF_{mcr}) e variância explicada (VE) para modelo MCR-ALS de 1 a 4 PCs para a matriz de Fluorescência com os comprimentos de onda de emissão fundidos.	169
Tabela 19. Variância explicada e consistência do núcleo para o modelo de 1 a 4 fatores. ...	173
Tabela 20. Resultados dos modelos PLS para previsão da TI usando os espectros fundidos de FM, NIR e RMN de ^1H após a seleção por VIPs.	205
Tabela 21. Sensibilidade e Especificidade para o modelo PLS-DA-VIPs com os dados fundidos.	207
Tabela 22. Falta de ajuste (LOF_{mcr}) e variância explicada para os modelos MCR-ALS com os espectros fundidos de 1 a 4 PCs com restrições de não negatividade e <i>closure</i>	210
Tabela 23. Resultados dos modelos PLS para previsão dos parâmetros TI e cor usando os histogramas de frequência das imagens das amostras de OMI no formato BMP.	239
Tabela 24. Resultados dos modelos PLS para previsão dos parâmetros TI e cor usando os histogramas de frequência das imagens das amostras de OMI no formato JPG.	239
Tabela 25. Resultados dos modelos PLS para previsão dos parâmetros TI e cor usando os histogramas de frequência das imagens das amostras de OMI no formato TIF.....	240

LISTA DE ABREVIATURAS

ALS	Mínimos Quadrados Alternados
B	Canal de cor azul
Bias	Viés
CORCONDIA	Teste de Consistência do Núcleo
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
CELG D	CELG Distribuição S.A.
FP	Fator de potência
FM	Fluorescência Molecular
FFT	Transformada Rápida de Fourier
FM	Fluorescência Molecular
G	Canal de cor verde
GP	Grau de Polimerização
HMF	5-Hidroximetil-2-furaldeído
LOF	Falta de ajuste (<i>lack of fit</i>)
LMI	Laboratório de Materias Isolantes
MCR	Resolução de Curva Multivariada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MF	5-Metil-2-furaldeído
MLR	Regressão Linear Múltipla
MSC	Correção de Espalhamento Multiplicativo
MIR	Infravermelho Médio
N-PLS	Mínimos Quadrados Parciais Multilinear
NIR	Infravermelho Próximo
OMI	Óleo Mineral Isolante
PC	Componente Principal
PCA	Análise de Componentes Principais
PLS1 e PLS2	Mínimos Quadrados Parciais 1 e 2
PARAFAC	Análise de Fatores Paralelos
PLSDA	Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Paciais

RMSEP	Raiz do Erro Médio Quadrático de Previsão
RMSEC	Raiz do Erro Médio Quadrático de Calibração
RMSECV	Raiz do Erro Médio Quadrático de Validação Cruzada
RE	Erro Relativo (%)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RPD	Razão de Desempenho do Desvio
RER	Razão de Intervalo de Erro
R	Canal de cor vermelho
ROC	Característica Operativa do Receptor
SEP	Erro Padrão de Predição
SNV	Transformação Padrão Normal de Variação
SVD	Decomposição por Valores Singulares
TI	Tensão Interfacial
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta Visível
VE	Variância explicada para o modelo MCR-ALS
Vis	Visível
VL	Variável Latente
VIP	Variável de Importância na Projeção

Notação Matricial

x	Escalar
\mathbf{x}	Vetor
\mathbf{X}	Matriz
$\underline{\mathbf{X}}$	Arranjo matricial
$ \otimes $	Produto de Khatri-Rao

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda
μ	Momento de dipolo magnético
B_0	Campo Magnético
nm	Nanômetros
δ	Deslocamento Químico
mN	Mili Newton
ν	Frequência (Hz)
ψ	Função <i>wavelet</i>
ϕ	Rendimento quântico
γ	Constante magnetogírica
ε	Absortividade molar

INTRODUÇÃO

No final do século XIX, iniciou-se o período de comercialização da energia elétrica e desde então, a necessidade de transmiti-la a longas distâncias tornou-se cada vez maior, uma vez que o consumo de energia não ocorre apenas nos locais onde a mesma é gerada. Para que a energia elétrica chegue ao usuário final é necessário passar por algumas etapas como a transmissão e a distribuição, embora, a distinção entre esses dois termos não existia nos primeiros anos de consumo de energia, sendo assim, usadas como sinônimos. Antes mesmo do processo de comercialização da eletricidade, vários sistemas de transmissão de energia haviam sido criados, no entanto, nenhum desses sistemas era satisfatório [1].

Os principais obstáculos a serem superados pelo setor elétrico para expandir o consumo de energia em primeiro lugar estão associados a resolver os problemas relacionados às diferenças de tensões existentes nos dispositivos elétricos, e em segundo lugar a promover a transmissão de energia a longa distância usando distribuição de corrente alternada. Isso porque a transmissão de energia ocorria usando distribuição de corrente contínua, e em longas distâncias é necessário baixar a tensão, o que acarretava no aumento da espessura dos fios, tornando o sistema de transmissão pouco prático e com custo elevado. Para que ambos os problemas pudessem ser superados vários pesquisadores como G. Westinghouse, T. Edson, K. Zipernowski e M. Deri iniciaram trabalhos que resultaram em um grande desenvolvimento do setor elétrico e, como resultado, uma expansão do consumo de energia elétrica.

De todos os equipamentos desenvolvidos, o transformador de potência foi sem dúvida o de maior impacto, tanto para as empresas de energia elétrica quanto para a sociedade. O transformador de potência foi desenvolvido por K. Zipernowski, membro do Departamento do Ganz Elétric Company, Budapeste, no ano de 1895 [2]. Esses primeiros equipamentos foram elaborados com um núcleo de ferro fechado e um anel em torno do qual as duas bobinas foram enroladas [3]. Nesse projeto, o fluxo magnético que liga os enrolamentos primários e secundários ficava quase inteiramente dentro do núcleo de ferro. Estes elementos foram revolucionários e finalmente foi possível tecnicamente e economicamente fornecer energia elétrica para a iluminação em residências, empresas e espaços públicos.

Cinco anos após a criação do primeiro transformador, foi criado o primeiro transformador trifásico e nesse mesmo ano foi desenvolvido o transformador refrigerado com óleo mineral isolante (OMI) [4,5]. Assim, desde a sua invenção, os transformadores de

potência, possibilitaram o desenvolvimento do moderno sistema de alimentação em corrente alternada, com subestações de potência frequentemente localizadas a muitos quilômetros dos centros de consumo.

As indústrias pioneiras no fornecimento de eletricidade foram rápidas em reconhecer os benefícios de uma ferramenta a qual poderia dispor alta corrente, normalmente obtida à baixa tensão de saída de um gerador elétrico, e transformá-la para um determinado nível de tensão possível de ser transmitida em condutores de dimensões práticos a consumidores que, naquele tempo, poderiam estar afastados a um quilômetro ou mais e poderiam fazer isto com uma elevada eficiência [5].

Atualmente, os sistemas de transmissão e distribuição de energia são vastamente mais extensos e totalmente dependentes do uso de transformadores de potência, e com isso a necessidade de minimizar possíveis falhas do funcionamento desses equipamentos é cada vez maior.

Os grandes problemas envolvendo eventuais falhas no funcionamento dos transformadores de potência estão relacionados direta e indiretamente ao seu sistema de isolamento, uma vez que esse sistema é o componente determinante de sua vida útil. Considerando que esse equipamento tem um custo elevadíssimo e que o fim de sua vida útil causa grandes prejuízos para a população e para as empresas de energia elétrica, faz-se necessário o monitoramento do estado de degradação do sistema de isolamento. Esse monitoramento deve ser realizado ao menos uma vez ao ano, no qual, são realizados ensaios cromatográficos, físico químicos e elétricos em amostras de óleo (isolamento líquido) e no papel tipo Kraft (quando é possível e necessário), que é o isolamento sólido.

Como esse monitoramento é de fundamental importância para a estimativa do estado de degradação do sistema isolante de um transformador, e a maioria das subestações encontram-se distantes dos laboratórios das empresas de energia elétrica, o desenvolvimento de metodologias analíticas rápidas, não destrutivas e preferencialmente de baixo custo, para a avaliação do estado de degradação do sistema isolante apresenta-se como uma boa justificativa para o desenvolvimento deste trabalho.

Capítulo 1: Transformadores

1. TRANSFORMADORES

Transformadores de potência são equipamentos de alto custo utilizados em todo o mundo tanto para a transmissão quanto para distribuição de energia elétrica de alta tensão [6]. Esses equipamentos quando falham causam queda de energia, gerando grandes riscos pessoais e ambientais, além dos altos custos com a troca do equipamento e a compra de energia de outros fornecedores. Esses dispositivos são constituídos, basicamente, por material ferromagnético laminado, envolvido por bobinas de cobre isoladas com celulose (papel tipo Kraft), imerso em OMI [7]. Tanto o papel Kraft quanto o OMI são de fundamental importância para o prolongamento da vida útil do transformador [8]. A Figura 1A ilustra um transformador de alta potência e a Figura 1B a sua parte interna mostrando as bobinas enroladas com papel tipo Kraft.



Figura 1. Transformador de potência: parte externa (A); parte interna (B) [9,10].

1.1. Princípio de Funcionamento do Transformador

O transformador é um equipamento estático que transporta energia elétrica, por indução eletromagnética, do enrolamento primário (entrada) para o enrolamento secundário (saída). Os valores da tensão e da corrente são alterados, porém, a potência, no caso do transformador ideal, e a frequência se mantêm inalteradas [11]. Um transformador monofásico é constituído por dois enrolamentos (bobinas) instalados em um mesmo núcleo de material ferromagnético. Na Figura 2 pode ser observada a representação esquemática de um transformador monofásico.

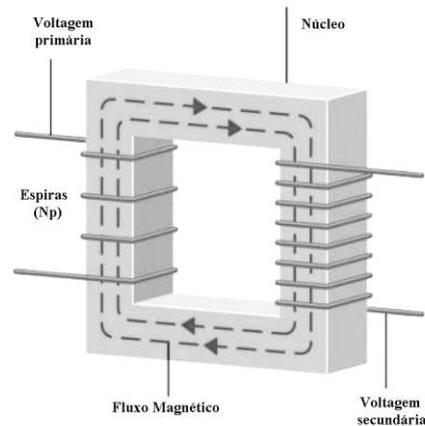


Figura 2. Representação esquemática de um transformador monofásico [12].

A passagem de corrente pelo enrolamento primário estabelece um fluxo magnético que induz tensão na outra bobina (enrolamento secundário). A grandeza da tensão induzida depende do número de espiras do enrolamento secundário [13]. Assim, a relação de espiras, é uma característica muito importante para transformador e é definida na equação (1).

$$\frac{U_p}{U_s} = \frac{N_p}{N_s} \quad (1)$$

onde N_p é o número de espiras do enrolamento primário, N_s é o número de espiras do enrolamento secundário, U_p é a tensão do enrolamento primário e U_s é a tensão do enrolamento secundário. A relação de espiras, também chamada de relação de transformação, é a primeira propriedade do transformador que estabelece que as tensões entre as bobinas têm um valor constante. Além disso, pode ser concluído que um transformador reduz a tensão se o número de espiras do enrolamento secundário for menor que o número de espiras do enrolamento primário e vice-versa.

1.2. Envelhecimento do Transformador

O sistema isolante de um transformador sofre degradação, em condições normais de serviço, sendo o seu tempo de vida útil normalmente condicionado pelo tempo de vida útil do seu isolante sólido [14]. A falta de monitoramento desse sistema pode levar ao fim da vida útil de um transformador de forma precoce. Isso ocorre porque durante o processo de

degradação (envelhecimento) são formados água, ácidos e borras (resíduos sólidos provenientes da degradação do papel), dentre outros compostos [15]. As borras são os compostos mais nocivos para o sistema de isolamento do transformador, sendo uma mistura de componentes altamente polares, que não se dissolvem no óleo e se depositam no tanque e nos componentes do sistema de isolamento do transformador. Estes depósitos impedem o fluxo normal do óleo dentro do transformador, causando um sobreaquecimento. Além disso, os ácidos formados corroem as peças de cobre dos enrolamentos do transformador. Na Figura 3A pode ser observado a parte interna (papel Kraft) de um transformador em boas condições e na Figura 3B um transformador com o isolante sólido degradado.



Figura 3. Isolante sólido de um transformador elétrico em boas condições (A); Isolante sólido degradado (B) [16,17].

1.3. *Papel Tipo Kraft*

O papel tipo Kraft [18,19] é o principal componente do sistema isolante, sendo constituído por aproximadamente 90% de celulose, 6-7% de hemicelulose e 3-4% de ligninas [20]. Este papel é produzido usualmente pelo processo Kraft, cuja função é retirar o máximo de ligninas para que o papel se torne mais resistente. A resistência do papel é quantificada pelo comprimento médio das moléculas de celulose, que é determinado pelo grau de polimerização (GP). Essa medida exprime a média do número de anéis de glicose por molécula de celulose, e situa-se na faixa de 1000 a 1400 para o papel novo [21]. A secagem e o condicionamento dos enrolamentos do transformador reduzem o GP da celulose a um valor entre 900 e 1000. Para valores de GP superiores a 500 a resistência mecânica do papel é

praticamente independente de seu valor, mas à medida que o GP decresce (faixa de 500 a 200) a resistência mecânica é reduzida até cerca de 50% (algumas vezes até 20%) do valor inicial. Para valores de GP abaixo de 200 a resistência mecânica do papel é quase nula, e este se torna frágil e se desagrega em pequenos fragmentos que originam as indesejáveis lamas, encontradas no óleo em situações de degradação avançada do papel.

O envelhecimento de um transformador está diretamente relacionado com a resistência mecânica do papel isolante, a qual tem a característica de se alterar em função do tempo [22].

1.4. Celulose, Hemicelulose e Ligninas

A celulose é um polímero natural e linear constituído por anéis de glicose. À temperatura ambiente, estes anéis de glicose mantêm uma estrutura relativamente rígida. Essa estrutura pode ser classificada em três níveis organizacionais. O primeiro é definido pela sequência de resíduos β -D-glicopiranosídicos unidos por ligações covalentes, formando o homopolímero de anidroglicose com ligações β -D (1 \rightarrow 4) glicosídicas, de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ [23]. O segundo nível descreve a conformação molecular, isto é, a organização espacial das unidades repetitivas, e é caracterizado pelas distâncias e ângulos das ligações, além das ligações de hidrogênio intermoleculares. O terceiro nível define a associação das moléculas formando agregados com uma determinada estrutura cristalina. Estes agregados conferem elevada resistência à tensão, tornando a celulose insolúvel em água e em um grande número de outros solventes [24,25].

As hemiceluloses são polímeros de baixo peso molecular, ramificados e geralmente amorfos, que consistem em pentoses, hexoses e ácidos urónicos associados à celulose no tecido da planta. Na

Figura 4 é possível visualizar a estrutura da molécula de celulose e da hemicelulose.

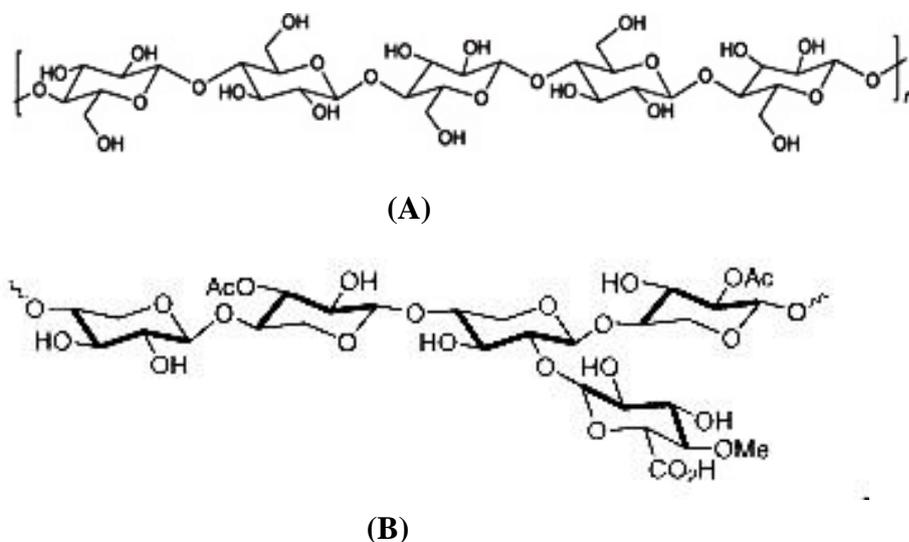


Figura 4. Estrutura da molécula de celulose (A); Hemicelulose (B) [24].

As hemiceluloses são constituídas por uma cadeia central de unidades repetitivas mais as cadeias laterais [26]. Conforme as unidades repetitivas dos monossacarídeos das cadeias centrais e laterais é que se denomina a hemicelulose. Na Figura 5 podem ser visualizadas algumas unidades monoméricas que constituem as moléculas de hemicelulose.

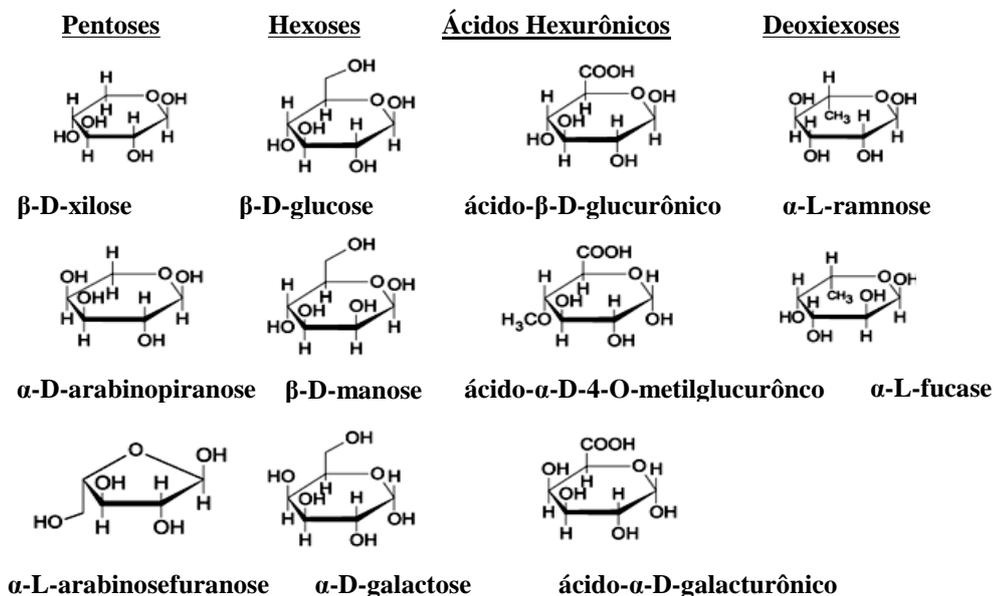


Figura 5. Estrutura de algumas unidades monoméricas de açúcares que compõem a molécula de hemicelulose [27].

A lignina é um polímero derivado de unidades fenilpropanóides denominadas C_6C_3 ou, simplesmente, unidades C_9 , repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico [28]. A lignina difere da celulose porque é um composto aromático e amorfo, como pode ser observado na Figura 6.

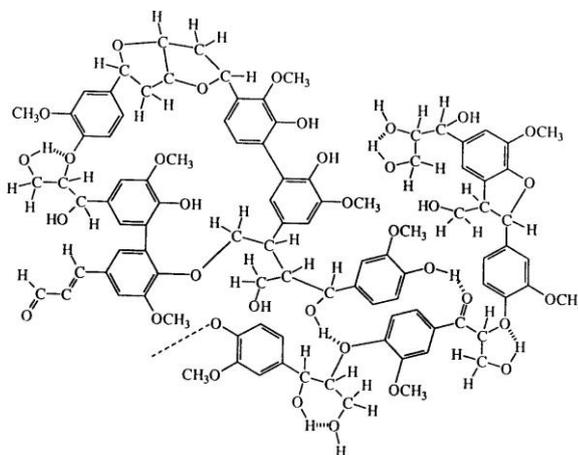


Figura 6. Estrutura molecular da lignina [24].

1.5. Degradação da Celulose

Durante a operação do transformador o óleo e o papel passam por um processo de envelhecimento, que pode ser afetado por variáveis como temperatura, umidade e presença de oxigênio [29]. O processo de degradação do isolante sólido envolve reações químicas como a pirólise, oxidação e hidrólise [30], que são aceleradas em temperaturas elevadas. Como produtos destas reações são produzidos compostos furânicos como o 5-metil-2-furaldeído (MF), 2-acetilfurano, 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF), álcool furfurílico e 2-furaldeído [31,32]. Na Figura 7 podem ser observadas as estruturas dos principais compostos furânicos formados durante o processo de degradação do papel.

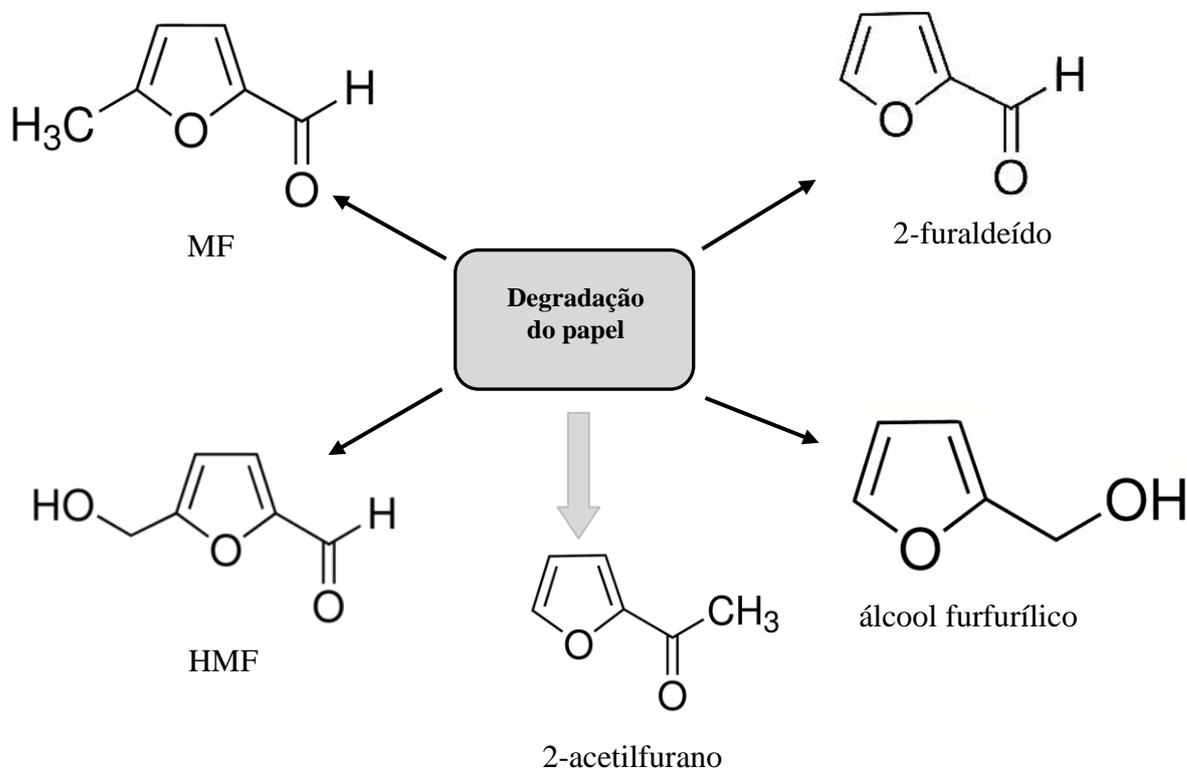


Figura 7. Estruturas dos principais compostos furânicos formados através da degradação do papel.

Além da produção dos compostos furânicos, a degradação da celulose e hemicelulose também gera compostos gasosos como H_2 , CH_4 , C_2H_2 e, principalmente, CO e CO_2 , além da H_2O [33].

1.6. Degradação da Celulose por Oxidação

A presença de oxigênio é inevitável dentro de um transformador, uma vez que ele é produzido tanto pela degradação da celulose quanto pela degradação do OMI. O oxigênio atua atacando o sexto átomo de carbono do anel de glicose para converter este em aldeído, ou em ácido, ou o segundo e terceiro átomos de carbono para formar dois grupos aldeídos, ou dois grupos ácidos. Neste último caso, a cadeia abre-se com produção de gases (tais como CO , CO_2 e H_2 , além da H_2O). Em consequência disso, há um enfraquecimento, ou mesmo quebra, das ligações glicosídicas entre os monômeros, conduzindo à despolimerização da molécula de

celulose, com produção de uma molécula de água, por cada cisão da cadeia. A molécula de água, por sua vez, irá atacar novas ligações e provocar cisões adicionais da cadeia de celulose.

Na presença de oxigênio, a velocidade de envelhecimento normal do papel aumenta, por um fator de 2,5 a 10 vezes. A despolimerização oxidativa é catalisada pelos radicais hidroxilo (HO^*), que são produzidos pela decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Esse peróxido pode ser formado, por exemplo, por reação do oxigênio com água catalisada por cátions de metais de transição, tais como o cobre ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$), ou o ferro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) [34-37].

1.6.1. *Degradação da Celulose por Hidrólise*

A hidrólise é uma das principais reações envolvendo a celulose, em que as ligações glicosídicas entre as unidades de açúcar são rompidas de modo a formar açúcares simples como a glicose, frutose, xilose e um dímero parcialmente hidrolisado. A molécula de água reage diretamente com o oxigênio da ponte formada entre dois monômeros de glicose da cadeia de celulose para formar dois grupos hidroxila (OH), cada um ligado ao seu monômero, ao mesmo tempo que se produz a abertura do anel de glicose, com cisão da sua cadeia polimérica, em dois segmentos mais curtos, provocando a redução do grau de polimerização da celulose. Este processo é autocatalítico, produzindo e consumindo água em cada cisão da cadeia de celulose.

A hidrólise não gera gás nem resíduo. Se o teor de umidade no papel duplicar, a velocidade de envelhecimento do papel também duplica. A hidrólise é catalisada pelos íons hidrogênio, resultantes da dissociação de ácidos. Assim, ácidos carbonílicos não dissociados não provocam despolimerização da celulose. A água aumenta a eficiência catalítica dos ácidos, promovendo a sua dissociação. Os ácidos de baixo peso molecular, como o fórmico, o acético e o levulínico (formados à partir da degradação da celulose), são mais facilmente absorvidos pelo papel isolante do que os ácidos de maior peso molecular, tais como o esteárico e o naftênico (formados preferencialmente por degradação do óleo). Assim, os ácidos de baixo peso molecular, em sinergia com a água, desempenham um papel relevante na degradação do papel isolante, enquanto que os ácidos de elevado peso molecular parecem não tem um papel significativo [34-37].

1.6.2. *Degradação da Celulose por Pirólise*

Para cada 6 °C de aumento na temperatura do transformador, a velocidade de degradação dos isolantes sólidos é duplicada. A quebra das cadeias de celulose, por ação da temperatura (pirólise), provoca o decréscimo do grau de polimerização da celulose, com produção de gases, essencialmente: monóxido de carbono, hidrogênio e dióxido de carbono, e ainda de produtos líquidos como a água e os compostos furânicos. Além desses, são ainda produzidas substâncias sólidas (oligômeros de celulose, com grau de polimerização menor do que o da celulose não degradada), que vão formar as lamas, que normalmente se depositam no interior dos transformadores. Em termos da evolução da degradação, por pirólise da celulose seca, a ordem pela qual essas substâncias são produzidas é:

- Compostos furânicos (começam a se produzir desde um estágio ainda muito incipiente da degradação térmica da celulose) [34-37].
- CO, CO₂ e H₂;
- H₂O;
- Borras.

1.7. *Mecanismos de Formação dos Compostos Furânicos*

Os compostos furânicos são produzidos em decorrência da oxidação da celulose. No entanto, há inúmeras vias possíveis. Hexoses como glicose e frutose, e pentoses como xilose são transformadas em HMF e 2-furaldeído, respectivamente, através da desidratação de três moléculas de água [38-41]. Já o MF é formado a partir da L-ramnose [42]. Na Figura 8 podem ser observadas a glicose e as unidades monoméricas das hemiceluloses, além dos respectivos produtos formados durante o processo de oxidação do papel tipo Kraft.

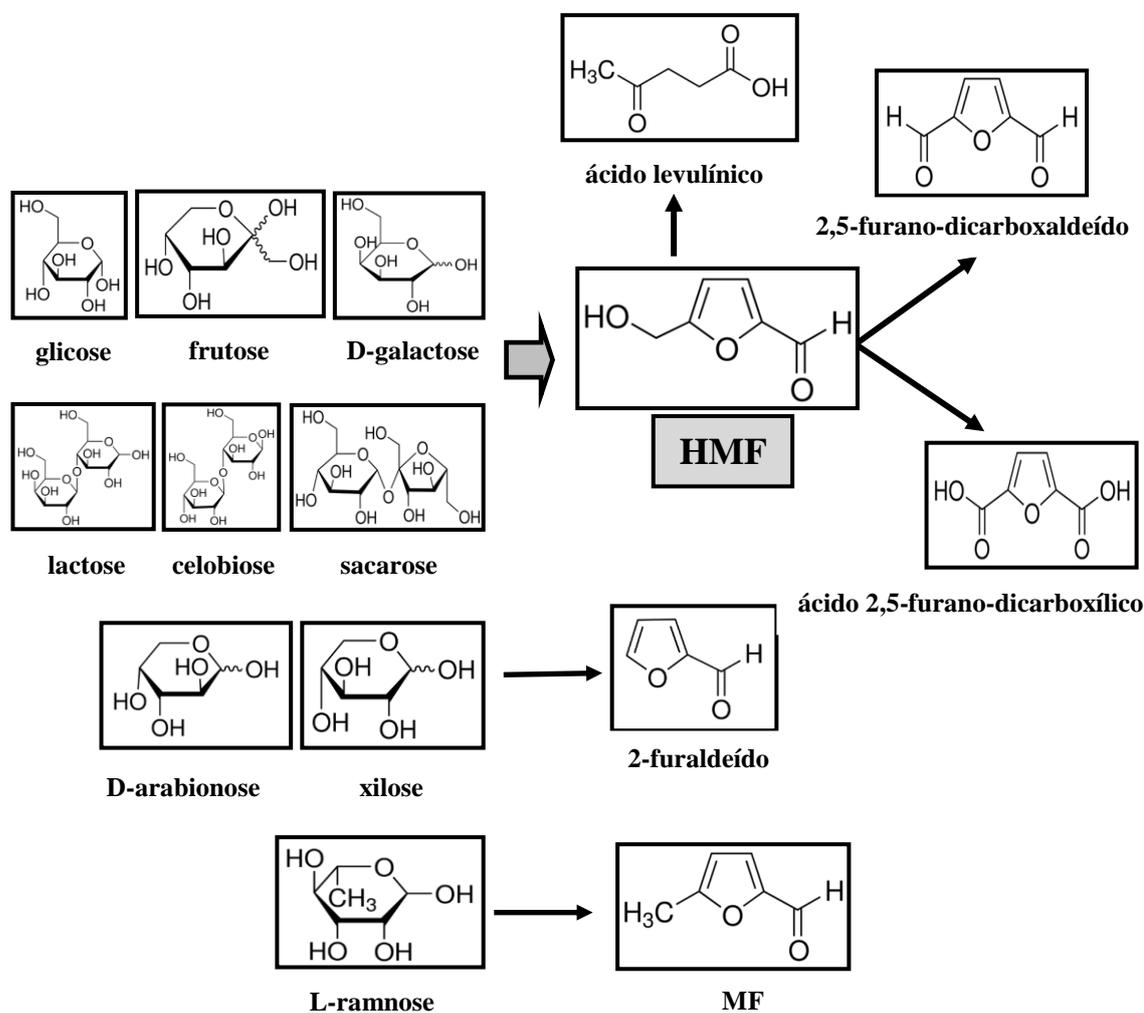


Figura 8. Unidades monoméricas das hemiceluloses e os compostos furânicos formados durante o processo de degradação do isolante sólido [38].

O HMF é o composto furânico que pode ser formado através da isomerização de glicose para frutose na presença de catalisadores [43]. Existem dois mecanismos para a isomerização de glicose: o primeiro é através de transferência de prótons, e o segundo é através da transferência intramolecular do hidreto. Estes mecanismos são geralmente catalisados por um ácido de Lewis a uma base, respectivamente [44]. A Figura 9 apresenta o mecanismo de formação do HMF a partir da desidratação da glicose.

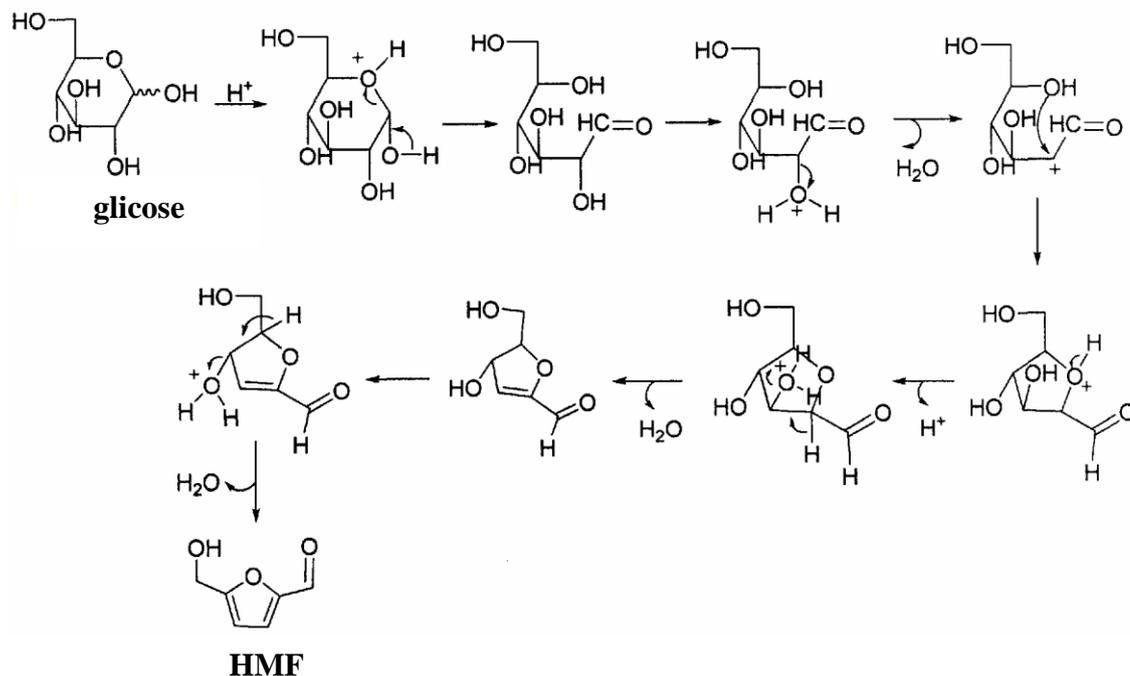


Figura 9. Mecanismo de formação do HMF a partir da desidratação da glicose [44].

O 2-furaldeído pode ser formado através de reações de desidratação das pentoses catalisadas por ácidos, sendo que a xilose (aldopentose) é uma das principais unidades monoméricas que compõem as hemiceluloses e que fazem parte da constituição do papel tipo Kraft. No entanto, existem vários mecanismos propostos para explicar a formação do furfural a partir da xilose. Primeiramente foi proposto que a formação do furfural através das pentoses se iniciava de forma acíclica, com formação de intermediário enólico e subsequente desidratação. Outro mecanismo proposto foi a de desidratação direta da xilose. Estes dois mecanismos podem ser visualizados na Figura 10 [45-48].

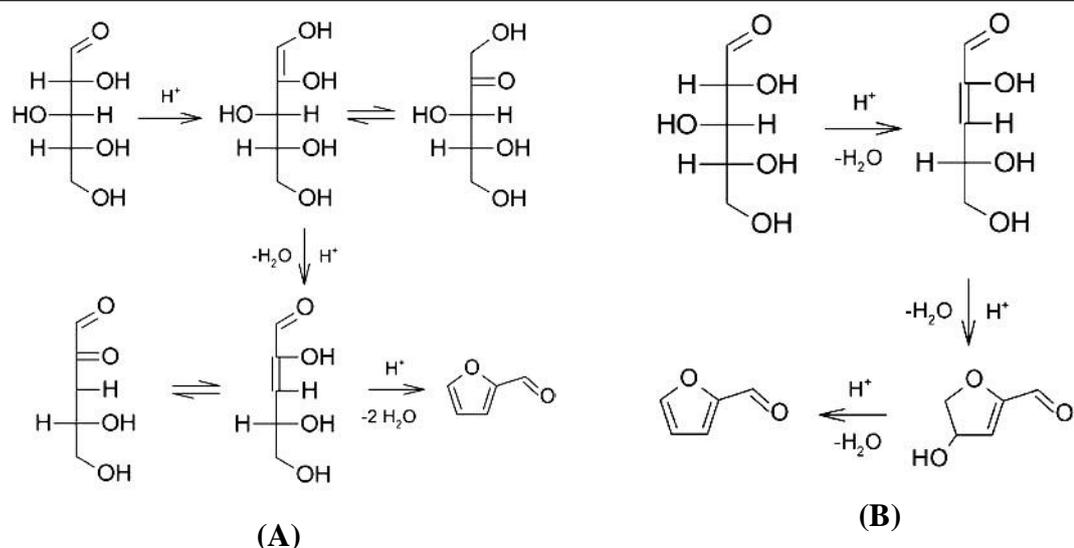


Figura 10. Mecanismo de formação do 2-furaldeído a partir da desidratação da xilose via enolização (A); e da desidratação direta da xilose (B) [47].

Recentemente, outros autores [45] propuseram um mecanismo alternativo para a formação do 2-furaldeído. Nesse mecanismo a reação se inicia pela formação de piranose a partir das pentoses, pela ação de íons H^+ atuando no oxigênio do anel da piranose. Isso conduz à formação da 2,5-anidroxilose furanose, como composto intermediário, e posteriormente o 2-furaldeído através da reação de desidratação. O mecanismo descrito pode ser visualizado na Figura 11.

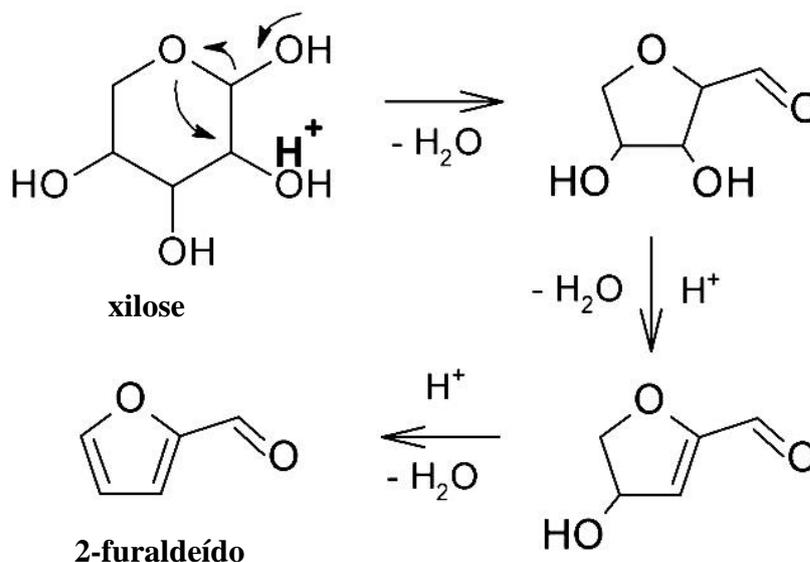


Figura 11. Mecanismo de formação do 2-furaldeído a partir da desidratação da xilose com formação de intermediário cíclico [47].

Assim como o 2-furaldeído, o MF é formado através de reações de desidratação [38]. Na Figura 12 pode ser observada uma das possíveis vias de formação desse furano a partir da unidade monomérica L-ramnose.

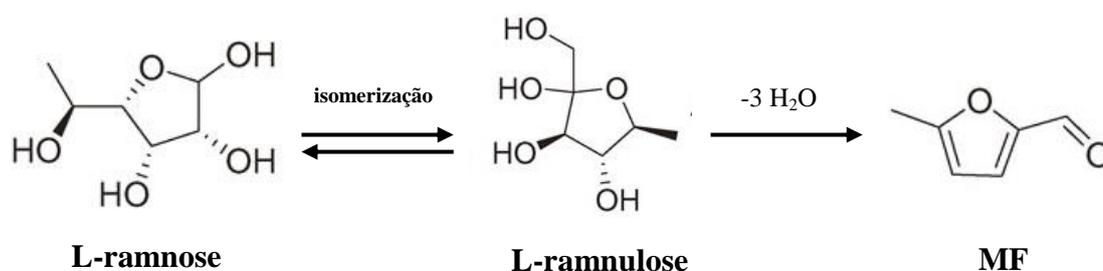


Figura 12. Possível via de formação do MF a partir da L-ramnose através de reações de desidratação.

Os compostos HMF, 2-furaldeído e seus derivados formados a partir da celulose podem ser transformados em outros compostos, sendo que a hidrogenação é a principal reação envolvida nessa transformação. Na Figura 13 podem ser visualizados alguns produtos formados a partir do 2-furaldeído.

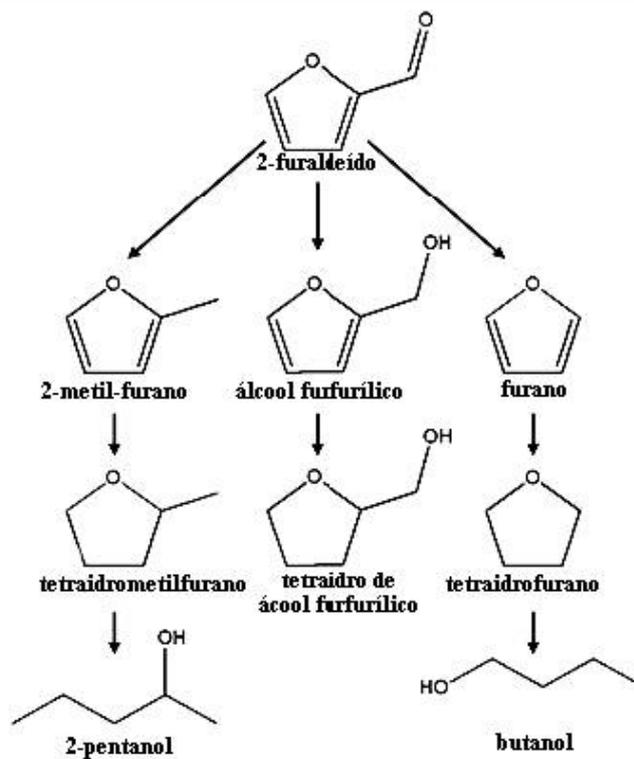


Figura 13. Compostos formados a partir do 2-furaldeído [49].

O ácido levulínico e o ácido fórmico podem ser formados através da hidratação do HMF em meio ácido [48], como pode ser observado no mecanismo descrito na Figura 14. Além disso, o 2-furaldeído formado pela desidratação da xilose também pode ser convertido em ácido levulínico através da reação de hidrogenação, produzindo o álcool furfurílico e, posteriormente, ser hidrolisado formando o ácido.

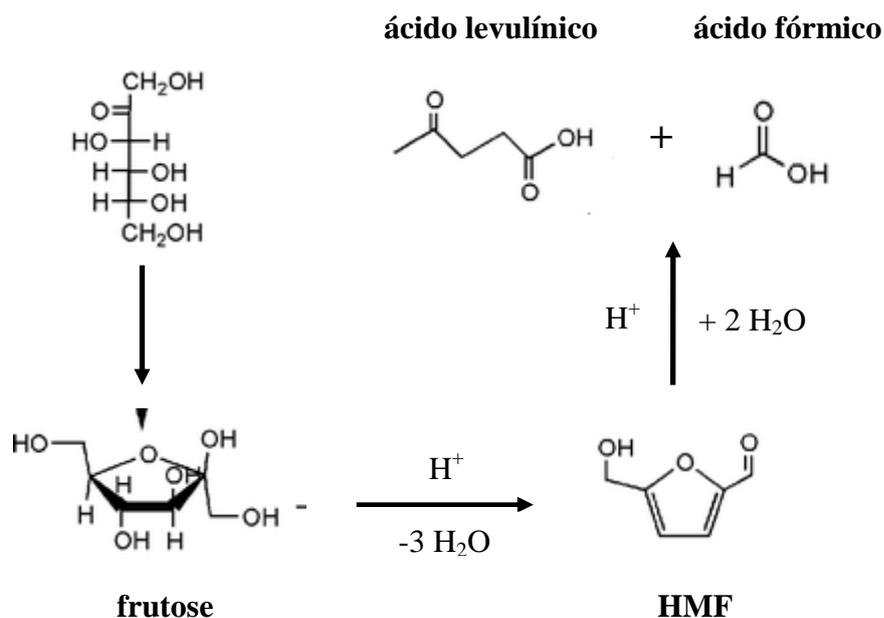


Figura 14. Mecanismo de formação do ácido levulínico e do ácido fórmico a partir da hidrogenação do HMF [50].

1.8. OMI

Os OMIs são constituídos por hidrocarbonetos e são obtidos a partir da destilação do petróleo natural, entre 300 e 400 °C. Esses óleos podem ser classificados em três grupos: parafínicos (hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta, linear ou ramificada), naftênicos (hidrocarbonetos saturados de cadeia fechada) e aromáticos (hidrocarbonetos que contêm um ou mais anéis aromáticos) [51]. Os óleos refinados são misturas muito complexas e consistem de mais 2900 tipos de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, sendo que 25% são hidrocarbonetos aromáticos [52]. A Figura 15 apresenta alguns exemplos desses três tipos de hidrocarbonetos.

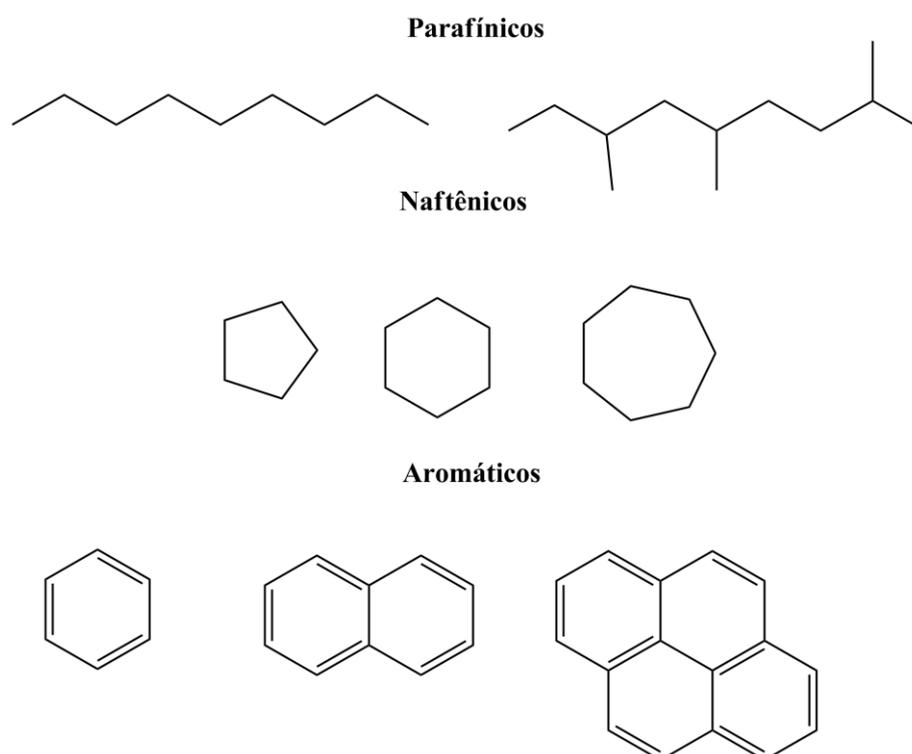


Figura 15. Estruturas dos diferentes tipos de hidrocarbonetos encontrados no OMI [53].

Além de hidrocarbonetos, compostos orgânicos de enxofre termicamente estáveis que são inibidores naturais do processo de oxidação também são encontrados no OMI, podendo ser adicionados inibidores sintéticos como o di-terc-butil-*p*-cresol (DBPC) em teores que variam de 0,08 a 0,33%. A classificação dos OMIs em parafínicos ou naftênicos é feita através de medidas de viscosidade, índices de refração e pela correlação desses resultados através de um diagrama ternário [54]. Os resultados indicam o percentual de carbono existente em cadeias parafínicas, naftênicas e aromáticas. Na Tabela 1 podem ser observadas as composições dos óleos parafínicos e naftênicos.

Tabela 1. Composição de hidrocarbonetos nos óleos parafínicos e naftênicos [55].

Tipo de óleo	Composto Aromáticos (%)	Compostos Naftênico (%)	Compostos Parafínico (%)
Naftênico	11	47	42
Parafínico	8	29	63

Os OMIs parafínicos e naftênicos apresentam algumas propriedades físicas muito diferentes entre si, dentre elas densidade, ponto de anilina e fluidez. Embora os óleos parafínicos apresentem ponto de fluidez inferior aos de base naftênica, ambos apresentam bons desempenhos, pois o que é importante para o óleo é que ele possua boas condições dielétricas, independente de sua natureza. Portanto, os OMIs nos transformadores exercem duas funções distintas: uma de natureza isolante e a outra é a transferência do calor produzido pela parte ativa do tanque para as paredes [56]. O OMI exerce muito bem essas funções, pois apresenta uma elevada capacidade térmica, bom coeficiente de transmissão de calor, ótimas propriedades isolantes e rigidez dielétrica quase cinco vezes maior que a do ar.

1.8.1. Mecanismo de Degradação do OMI

A degradação do OMI ocorre essencialmente por oxidação. O resultado desse processo pode levar à formação de diferentes espécies de produtos químicos, incluindo aldeídos, cetonas, hidroperóxidos e ácidos carboxílicos [55]. A oxidação do OMI se inicia com o período de indução em que a molécula de hidrocarboneto reage com o oxigênio presente no óleo produzindo um radical, como pode ser visualizado na Figura 16. Na segunda etapa esse radical reage com o oxigênio produzindo peróxido, e posteriormente ocorre a etapa de propagação, na qual o peróxido se decompõe em hidroperóxido [56,57].

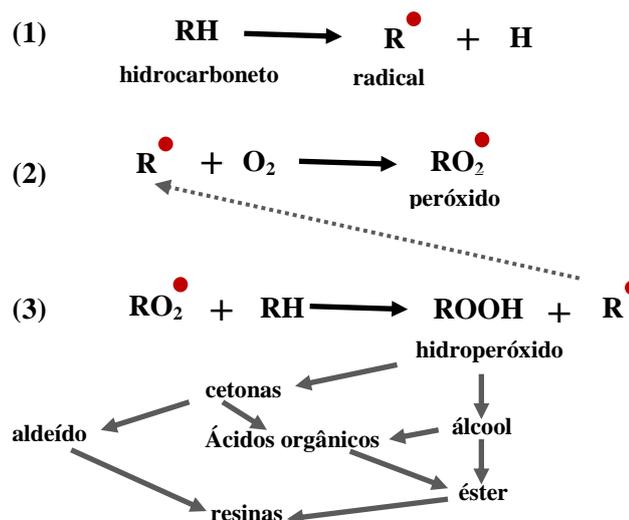


Figura 16. Etapas do processo de oxidação do OMI.

Os produtos instantâneos de oxidação do OMI incluem alcoóis e cetonas, que são sujeitos à degradação, formando ácidos carboxílicos. Outro produto da decomposição de cetonas são os aldeídos [58]. Estes, eventualmente, podem formar depósitos por reações de condensação. De uma forma geral, os produtos finais de oxidação podem ser classificados em 2 tipos. O primeiro tipo são os compostos solúveis em água, que são ácidos e gases. O segundo inclui ceras de lamas que são insolúveis em OMI. A oxidação do OMI é influenciada pela temperatura, oxigênio e presença de catalisadores, tais como cobre e ferro [59].

1.9. Ensaios Físico-Químicos

1.9.1. Teor de Água

O teor de umidade presente em sólidos e líquidos isolantes varia de acordo com a estrutura e o funcionamento do transformador. Embora parte da água presente no OMI seja formada como subproduto de sua oxidação, a maior parte da água existente no óleo é absorvida do ar. O controle do teor de umidade é importantíssimo, uma vez que sua ação acarreta:

- diminuição da rigidez dielétrica do óleo;
- hidrólise da celulose presente no papel;
- corrosão dos metais constituinte do transformador.

Os ciclos de temperatura que ocorrem durante o tempo de operação alteram o teor de água presente no óleo. Quando ocorre o resfriamento devido à queda de demanda ou durante o período noturno, a água se condensa e pode migrar para o fundo do tanque, ou ainda ser absorvida pela celulose. Já com o aumento da temperatura, a água se dissolve no óleo. Dessa forma, quanto menor o teor de água encontrado nos óleos em operação, mais protegida estará a isolação sólida e melhores serão as características dielétricas do óleo [60].

1.9.2. Rigidez Dielétrica

A rigidez dielétrica é uma das propriedades elétricas do OMI. Ela é expressa pela tensão em kV/mm ou kV/cm, sendo medida através da aplicação de uma rampa de potencial entre dois eletrodos imersos na amostra e observando-se o valor no qual ocorre uma descarga elétrica. A determinação dessa propriedade em OMIs tornou-se o primeiro procedimento obrigatório em qualquer laboratório de controle de qualidade desses materiais.

Os resultados dos ensaios de rigidez dielétrica estão sempre associados à presença de água e impurezas sólidas microscópicas, mesmo em pequenas quantidades. O valor dessa propriedade é pouco afetado pela água dissolvida no óleo. Por outro lado, a água livre em suspensão diminui acentuadamente sua rigidez dielétrica. No entanto, a quantificação dessa propriedade não pode ser utilizada para avaliar o processo de envelhecimento do OMI, pois a presença de produtos de oxidação do óleo, como alcoóis, aldeídos e cetonas, não afeta os valores de rigidez dielétrica. A quantificação desse parâmetro em um óleo novo é um indicativo das condições de manuseio, transporte e armazenagem a que este foi submetido, enquanto que para óleos em serviço, esta medida reflete as condições de operação do equipamento [61].

1.9.3. Fator de Potência

O fator de potência, ou fator de perdas dielétricas, é outra propriedade importante avaliada no OMI. O aumento do seu valor normalmente está associado à presença de substâncias de alta condutividade, sendo um forte indicativo de contaminação com substâncias metálicas finamente divididas e produtos de degradação da celulose e do óleo, como por exemplo, água.

Portanto, o fator de potência é uma medida de qualidade dielétrica do óleo e quanto menor o seu valor, mais próximo o sistema estará do ideal, ou seja, de um sistema não degradado. Sendo assim, o acompanhamento da variação do fator de potência pode determinar a qualidade do sistema isolante em termos de envelhecimento do óleo [62].

1.9.4. Índice de Neutralização

O índice de neutralização é a quantificação do teor de ácidos formados por oxidação do sistema isolante. A presença desses compostos pode provocar ataque químico nos diversos materiais utilizados na construção dos transformadores, em especial os metais, ocasionando a formação de produtos que afetam as características dielétricas do óleo. O alto teor de compostos ácidos no óleo é responsável diretamente pela formação de borra (resíduos sólidos). Assim, através desse ensaio é possível acompanhar o envelhecimento do sistema isolante, pois após iniciado o processo de deterioração do transformador a acidez aumenta rapidamente, podendo comprometer a vida útil do equipamento [63].

1.9.5. Tensão Interfacial

Na interface de separação entre dois líquidos imiscíveis, ou entre um líquido e um gás, forma-se uma força de atração entre as moléculas, denominada de tensão interfacial (TI). Essa propriedade é afetada pela presença de substâncias polares, mesmo em pequenas quantidades, que, além de afetarem as propriedades elétricas do óleo, possuem centros ativos que aceleram o seu envelhecimento. A medida da TI é representada pela força necessária para que um anel de platina rompa a interface água/óleo.

A medida desse parâmetro no sistema água-óleo visa exatamente inferir a quantidade de substâncias polares presentes no óleo, uma vez que tais substâncias tendem a concentrar-se na interface do sistema. Quanto maior a concentração de substâncias polares nessa interface, menor o valor da TI. Dessa forma, a quantificação dessa propriedade é utilizada como um meio de avaliar e monitorar o estado de oxidação do óleo, e também avaliar indiretamente o estado de degradação do papel, uma vez que esses compostos polares são oriundos da oxidação tanto do óleo quanto do papel. O valor limite para essa propriedade é de aproximadamente 46 mN/m para um óleo novo e de 17 mN/m para um óleo que deve ser

descartado, porém a avaliação desses valores limites depende do laboratório em que são feitas as análises e do sistema [64,65].

1.9.6. Ensaio de Cor

A cor é um parâmetro importante no processo de avaliação da degradação do sistema isolante, uma vez que durante o processo de oxidação do papel ocorrem reações de escurecimento enzimático, produzindo compostos que alteram a cor do óleo. O parâmetro cor é representado por um número que é comparado com um padrão de cor ASTM-D1500 para avaliar se o óleo está, ou não, degradado. A determinação deste parâmetro é feita através de um colorímetro Lovibond. Este instrumento analisa as cores de uma amostra por meio da luz transmitida ou refletida. Posteriormente, a medida da cor é feita por meio de comparação entre a cor da amostra analisada e a escala de cor Lovibond. Quanto maior o valor da cor, mais degradado se encontra o sistema isolante. Os valores para o parâmetro cor variam de 0,5 a 7,0, sendo que o limite aceitável é 2,5 para todos os transformadores de alta tensão [66].

1.10. Objetivos

- Construir modelos de Calibração Multivariada para prever os parâmetros físico-químicos TI e cor em amostras de OMIs fornecidas pelas CELG D, usando as técnicas espectroscópicas de FT-NIR, RMN de ^1H e Fluorescência Molecular.
- Obter modelos exploratórios e de Calibração Multivariada para imagens digitais de amostras de OMIs, incluindo amostras submetidas à degradação acelerada, nos formatos BMP, JPG, PNG e TIF e nos espaços de cor RGB, escala de cinza, HSI e CIELab.
- Utilizar a Fusão de Dados espectroscópicos de baixo nível para obter modelos de Calibração Multivariada, modelos discriminantes e modelos de Resolução de Curvas Multivariadas usando MCR-ALS.
- Avaliar o processo de degradação usando MCR-ALS e PARAFAC em amostras de OMIs fornecidas pela CELG D, e em amostras degradadas aceleradamente.

Capítulo 2: Metodología Quimiométrica

2. METODOLOGIA QUIMIOMÉTRICA

2.1. Tipos de Dados

Antes de começar a análise dos dados de primeira ou segunda ordem é necessário que eles sejam devidamente organizados. Dados de ordem zero são aqueles que um valor escalar é obtido para cada amostra e um vetor de dados resulta para um conjunto de análises. Podem ser citados, como exemplos, medidas de parâmetros físicos-químicos, como pH e acidez. Os dados de primeira ordem são aqueles em que para cada amostra é obtido um vetor e para um conjunto de análises será obtida uma matriz de dados. Nessa matriz de dados, as linhas correspondem às amostras e as colunas referem-se às variáveis. Um exemplo de dados de primeira ordem são as matrizes espectrais. Os dados de segunda ordem são aqueles em que para cada amostra é obtida uma matriz. Como exemplo têm-se as superfícies de Fluorescência Molecular e os dados obtidos através de imagens digitais. A Figura 17 ilustra a representação de cada um desses três tipos de dados [67].

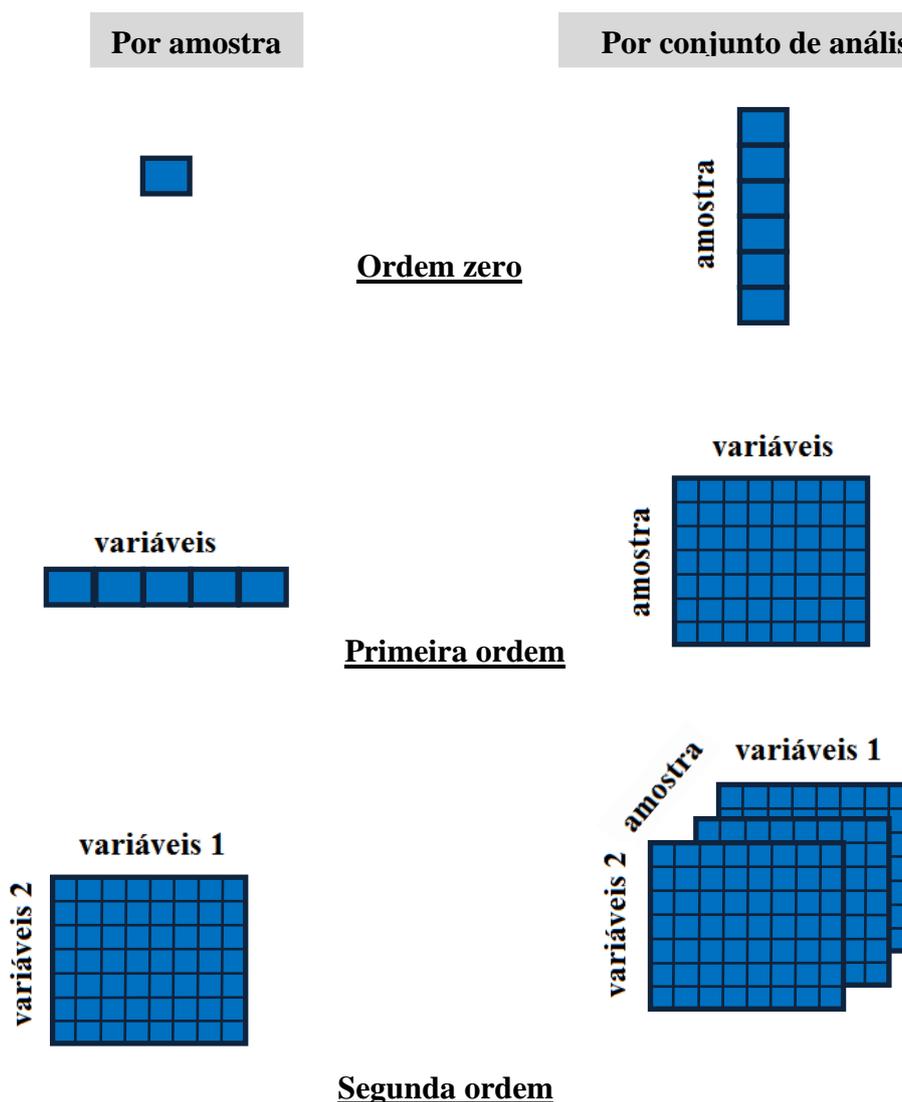


Figura 17. Representação dos dados de ordem zero, primeira e segunda ordem.

2.2. Pré-Processamento dos Dados Espectrais

Dados espectrais são muito utilizados em análises quantitativas, porém as técnicas espectroscópicas geram uma grande quantidade de informação. Parte dessa informação, no entanto, não se encontra correlacionada diretamente com o analito, podendo ocasionar distorções ao modelo e, conseqüentemente, conclusões errôneas. Para que esses problemas não ocorram, são utilizados métodos de pré-processamento como centrar os dados na média, normalizações, correção de espalhamento multiplicativo, cálculo de derivada, escalamento e alisamento *Savitsky-Golay*. No presente trabalho serão discutidos alguns pré-processamentos aplicados aos conjuntos de dados espectrais obtidos.

2.2.1. Centrar os Dados na Média

Centrar os dados na média consiste em fazer com que cada variável tenha média zero. Dessa forma, obtêm-se o valor médio de cada coluna da matriz de dados \mathbf{X} e, em seguida, subtrai-se essa média do valor de cada variável dessa mesma coluna, como pode ser observado na equação (2). Assim, é feita uma translação dos dados.

$$x_{\text{cm}(i,j)} = x_{(i,j)} - \bar{x}_j \quad (2)$$

onde:

$x_{\text{cm}(i,j)}$ = valor centrado na média para a variável j , na amostra i ;

$x_{(i,j)}$ = valor da variável j na amostra i ;

\bar{x}_j = média dos valores da coluna j , calculados pela equação (3), sendo que n corresponde ao número de amostras.

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} \quad (3)$$

2.2.2. Derivadas

A aplicação da primeira derivada em dados espectrais é uma etapa de pré-processamento que tem por objetivo corrigir desvios lineares na linha base dos espectros. Sendo que a primeira derivada corrige apenas a linha de base, enquanto que a segunda derivada corrige tanto a linha de base quanto os desvios não lineares. O método mais comum para a derivação é o método das diferenças finitas. Nesse método, a primeira derivada é calculada como a diferença entre duas medidas espectrais subsequentes. A segunda derivada é estimada pelo cálculo da diferença entre os dois pontos sucessivos do espectro derivado de primeira ordem. A estimativa da primeira e segunda derivada é definida pelas equações (4) e (5), respectivamente [68,69].

$$x'_i = x_i - x_{i-1} \quad (4)$$

$$x_i'' = x_i' - x_{i-1}' = x_{i-1} - 2x_i + x_{i+1} \quad (5)$$

onde x' é a primeira e x'' é segunda derivada.

Após a aplicação de derivadas nos espectros, as informações contidas ao longo das diferentes variáveis tornam-se acentuadas. Como não apenas os sinais espectrais, mas também os ruídos são ampliados, esse tipo de pré-processamento traz o inconveniente de diminuir a razão sinal/ruído.

2.2.3. Correção de Espalhamento Multiplicativo (MSC)

A correção de espalhamento multiplicativo (MSC, *Multiplicative Scatter Correction*) [70-72] é um pré-processamento matemático que tem por objetivo corrigir desvios de linha de base não lineares (*drifts*), causados pelo espalhamento multiplicativo da radiação. Estes efeitos são eliminados fazendo-se uma regressão linear entre as variáveis espectrais e as variáveis de um espectro de referência que pode ser o espectro médio. Assim, a MSC é feita em duas etapas, sendo que a primeira é a estimativa dos coeficientes, descrita pela equação (6).

$$\mathbf{x}_{org} = b_0 + b_{ref,1} \cdot \mathbf{x}_{ref} + \mathbf{e} \quad (6)$$

Na segunda etapa, descrita pela equação (7), é feita a correção do espectro usando os coeficiente b_0 e b_{ref} .

$$\mathbf{x}_{corr} = \frac{x_{org} - b_0}{b_{ref,1}} = \mathbf{x}_{ref} + \frac{\mathbf{e}}{b_{ref,1}} \quad (7)$$

onde \mathbf{x}_{org} é o espectro de uma amostra, \mathbf{x}_{ref} é um espectro de referência usado na etapa de pré-processamento, \mathbf{e} é parte não modelada de \mathbf{x}_{org} , \mathbf{x}_{corr} é o espectro corrigido, b_0 e $b_{ref,1}$ são as constantes estimadas a partir de uma regressão em mínimos quadrados de um espectro individual \mathbf{x}_{org} contra um espectro de referência \mathbf{x}_{ref} em todos os comprimentos de onda ou em um subconjunto. A vantagem deste pré-processamento em relação aos demais, é que o espectro corrigido se assemelha ao espectro original, auxiliando na sua interpretação.

2.2.4. Alisamento Savitzky-Golay

O procedimento de alisamento é feito com o objetivo de minimizar os ruídos espectrais. Para isso, é utilizado o algoritmo de *Savitzky-Golay* [73]. A característica desse procedimento é a redução dos ruídos por aproximadamente a raiz quadrada do número de pontos usados na convolução através de um filtro polinomial de janela móvel. O número de pontos ideal para a convolução é aquele que acarretará a menor distorção em relação aos dados originais.

2.2.5. Transformação Padrão Normal de Variação

A transformação padrão normal de variação (SNV, *Standard Normal Variate*) [74] minimiza os efeitos do espalhamento multiplicativo da radiação devido ao tamanho das partículas, tendo exatamente o mesmo objetivo do MSC. Isso é muito comum em espectros obtidos por espectroscopia Raman [75] e em espectros de NIR e MIR obtidos por reflectância difusa [76]. Ao aplicar SNV, o valor médio individual é subtraído a partir de cada espectro e o resultado é dividido pelo seu desvio padrão, conforme equação (8).

$$\mathbf{x}_{corr} = \frac{x_{org} - a_0}{s} \quad (8)$$

onde a_0 é a intensidade média de cada espectro e s é o desvio padrão espectral.

2.2.6. *Icoshift*

O algoritmo de otimização da correlação mediante deslocamentos por intervalos (*icoshift*, *Interval Correlation Shifting*) foi desenvolvido por Sarovani et al. [77]. Trata-se de uma ferramenta rápida e versátil para alinhamento espectral e cromatográfico, porque uma das dificuldades com o alinhamento de espectros é o fato dos deslocamentos dos sinais não serem uniformes em toda faixa espectral [78]. Para minimizar este problema divide-se o espectro em um número arbitrário de segmentos de modo que o deslocamento de cada sinal possa ser corrigido de forma independente. Este algoritmo alinha cada sinal analítico usando um sinal de referência, que pode ser um sinal real ou simulado, como a média ou a mediana. O

alinhamento é feito maximizando a correlação cruzada entre os intervalos definidos pelo usuário. Esta correlação máxima é calculada usando a Transformada Rápida de Fourier (FFT, *Fast Fourier Transform*). O algoritmo *icoshift* é composto por três partes essenciais:

- (1) Definição do intervalo;
- (2) Maximização da correlação cruzada de cada intervalo pela FFT;
- (3) Reconstrução do sinal.

O cálculo da função de correlação cruzada usando FFT é um método bem conhecido. Nas equações abaixo serão descritos o cálculo da correlação cruzada e do deslocamento usando FFT, conforme a referência [77]. Considerando duas funções, $r(x)$ e $s(x)$ em qualquer posição de deslocamento, u , a função de correlação cruzada chamada $\text{Corr}(r,s)_u$ é descrita pela equação (9).

$$\text{Corr}(r,s)_u = \int_{-\infty}^{\infty} r(x)s(x+u)dx \quad (9)$$

Considerando que a FFT para qualquer função $h(x)$ pode ser descrita pelas equações (10) e (11).

$$H(\chi) = \int_{-\infty}^{\infty} h(x) e^{2\pi i \chi x} dx \quad (10)$$

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\chi) e^{2\pi i \chi x} dx \quad (11)$$

onde $H(\chi)$ é a função da transformada de Fourier no domínio inverso do comprimento de onda χ , a transformada de Fourier frente e inversa pode ser denotada pela equação (12).

$$h(x) \Leftrightarrow H(\chi) \quad (12)$$

E, finalmente, o teorema de correlação discreta é mostrado na equação (13).

$$\text{Corr}(r,s)_u \Leftrightarrow R(\chi) * S(\chi) \quad (13)$$

onde S^* representa a multiplicação pelo complexo conjugado de $S(\chi)$, e o deslocamento otimizado entre as funções $r(x)$ e $s(x)$ é encontrado quando $\text{Corr}(r,s)_u$ é máxima.

2.2.7. Transformada Wavelet

A transformada *wavelet* é uma ferramenta de processamento de sinal usada em quimiometria desde os anos de 1990, que permite a análise de um sinal independente do tempo e da frequência [79,80]. Este método emprega uma função de base, chamada de *wavelet* mãe, que apresenta uma escala, ou janela, variável. Assim, uma função *wavelet* menor, ou mais estreita é utilizada para aproximar características nítidas, enquanto que uma outra mais ampla é utilizada para identificar tendências mais gerais. Isso permite que a transformada *wavelet* seja usada em dados espectrais para compressão de sinal, remoção de ruído e seleção de variáveis. Uma das vantagens deste método na remoção de ruído espectral é a possibilidade de serem utilizadas várias famílias de *wavelets*, o que não é possível com a Transformada de Fourier. Dentre as funções de base mais utilizadas podem ser destacadas a *Daubechies*, *Symmlet* e *Coiflet* [81].

Uma família de *wavelets* mãe pode ser construída através de uma função $\psi(x)$, que pode ser limitada em um intervalo finito. As *wavelets* filhas $\psi^{a,b}(x)$, definidas pela equação (14), são transladadas do ponto b e estendidas por um fator a .

$$\psi^{a,b}(t) = \frac{1}{\sqrt{|a|}} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad (14)$$

onde o parâmetro a está relacionado com a dilatação da função e refere-se à escala usada. O parâmetro b está relacionado com a translação ou localização da função *wavelet* mãe. O termo $|a|^{-1/2}$ corresponde a um fator de normalização para a energia da *wavelet*. O produto interno do sinal f com a função é calculado e é obtida a transformada *wavelet* contínua, definida pela equação (15).

$$W_{\psi}(f)(a,b) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) dt \quad (15)$$

A recuperação da função $f(t)$ é possível pela transformada *wavelet* inversa, que é definida pela equação (16).

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} W_f(a, b) \psi(t) db \frac{da}{a^2} \quad (16)$$

De uma forma geral, a compressão simultânea de sinais de um determinado subconjunto de dados usando transformada *wavelet* pode ser descrita em três etapas:

- (1) Os sinais são decompostos usando o filtro selecionado e posteriormente os coeficientes *wavelet* são organizados em uma matriz \mathbf{W} .
- (2) Um vetor representando a variância dos coeficientes *wavelets*, é calculado à partir das colunas de \mathbf{W} .
- (3) A matriz \mathbf{W} é comprimida para as colunas associadas aos coeficientes com maiores variâncias [82].

2.3. *Análise de Componentes Principais*

A base fundamental para a maioria dos métodos estatísticos multivariados é a análise de componentes principais (PCA, *Principal Components Analysis*) [83-87]. Esse método começou a ser utilizado no tratamento de dados químicos no final da década de 60, ainda com o nome de análise de fatores. O objetivo da PCA é reduzir o espaço multidimensional para melhor visualização e compreensão do conjunto de dados. Isso é feito através da projeção das amostras em um novo sistema de eixos, chamados de componentes principais (PCs), como pode ser observado na Figura 18.

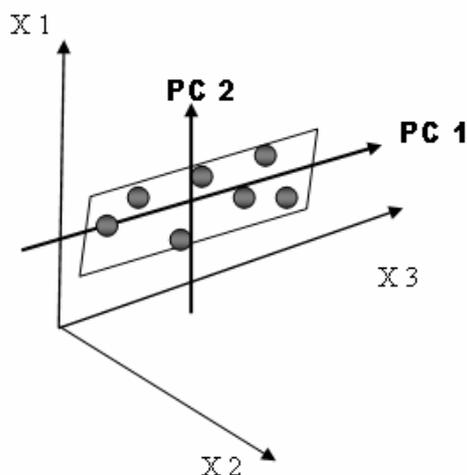


Figura 18. Representação das duas primeiras PCs em um sistema tridimensional.

Nesse novo sistema de eixos cada uma das PCs é gerada a partir da combinação linear das m -variáveis originais. A decomposição da matriz dos dados originais, \mathbf{X} , é feita conforme a equação (17) e pode ser representada pelo esquema da Figura 19, sendo \mathbf{T} chamada de matriz de escores e \mathbf{L} conhecida como matriz de pesos (*loadings*).

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{L}^T \quad (17)$$

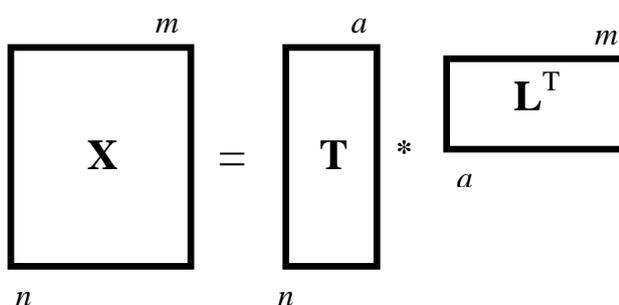


Figura 19. Representação da decomposição da matriz de dados \mathbf{X} em escores e pesos.

Os escores representam a projeção das amostras nesse novo sistema de coordenadas e os pesos são os coeficientes que medem a importância de cada variável original em cada PC. Os pesos são os cossenos dos ângulos entre a PC e os eixos das variáveis originais. Quanto mais próximo de ± 1 , maior será a influência de uma determinada variável na descrição dessa PC; quanto mais próximo de zero, menor será sua influência. Dessa forma, através da análise

dos pesos é possível identificar as variáveis que mais contribuem para a descrição de cada conjunto de dados. As combinações lineares das m -variáveis originais que geram cada PC podem ser representadas pela equação (18).

$$PC_i = x_{i1}p_1 + x_{i2}p_2 + \dots + x_{im}p_m \quad (18)$$

onde x_{ij} (para $j = 1, 2, \dots, m$) é a j -ésima variável original da i -ésima PC e p_j (para $j = 1, 2, \dots, m$) é o j -ésimo coeficiente que mede a importância dessa variável i -ésima PC, ou seja, é o peso da cada variável na combinação linear. A escolha do número de PCs a ser utilizado na construção do modelo é feita considerando o seu percentual de variância total explicada, além da variância residual. A variância total consiste na soma das variâncias individuais de cada PC.

2.4. Calibração Multivariada

Calibração é um conjunto de operações que estabelecem uma relação matemática entre medidas instrumentais e parâmetros físico-químicos de interesse. Esse processo envolve duas fases: na primeira, chamada de calibração, ocorre a construção do modelo; na segunda, chamada de previsão, é verificada a validade do modelo.

Os métodos de calibração podem ser divididos quanto à dimensionalidade e complexidade dos dados em calibração de: ordem zero, primeira e superior (segunda ordem ou mais) [88]. Dentre os métodos de calibração de primeira ordem, os mais utilizados em tratamentos de dados químicos são: regressão linear múltipla (MLR, *Multiple Linear Regression*), regressão por componentes principais (PCR, *Principal Components Regression*) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, *Partial Least Squares*). Para dados de segunda ordem, o método de calibração mais empregado é o dos mínimos quadrados parciais multilinear (N-PLS, *N-way Partial Least Squares*).

2.4.1. PLS

O PLS [89-94] tem por objetivo extrair informações relevantes de um conjunto de dados espectrais para correlacioná-las com uma ou mais variáveis de interesse, sendo

considerado o método de regressão mais utilizado na construção de modelos de calibração para dados de primeira ordem.

O modelo PLS reduz o espaço multivariado através da criação de um novo conjunto de variáveis chamadas variáveis latentes, que podem ser decompostas em escores e pesos e são combinações lineares das variáveis espectrais originais.

As variáveis de interesse (por exemplo, a TI de OMIs) são chamadas de variáveis dependentes e são representadas pela matriz \mathbf{Y} ou vetor \mathbf{y} . Para que o modelo matemático seja construído é necessário que se tenha alguma informação a respeito dessas variáveis dependentes. Essas informações são obtidas pela correlação com outras variáveis chamadas de variáveis independentes e representadas pela matriz \mathbf{X} . Exemplos dessas variáveis independentes são os sinais analíticos que podem ser relacionados com as propriedades físico-químicas. Na construção do modelo PLS ocorre a decomposição simultânea das matrizes de dados \mathbf{X} (variáveis independentes) e \mathbf{Y} (variáveis dependentes). O processo de decomposição dessas matrizes pode ser representado pelas equações (19) e (20).

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} = \sum \mathbf{t}_h \mathbf{p}_h^T + \mathbf{E} \quad (19)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F} = \sum \mathbf{u}_h \mathbf{q}_h^T + \mathbf{F} \quad (20)$$

onde \mathbf{T} e \mathbf{U} contêm os escores para as duas matrizes de dados, respectivamente, e \mathbf{P} e \mathbf{Q} contêm os respectivos pesos. \mathbf{E} e \mathbf{F} são as matrizes dos resíduos contendo a parte não modelada dos dados. As equações (19) e (20) podem ser representadas pelo esquema da Figura 20.

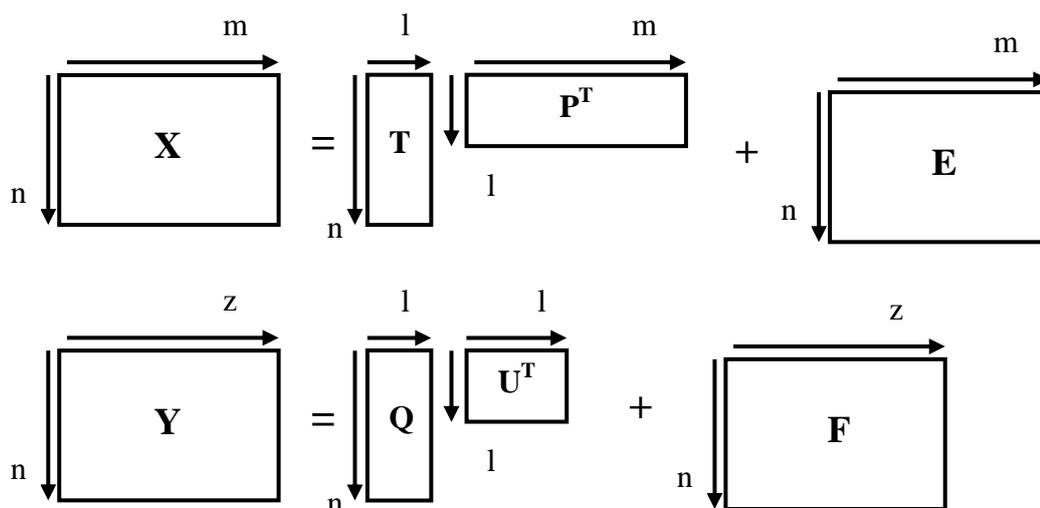


Figura 20. Decomposição das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} no modelo PLS

Após a decomposição das matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} , é estabelecida uma relação linear entre os escores de \mathbf{X} e os escores de \mathbf{Y} para cada variável latente (VL), conforme as equações (21) e (22).

$$\mathbf{u}_h = \mathbf{b}_h \mathbf{t}_h \quad (21)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T} \mathbf{B} \mathbf{Q}^T + \mathbf{F} \quad (22)$$

onde \mathbf{b} é o vetor contendo os coeficientes de regressão linear da regressão do modelo para cada variável latente. O índice h da equação indica o número de variáveis latentes do modelo. Desta maneira, os escores de \mathbf{Y} (matriz \mathbf{U}) podem ser previstos a partir dos escores de \mathbf{X} (matriz \mathbf{T}) e, assim, a variável de interesse pode ser prevista por meio dos dados espectrais contidos em \mathbf{X} .

O modelo descrito acima é chamado PLS1. O modelo PLS2 é utilizado quando mais uma variável dependente é prevista (\mathbf{Y} é uma matriz). Neste trabalho foram utilizados PLS1 e PLS2 para determinar os parâmetros de TI e cor, uma vez que esses dois parâmetros apresentam uma alta correlação.

2.4.2. Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais

A análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA, *Partial Least Squares-Discriminant Analysis*) é um método de classificação supervisionada [95-97], sendo considerado uma extensão do PLS, no qual a variável dependente y assume valores binários. A avaliação da exatidão do modelo discriminante é feita através dos cálculos dos parâmetros sensibilidade e especificidade.

A sensibilidade descreve a capacidade do modelo de reconhecer corretamente as amostras pertencentes a cada classe e é definida como a proporção de verdadeiros positivos em relação ao número total de amostras classificadas como pertencentes à classe (verdadeiros totais). A especificidade caracteriza a capacidade da classe em rejeitar as amostras de todas as outras classes e é definida como a proporção entre os verdadeiros negativos e os negativos totais. A sensibilidade e a especificidade podem ser calculadas de acordo com as equações (23) e (24) [98].

$$\text{Sensibilidade} = \frac{VP}{(VP+FN)} \quad (23)$$

$$\text{Especificidade} = \frac{VN}{(VN+FP)} \quad (24)$$

onde, VP são verdadeiros positivos, FN são falsos negativos, VN são os verdadeiros negativos e FP são os falsos positivos

Uma forma de analisar graficamente os resultados obtidos pelo modelo classificatório é através da curva de características de operativa do receptor (ROC, *Receiver Operating Characteristic*). A curva ROC é um gráfico de sensibilidade (ou taxa de verdadeiros positivos) versus taxa de falsos positivos.

2.4.3. Seleção de Variáveis por VIP

Variáveis de importância na projeção (VIP, *Variable Importance in the Projection*) [99,100] é a soma ponderada dos quadrados dos pesos (*weights*) do modelo PLS, sendo, portanto, um resumo da importância de uma variável para a modelagem dos dados de \mathbf{X} e \mathbf{Y} . A estimativa dos valores de VIP é feita através dos mínimos quadrados parciais e a escolha

dos maiores valores é considerado como um procedimento de seleção de variáveis. Os valores de VIPs são estimados de acordo com a equação (25) [101].

$$\text{VIP}_j = \sqrt{\frac{\sum_{f=1}^F w_{jf}^2 \cdot \text{SSY}_f \cdot J}{\text{SSY}_{\text{total}} \cdot F}} \quad (25)$$

onde w_{jf} são os pesos do modelo PLS, SSY_f é a soma dos quadrados da variância explicada por cada componente, J é o número de variáveis, $\text{SSY}_{\text{total}}$ é a soma dos quadrados da variância explicada total e F é o número total de componentes. Os pesos de um modelo PLS refletem a covariância entre as variáveis dependentes e independentes e a inclusão dos pesos na estimativa do cálculo dos VIPs é o que permite que essas variáveis mostrem não apenas o quanto a variável dependente é descrita, mas também como que as variáveis independentes são importantes para o modelo. Uma variável com um valor de VIP próximo ou superior a 1 (um) pode ser considerada importante. Enquanto que variáveis com valores de VIP significativamente menores do que 1 são menos importantes e podem ser excluídos do modelo.

2.4.4. Mínimos Quadrados Parciais Desdobrados

Mínimos quadrados parciais desdobrado (*Unfold-PLS, Unfold-Partial Least Squares*) é um método de calibração aplicado em um conjunto de dados de ordem superior. Neste método o arranjo de dados tridimensionais $\underline{\mathbf{X}}$, de dimensões I, J e K , é desdobrado de modo que a combinação $(J.K)$ passe a ser uma única variável originando, desse modo, uma matriz de dados com dimensões $I \times J.K$, como pode ser observado na Figura 21 [102]. Após a etapa de desdobramento da matriz de ordem superior, o novo conjunto de dados bidimensionais é processado com os métodos multivariados para dados de primeira ordem, como PCA e PLS.

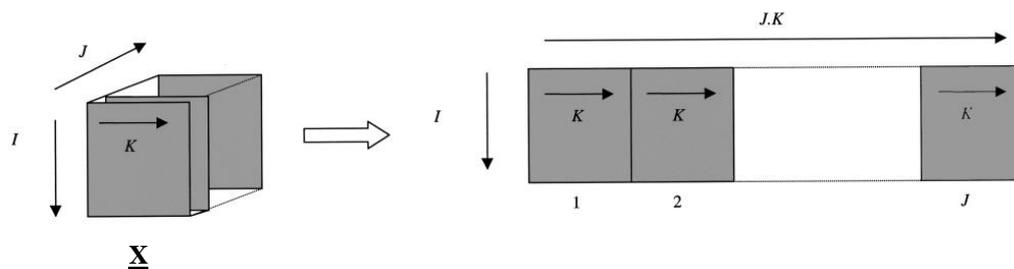


Figura 21. Representação da decomposição de um tensor $\underline{\mathbf{X}}$ desdobrado em uma matriz de dados bidimensionais ($I \times J.K$) [102].

2.4.5. *Mínimos Quadrados Parciais Multilinear (N-PLS)*

N-PLS [103-106] é um método de calibração multivariada que pode ser usado para tratar um arranjo de dados multidimensionais, sendo uma extensão do método PLS para dados de 2ª ordem. O método N-PLS relaciona um arranjo trilinear de variáveis independentes $\underline{\mathbf{X}}$ (I , J e K), com uma matriz ou vetor de variáveis dependentes \mathbf{Y} . Nesse modelo o arranjo trilinear $\underline{\mathbf{X}}$ é decomposto de maneira trilinear, de forma a encontrar a máxima covariância entre os escores de $\underline{\mathbf{X}}$ (matriz cúbica de dados independentes) e \mathbf{Y} (matriz contendo uma propriedade físico-química, por exemplo). A principal diferença em relação ao PARAFAC é a modelagem simultânea dos dados das variáveis dependentes e independentes.

Para a construção do modelo N-PLS são necessárias duas etapas, similares ao modelo PLS: a etapa de calibração e a etapa de validação. Na calibração, o arranjo $\underline{\mathbf{X}}$ é decomposto em escores (\mathbf{t}_n) e pesos (*weights*, \mathbf{w}_j e \mathbf{w}_k), conforme representado na Figura 22.

$$\underline{\mathbf{X}} \Rightarrow \underline{\mathbf{X}} = \begin{matrix} \swarrow^{wk_1} \\ |_{t_1} \\ \nwarrow^{wj_1} \end{matrix} + \begin{matrix} \swarrow^{wk_2} \\ |_{t_2} \\ \nwarrow^{wj_2} \end{matrix} + \begin{matrix} \swarrow^{wk_3} \\ |_{t_3} \\ \nwarrow^{wj_3} \end{matrix} + \underline{\mathbf{E}}$$

Figura 22. Representação geométrica da decomposição de um arranjo tridimensional para o modelo N-PLS.

Nessa figura, $\underline{\mathbf{X}}$ é o arranjo tridimensional, $\mathbf{T}(I, F)$ é a matriz relacionada ao modo das amostras (escores) e as matrizes $\mathbf{W}^J (J, F)$ e $\mathbf{W}^K (K, F)$ são relacionadas às outras duas dimensões. Ou seja, elas são as matrizes dos pesos contendo as informações a respeito das

variáveis, e o arranjo $\underline{\mathbf{E}}$ contém os resíduos. Essa decomposição pode ser representada pela equação (26).

$$\underline{\mathbf{X}}_{ijk} = \sum \mathbf{t}_{ij} \mathbf{w}_{jf}^J \mathbf{w}_{kf}^K + \underline{\mathbf{E}}_{ijk} \quad (26)$$

A matriz \mathbf{Y} também é decomposta em escores e pesos, podendo ser representada pelo esquema da Figura 23 e pela equação (27).

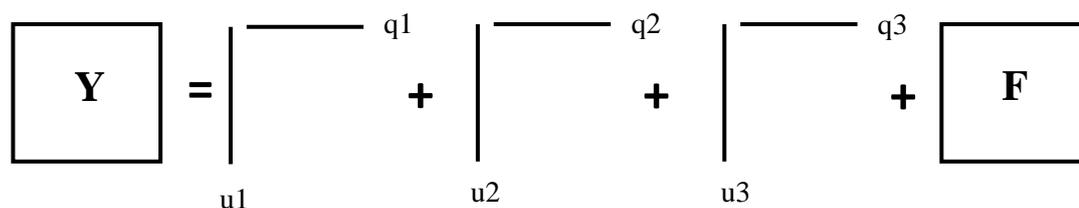


Figura 23. Representação esquemática da decomposição da matriz \mathbf{Y} para o modelo N-PLS.

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U}\mathbf{Q}^T + \mathbf{F} \quad (27)$$

onde \mathbf{Y} é a matriz contendo os parâmetros físico-químicos, \mathbf{U} é a matriz contendo os escores de \mathbf{Y} , \mathbf{Q} é a matriz contendo os pesos de \mathbf{Y} e \mathbf{F} é a matriz de resíduos de \mathbf{Y} que, assim como no arranjo $\underline{\mathbf{X}}$, não podem ser explicados pelo modelo. Para relacionar a matriz de escores de $\underline{\mathbf{X}}$ com a matriz de escores de \mathbf{Y} é necessário encontrar uma relação linear entre a matriz de dados e a matriz da propriedade físico-química. Essa relação linear é representada pela equação (28).

$$\mathbf{U} = \mathbf{T}\mathbf{b} \quad (28)$$

onde \mathbf{b} é uma matriz contendo os coeficientes de regressão linear entre o arranjo de dados $\underline{\mathbf{X}}$ e \mathbf{Y} . A estimativa \mathbf{Y} para novas amostras pode ser feita a partir de novos escores \mathbf{T}^* , conforme a equação a equação (29).

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}\mathbf{b}^T \quad (29)$$

2.5. Avaliação dos Modelos

A avaliação da qualidade dos modelos de calibração e validação pode ser feita através do cálculo da raiz do erro médio quadrático de calibração (RMSEC, *Root Mean Square Error of Calibration*), da raiz do erro médio quadrático de previsão (RMSEP, *Root Mean Square Error of Prediction*), do viés ou *Bias* (valor médio dos resíduos) [107] e do erro relativo percentual (RE%), calculados de acordo com as equações (30), (31) e (32).

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{ref}} - y_{\text{pred}})^2}{n}} \quad (30)$$

$$\text{RE}(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{ref}} - y_{\text{pred}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{\text{ref}})^2}} \quad (31)$$

$$\text{Bias} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{ref}} - y_{\text{pred}})}{n} \quad (32)$$

onde y_{ref} e y_{pred} são, respectivamente, os valores de referência e os valores previstos e n é o número de amostras no conjunto de validação. Outros dois parâmetros que podem ser utilizados na avaliação dos modelos são a razão de desempenho do desvio (RPD, *Residual Predictive Deviation*) [108,109] e a razão de intervalo de erro (RER, *Ratio Error Range*) [110]. Esses parâmetros são definidos pelas equações (33), (34) e (35).

$$\text{RPD}_{\text{cal}} = \text{SD}_{\text{cal}} / \text{RMSECV} \quad (33)$$

$$\text{RPD}_{\text{val}} = \text{SD}_{\text{val}} / \text{RMSEP} \quad (34)$$

$$\text{RER} = \frac{\text{range}(y_{\text{ref}})}{\text{SD}(y_{\text{ref}} - y_{\text{pred}})} \quad (35)$$

onde SD_{cal} é o desvio padrão das amostras previstas para conjunto de calibração e SD_{val} para a validação. O RPD é um parâmetro utilizado na comparação de dois ou mais modelos e trata-se de um parâmetro adimensional. O RPD pode ser interpretado como a razão entre o desvio padrão da população (SD) e o desvio padrão dos erros de predição (RMSEP), sendo usado para avaliar a capacidade preditiva dos modelos de calibração, independente da amplitude da faixa analítica. Idealmente, o RMSEP deve ser muito menor do que SD_{val} .

2.6. Métodos de Resolução de Curvas

2.6.1. Resolução de Curvas Multivariada usando Mínimos Quadrados Alternados (MCR-ALS)

A resolução de curvas multivariada por mínimos quadrados alternados (MCR-ALS, *Multivariate Curve Resolution–Alternating Least Squares*) [111-115] é um método de resolução de curvas para dados de primeira e segunda ordem, que utiliza uma metodologia alternada para encontrar de forma iterativa as matrizes dos perfis de concentração e respostas instrumentais. O MCR-ALS assume que os dados experimentais seguem um modelo bilinear, representado matricialmente pela equação (36).

$$\mathbf{D} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T + \mathbf{E} \quad (36)$$

onde \mathbf{D} é a matriz de dados (matriz de espectros, por exemplo), \mathbf{C} é a matriz dos perfis de concentração das espécies químicas e a matriz \mathbf{S}^T contém os espectros puros. A matriz \mathbf{E} contém os resíduos após a decomposição de \mathbf{D} . A Figura 24 ilustra essa decomposição geométrica para o modelo MCR.

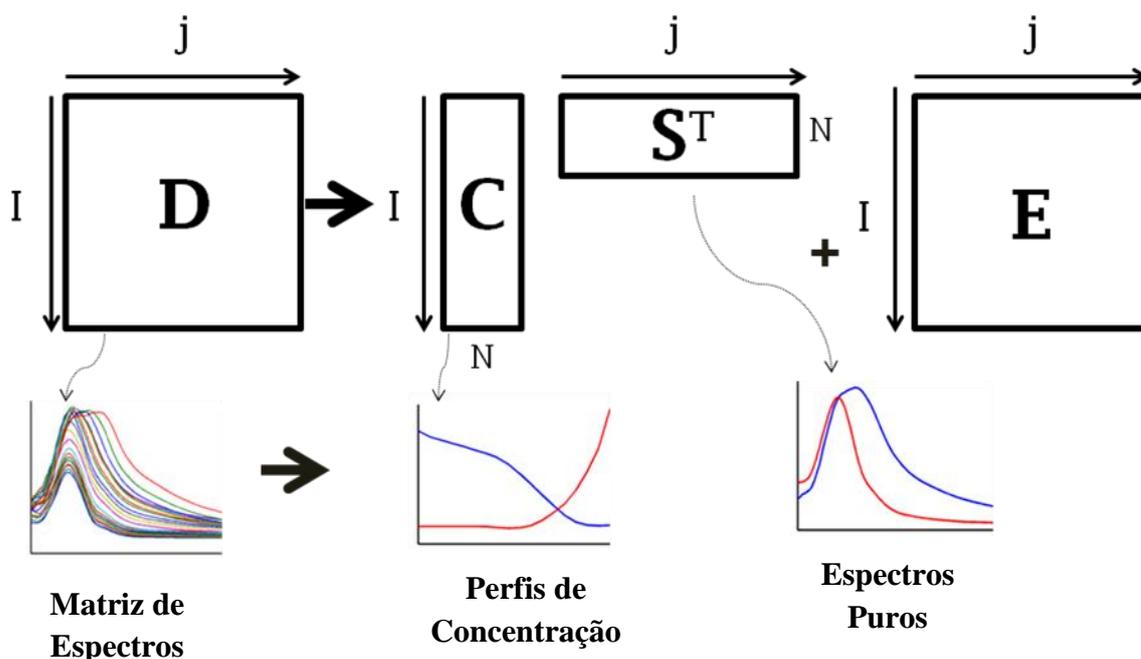


Figura 24. Representação geométrica da decomposição da matriz D (dados espectrais) para o modelo MCR.

O critério de convergência do modelo MCR-ALS baseia-se na comparação dos valores da falta de ajuste (LOF, *Lack Of Fit*), obtidos em iterações sucessivas. Os valores de LOF são calculados de acordo com a equação (37).

$$\text{LOF (\%)} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i,j} e_{i,j}^2}{\sum_{i,j} d_{i,j}^2}} \quad (37)$$

onde $d_{i,j}$ é um elemento da matriz experimental D e $e_{i,j}$ é o resíduo obtido a partir da diferença entre os dados experimentais e os dados resolvidos pelo modelo. Outros dois parâmetros utilizados na avaliação dos modelos são a variância explicada (VE) e a correlação (r) entre os espectros resolvidos pelo modelo MCR-ALS e o espectro real de uma espécie. Os parâmetros VE e r são definidos para os modelos MCR-ALS pelas equações (38) e (39), respectivamente.

$$\text{VE(\%)} = \frac{\sum_i \sum_j d_{ij}^2}{\sum_i \sum_j d_{ij}^2} \quad (38)$$

$$r = \cos \gamma = \frac{\mathbf{S}^T \mathbf{S}_i}{\|\mathbf{S}_i\| \cdot \|\mathbf{S}_i\|} \quad (39)$$

onde γ é o ângulo entre o vetor associado ao perfil espectral resolvido pelo MCR-ALS (\hat{S}_i) e o vetor do perfil espectral real (S_i), para uma determinada espécie i .

O procedimento operacional geral para o cálculo do MCR-ALS inclui as seguintes etapas:

1. Determinar o número de compostos em \mathbf{D} .
2. Estimar a matriz \mathbf{C} inicial.
3. Usando a estimativa inicial da matriz \mathbf{C} , calcular a matriz \mathbf{S}^T , empregando as restrições adequadas.
4. Usando a estimativa da matriz \mathbf{S}^T , calcular a matriz \mathbf{C} usando as restrições adequadas.
5. A partir do produto das matrizes \mathbf{C} e \mathbf{S}^T obtido através das etapas anteriores e de cada ciclo iterativo, a estimativa da matriz \mathbf{D} (dados original) é calculada.
6. Repetir as etapas 3, 4 e 5 até atingir a convergência.

O número de compostos da matriz \mathbf{D} pode ser determinada utilizando uma PCA, ou pode ser conhecido preliminarmente. De qualquer forma, o número de componentes da matriz \mathbf{D} não deve ser um parâmetro fixo, e a resolução do sistema deve considerar diferentes números de componentes. O MCR-ALS utiliza as matrizes \mathbf{C} , ou \mathbf{S}^T , completas durante a otimização, ao invés de otimizar os perfis um por vez.

2.6.2. Processo de Resolução Iterativa com ALS

As estimativas iniciais para \mathbf{C} e \mathbf{S}^T são otimizadas usando a equação (36) de forma iterativa por meio do algoritmo ALS. A cada iteração, novas estimativas das matrizes \mathbf{C} e \mathbf{S}^T são obtidas pelas equações (40) e (41).

$$\mathbf{C}^+ \mathbf{D}^* = \mathbf{C}^+ \mathbf{C} \mathbf{S}^T = \mathbf{S}^T \quad (40)$$

$$\mathbf{D}^* (\mathbf{S}^T)^+ = \mathbf{C} (\mathbf{S}^T) (\mathbf{S}^T)^+ = \mathbf{C} \quad (41)$$

onde \mathbf{D}^* é a matriz de dados experimentais reconstruída por PCA para o número dos componentes selecionados, \mathbf{C}^+ é a pseudoinversa da matriz \mathbf{C} e $(\mathbf{S}^T)^+$ é a pseudoinversa da matriz \mathbf{S} . A utilização de \mathbf{D}^* , em vez da matriz experimental \mathbf{D} , melhora a estabilidade do cálculo, porque ao utilizar PCA uma quantidade considerável de ruído é removida a partir dos dados experimentais. Estes cálculos são repetidos até que a diferença entre os resíduos de uma iteração e os da próxima seja inferior a um valor pré-determinado.

2.6.3. Matrizes Aumentadas

Uma matriz de dados aumentada é um arranjo das várias matrizes obtidas a partir de diferentes experimentos, ou diferentes amostras, em que há pelo menos uma dimensão em comum (linhas ou colunas). Estas matrizes podem ser analisadas em conjunto, de forma que possam ter suas colunas aumentadas (*column-wise*), suas linhas aumentadas (*row-wise*) ou ambas. A Figura 25 ilustra estes arranjos.

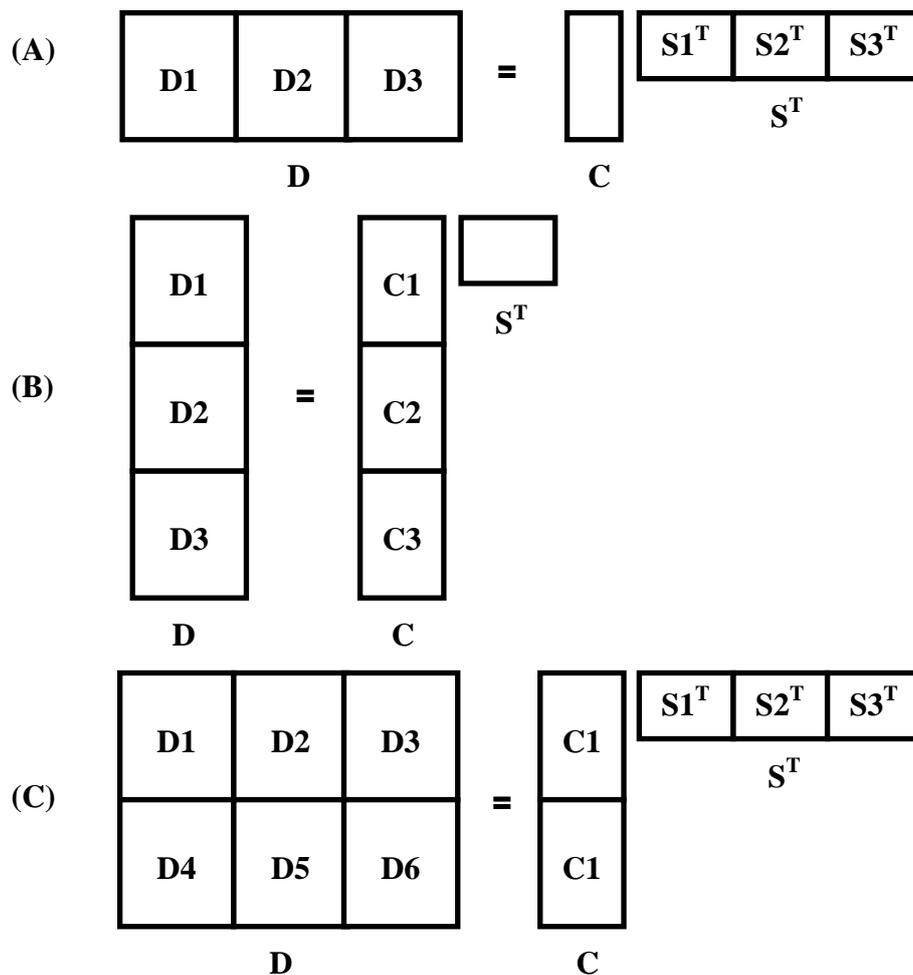


Figura 25. Representação das matrizes aumentadas (A) *column-wise*; (B) *row-wise*; (C) *column-wise* e *row-wise*.

2.6.4. Ambiguidade de Rotação

A principal questão teórica que afeta a resolução dos dados em MCR é a não-unicidade da solução, a chamada ambiguidade de rotação. Considerando que as incertezas relacionadas ao ruído em MCR são inerentes à medida instrumental, a ambiguidade é um problema ligado ao procedimento de modelagem em si. As ambiguidades são consequência da existência de várias soluções que satisfazem às restrições aplicadas e que se ajustam bem ao conjunto de dados. De um modo geral, as ambiguidades podem estar relacionadas à escala (ambiguidade de intensidade) ou às mudanças na forma dos perfis pretendidos (ambiguidade

rotacional), sendo essa última a mais problemática para a robustez e a interpretação dos resultados obtidos [116].

Várias abordagens têm sido propostas para resolver esse problema. A forma mais simples é limitar o leque de possíveis soluções através da aplicação de restrições. A ambiguidade de rotação também afeta a quantificação dos compostos químicos. Dessa forma, uma maneira de evitar esse problema é incluir informações extras durante a resolução, tais como espectros ou cromatogramas de referência (sinais analíticos de padrões de compostos presentes no conjunto de dados).

Durante as iterações do modelo MCR-ALS é possível impor restrições, como não negatividade, unimodalidade, *closure*, trilinearidade e/ou seletividade. O uso dessas restrições pode facilitar a convergência dos cálculos, resolvendo as ambiguidades rotacionais e dando significado químico às soluções computadas.

2.6.5. Não Negatividade

Ao aplicar a restrição de não negatividade as concentrações das espécies químicas e/ou os valores de absorvância dos espectros assumem valores positivos ou iguais a zero. Embora essa restrição seja genérica, existem alguns dados espectroscópicos em que as absorções podem assumir valores positivos ou negativos. Ao aplicar a restrição de não negatividade é possível reduzir o conjunto de possíveis soluções para um subconjunto menor. No entanto, o problema da ambiguidade rotacional é apenas parcialmente resolvido. Em contrapartida, o conjunto de soluções apresenta um significado físico. Na Figura 26 pode ser observada a representação dos dois espectros antes e após a aplicação da restrição de não negatividade [117-119].

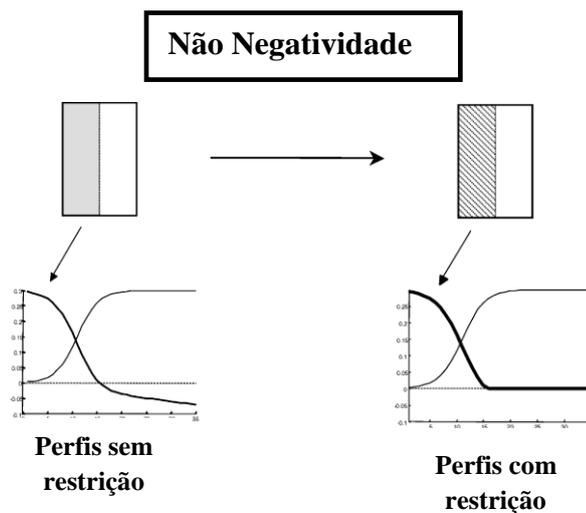


Figura 26. Representação dos espectros antes e após a aplicação da restrição de não negatividade.

2.6.6. Unimodalidade

Em uma grande variedade de situações, os perfis de concentração têm uma forma unimodal, ou seja, eles só apresentam um único máximo. Esse é o caso, por exemplo de perfis de eluição cromatográfica e também dos perfis de concentração em sistemas baseados em reações. Em contrapartida, os perfis espectrais geralmente não são unimodais. Alguns outros tipos de sinais instrumentais podem ser unimodais, como sinais eletroquímicos. Sempre que a forma dos perfis for unimodal, pode ser aplicada a restrição de unimodalidade. Nesse caso, o que se pretende é evitar a formação de máximos secundários. Na Figura 27 pode ser observada uma representação de dois espectros antes e após a aplicação da restrição de unimodalidade [117-119].

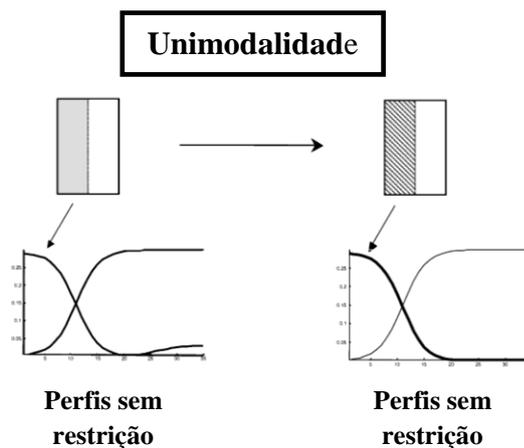


Figura 27. Representação dos espectros antes e após a aplicação da restrição de unimodalidade.

2.6.7. Sistema Fechado (closure)

Esta restrição pode ser aplicada quando a soma das concentrações de todas as espécies que participam da reação, ou a soma de algumas delas, é considerada constante em cada fase da reação. A restrição *closure* pode ser considerada uma restrição de balanço de massa. A principal vantagem da aplicação desta restrição consiste na redução da ambiguidade rotacional presente na solução resolvida. Na Figura 28 pode ser observada a representação dos espectros antes e após a aplicação da restrição *closure*.

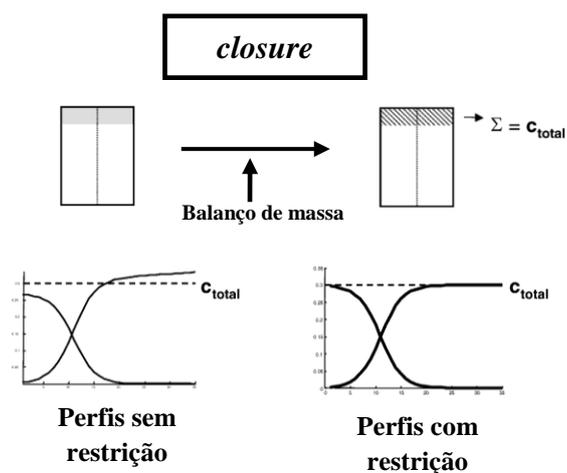


Figura 28. Representação de espectros antes e após a aplicação da restrição *closure*.

2.6.8. Seletividade

A restrição de seletividade é aplicada com objetivo de suprimir a ambiguidade rotacional durante a construção do modelo. Esta restrição pode ser aplicada tanto nos perfis de concentração (matriz **C**) quanto nos perfis espectrais (matriz **S**). No entanto, a aplicação da restrição na matriz de concentração é mais comum. Dessa forma, a primeira etapa é decidir quantos e quais componentes (espécies) devem ser restringidos. Essa decisão é feita com base no conhecimento do conjunto de dados. Uma melhor forma de restringir a matriz **D** é adicionar informações referentes ao conjunto de dados como, por exemplo, espectros ou cromatogramas de padrões de compostos que podem estar presentes nos dados originais.

Uma vez decidido o número e em quais componentes serão aplicados a restrição, a segunda etapa consiste na construção de uma matriz chamada \mathbf{C}_{sel} com dimensão igual à matriz dos perfis de concentração obtida pelo modelo. Na matriz \mathbf{C}_{sel} são definidos valores não numéricos (NaN) para os perfis de concentração irrestritos e valores iguais a zero para os componentes que se deseja restringir. Uma consideração importante é que a identidade dos componentes é definida pela sequência que se segue na matriz de estimativas iniciais [117-119].

2.7. PARAFAC

A Análise de Fatores Paralelos (PARAFAC, *PARallel FACtor analysis*) é um método de decomposição multilinear que é uma generalização do método bilinear PCA [120-124]. Esse método foi proposto no início dos anos 70 por pesquisadores da área da psicologia (psicometria) e é uma generalização da PCA para dados de ordem superior.

No modelo PARAFAC o conjunto de dados multidimensionais representados por uma matriz cúbica $\underline{\mathbf{X}}$ de dimensões (I, J, K) é decomposto em três matrizes de pesos **A** (I, F) , **B** (J, F) e **C** (K, F) , em que F é o número de fatores do modelo, e as matrizes **A**, **B** e **C** são as matrizes contendo os perfis de cada fator em cada dimensão.

Para o modelo PARAFAC a decomposição do arranjo tridimensional é expressa matematicamente pela equação (42), em que o arranjo $\underline{\mathbf{X}}_{i,j,k}$ é a matriz cúbica; a , b e c são os elementos das matrizes **A**, **B** e **C**; e $\underline{\mathbf{E}}_{i,j,k}$ é a matriz dos resíduos. Outra forma de representar o

modelo PARAFAC é matricial, como mostrado na equação (43), na qual o símbolo \otimes representa o produto Khatri-Rao [125].

$$\underline{\mathbf{X}}_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + \underline{\mathbf{E}}_{ijk} \quad (42)$$

$$\underline{\mathbf{X}} = \mathbf{A}(\mathbf{C} \otimes \mathbf{B})^T + \underline{\mathbf{E}} \quad (43)$$

Na Figura 29 é ilustrada a decomposição do arranjo $\underline{\mathbf{X}}$ na forma de tríades, cada uma representando um fator.

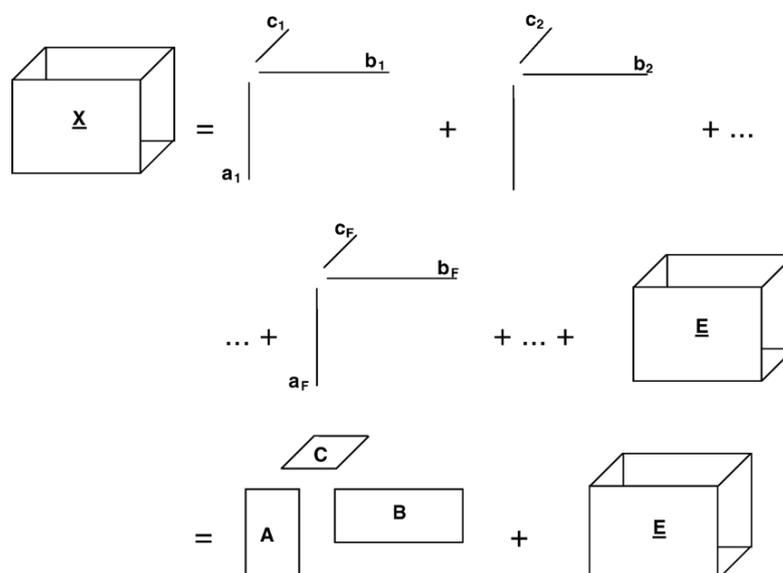


Figura 29. Representação geométrica decomposição trilinear para o modelo PARAFAC.

As aplicações do modelo PARAFAC envolvem alguns aspectos fundamentais, dentre eles: a consistência multilinear dos dados, o método de inicialização do algoritmo, o critério de convergência, as restrições impostas ao modelo e o número ideal de fatores. O algoritmo usado para resolver o modelo PARAFAC é o ALS. Esse algoritmo assume, sucessivamente, os pesos em dois modos e, então, estima o conjunto desconhecido de parâmetros do último modo. O ALS pode ser iniciado a partir de valores aleatórios ou usando algum tipo de decomposição dos dados, decomposição trilinear direta (DTD, *Direct Trilinear Decomposition*) ou decomposição em valores singulares (SVD, *Singular Value Decomposition*). Normalmente, o padrão usado no PARAFAC é a DTD [126]. O algoritmo

converge iterativamente até atingir um critério de convergência como um número de iterações previamente definidos, o que costuma ser uma diferença de ajuste entre sucessivas iterações. As restrições impostas ao modelo, tais como não negatividade, ortogonalidade e unimodalidade, são alternativas utilizadas para melhorar as soluções do algoritmo e torná-las mais realistas.

A escolha do número de fatores é de grande importância na construção do modelo. Porém, dependendo do conjunto analisado, essa escolha não é muito simples, não existindo um critério único. Em sistemas não muito complexos, a escolha pode ser feita com base no conhecimento prévio do número de espécies. Para um conjunto de dados em que não haja esse conhecimento preliminar, essa escolha pode ser feita utilizando critérios como a variância explicada pelo modelo ou através do diagnóstico de consistência trilinear (CORCONDIA, *CORCONDIA*, *CORCONDIA* *CONSistency* *DIAGnostic*) [127]. Um valor de CORCONDIA superior a 90% indica a adequação do modelo PARAFAC; um valor em torno de 50% indica deficiência de trilinearidade; valores próximos de zero, ou negativos, indicam inconsistência trilinear. O teste de consistência do núcleo é definido pela equação (44).

$$\text{CORCONDIA} = 100 * \left(1 - \frac{\sum_{d=1}^F \sum_{e=1}^F \sum_{f=1}^F (g_{\text{def}} - h_{\text{def}})}{\sum_{d=1}^F \sum_{e=1}^F \sum_{f=1}^F h_{\text{def}}^2} \right) \quad (44)$$

onde g_{def} é o elemento do núcleo calculado no ajuste do modelo a partir dos pesos do modelo PARAFAC, h_{def} é o elemento de um tensor binário contendo valores 1 na superdiagonal e 0 nas demais posições. F é número de fatores do modelo. Se g_{def} for igual a h_{def} , a consistência do núcleo é perfeita e o valor do teste de consistência é de 100%.

2.8. Experimental

Foram obtidas junto ao Laboratório de Materiais Isolantes (LMI) da CELG D, 268 amostras de OMI usados em transformadores. Essas amostras foram coletadas pela própria empresa no ano de 2012 entre março e setembro, pois esse é o período de baixa umidade. As coletas foram feitas obedecendo aos critérios baseados no histórico de análises físico-químicas e cromatográficas realizadas anualmente em amostras de OMIs de transformadores de todas as subestações do estado de Goiás. A Figura 30 mostra o mapa do estado de Goiás e os pontos de coleta.

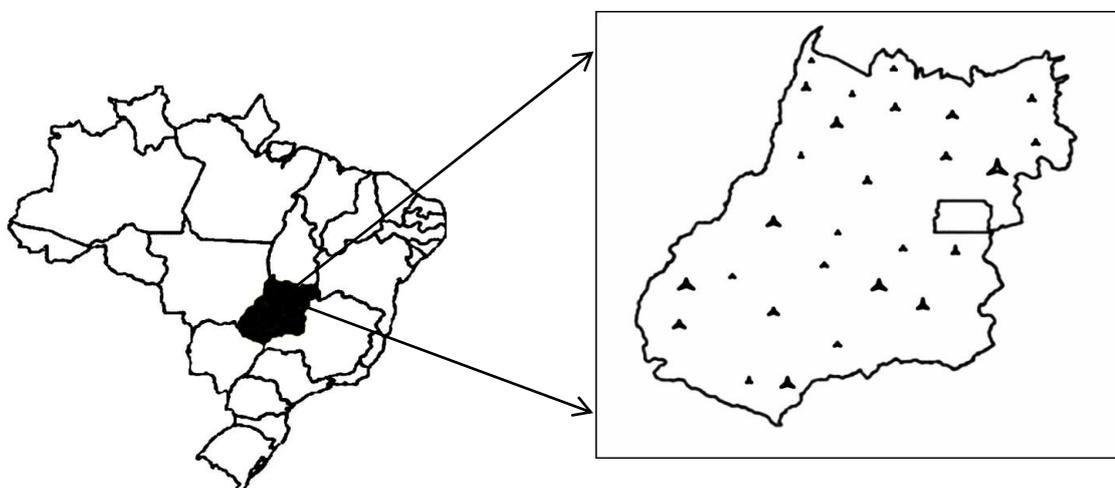


Figura 30. Mapa do estado de Goiás e os pontos de coleta de OMI.

As amostras de óleo foram coletadas em transformadores com tempo de uso variando de 1 a 30 anos. Após a coleta, ensaios físico-químicos foram realizados no LMI-CELG D. Esses ensaios são rotineiros e feitos para avaliar as propriedades dielétricas e refrigerantes do OMI, ou até mesmo avaliar, indiretamente, o estado de degradação do sistema isolante (papel-óleo). Dentre esses ensaios, foram realizadas análises de cor, medida de acidez por titulação, análise de umidade, fator de potência e tensão interfacial. As medidas de cor e tensão interfacial estão diretamente relacionadas ao processo de degradação, conforme descrito nos itens 1.9.5 e 1.9.6.

2.8.1. Ensaio da Tensão Interfacial e Cor

Na medida de TI, um anel de platina é suspenso através da interface água-óleo. Em decorrência de a água ter uma tensão superficial mais elevada que a tensão superficial do óleo, é medida a força necessária para separar o anel da superfície de água. Essa força é quantificada e usada para calcular a TI (mN/m) entre o óleo e a água. Um valor elevado de TI indica a ausência de contaminantes polares no óleo, o que significa que o líquido é imiscível com a água. Durante o processo de oxidação do sistema isolante (papel-óleo) ocorre a formação de compostos polares indesejáveis, como os compostos furânicos e água, diminuindo a TI do OMI. O ensaio de TI foi feito usando um tensiômetro de torção Kruss modelo K8, enquanto que o ensaio de cor foi realizado usando um colorímetro Lovibond. Na Figura 31 podem ser observados o tensiômetro de torção e colorímetro Lovibond.



(A)



(B)

Figura 31. Tensiômetro de torção Kruss (A); Colorímetro Lovibond (B) LMI-CELG D.

2.8.2. Degradação Térmica Acelerada das Amostras de OMI

Foram adicionados em um béquer de 200 mL, 10 g de papel tipo Kraft (20:1) [128] de espessura 0,06 mm. Foram adicionados 100 mL de OMI novo. As amostras foram aquecidas em uma estufa Selecta, Figura 32. O processo de degradação ocorreu a 140 °C durante 362 horas, sendo que a primeira amostra foi retirada com 24 h. A degradação ocorreu sem o controle da concentração de oxigênio. Um total de 24 amostras de OMI foram degradadas. Em seguida, espectros de UV-Vis e de Fluorescência Molecular, além de imagens

digitais, foram obtidos. Em uma primeira etapa, modelos PLS foram obtidos a fim de correlacionar a informação espectral com o tempo, em horas, de degradação. Em uma segunda etapa, foram obtidos modelos MCR-ALS e PARAFAC (superfícies de Fluorescência) para avaliar o processo de degradação e identificar os compostos formados durante o processo de oxidação. Todo esse processo foi realizado no IDAEA-CSIC, em Barcelona.



Figura 32. Estufa da marca Selecta utilizada no processo de oxidação das amostras de óleo.

2.8.3. *Degradação das Amostras de Papel tipo Kraft*

Foram adicionadas em béqueres de 100 mL, amostras em triplicatas de papel tipo Kraft, fabricação Adanns, de espessura 0,06 mm. As amostras foram degradadas em uma estufa da marca Tecnal, modelo TE 393/2 a 150°C. Foi retirada uma amostra de papel a cada 24 h e, posteriormente, foram obtidas micrografias para cada amostra usando Microscopia Eletrônica de Varredura. As micrografias foram obtidas no LabMic-UFG.

2.8.4. Padrões dos Compostos Furânicos

Foram adquiridos padrões dos seguintes compostos furânicos:

- 2-furaldeído;
- 5-metil-2-furaldeído (MF);
- 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF);
- acetil furano.

Todos os padrões foram fornecidos pela Sigma Aldrich.

2.9. Tratamento dos dados

Os dados foram tratados no programa *MATLABTM*, versão 7.1 (*The MathWorks*, Natick, EUA), usando o pacote *PLS Toolbox*, versão 6.0.1 (*Eigenvektor Research*, Manson, EUA). Para a construção dos modelos MCR-ALS foram utilizadas as rotinas desenvolvidas por Romà Tauler disponibilizadas no site www.mcrals.info. Para a construção de modelos N-PLS e PARAFAC foram utilizados as rotinas desenvolvidas por Rasmus Bro disponíveis no site www.models.kvl.dk.

Capítulo 3: Análise de Imagens

3. ANÁLISE DE IMAGENS

Imagens são representações de objetos ou de situações reais [129]. Essas representações podem ser expressas como uma função matemática, portanto a imagem pode ser definida em termos de arranjos numéricos de dados representados por uma função bidimensional do tipo $z = f(x, y)$ [130], definida sobre certa região de um plano, onde x e y denotam as coordenadas espaciais, e o valor de f em qualquer ponto (x, y) é proporcional ao brilho da imagem naquele ponto [131]. As imagens capturadas pelo olho humano, ou por qualquer aparelho, são de natureza contínua, ou seja, são imagens caracterizadas por ondas eletromagnéticas. Para que possa ser armazenada e manipulada por um computador, é necessário que cada imagem seja transformada em uma sequência de *bits*, que têm natureza discreta. No entanto, essa função é muito complexa para uma imagem contínua, tornando sua obtenção e tratamento tarefas de difícil execução. Dessa forma, essa função contínua que descreve a imagem é convertida em uma função discreta através da digitalização.

No processo de digitalização, uma imagem contínua é transformada em uma imagem digital, que consiste em uma estrutura quadriculada onde cada quadrado recebe o nome de *pixel*, que possui um valor de intensidade correspondente.

As imagens podem ser representadas por uma matriz bidimensional, com coordenadas (i, j) e por matrizes tridimensionais de coordenadas (i, j, k) . Imagens representadas por matrizes bidimensionais são chamadas de imagens *gray-scale* (escala de cinza) e são classificadas como imagens univariadas. Imagens tridimensionais são conhecidas como imagens coloridas e são classificadas como imagens multivariadas [132]. As imagens coloridas dependem de uma informação que é a cor.

3.1. Cor

A cor é uma característica muito importante para uma imagem, pois ela é uma resposta perceptual mental para o espectro visível da luz refletida, ou emitida, por um objeto. Essa resposta interage no olho com a retina, e é então transmitida ao cérebro pelo nervo óptico. Dessa forma, a cor não é uma propriedade intrínseca do objeto, uma vez que, se a fonte de luz é alterada, a cor do objeto também se altera. A percepção da cor é um fenômeno muito complexo, que depende de variáveis como a composição do objeto e seu ambiente de

iluminação, das características do olho e do cérebro, e dos ângulos de iluminação e de visualização [133].

A resposta do olho a um estímulo pode ser caracterizada por três atributos: luminância, matiz e saturação [134]. A luminância é um atributo que descreve a quantidade de luz que passa através, ou é emitida, por uma dada área, e que incide sobre um ângulo sólido. A cor é uma propriedade que pode ser representada por um sistema de coordenadas tridimensionais, sendo que o sistema mais utilizado na prática é o sistema RGB (*Red, Green, Blue*), usado em monitores coloridos, escâneres e câmeras de vídeo. Outros sistemas ou espaços de cor são: CMY (*Cyan, Magenta, Yellow*) usado em impressoras coloridas, HSI (*Hue, Saturation, Intensity*) e HSV (*Hue, Saturation, Value*), usados frequentemente em manipulação e processamento de imagens coloridas [135].

3.2. Espaços de Cor

O olho humano distingue as cores de acordo com a variação da sensibilidade dos cones presentes na retina nos diferentes comprimentos de onda da luz. Existem três tipos de células fotoreceptoras (cones) de cor para o olho humano com picos de sensibilidade de comprimentos de onda de curta duração (azulada, 420 e 440 nm), média (esverdeada, 530 e 540 nm) e longa (avermelhada, 560 e 580 nm) [135].

A sensação de cor pelos olhos pode ser descrita por meio de três componentes de cor, que são chamadas de valores de triplo estímulo, e são geradas pelos três tipos de cones com base na medida em que cada um é estimulado. O espaço de cor é uma representação matemática com objetivo de associar os valores triestimulares com cada cor.

3.2.1. Espaço de Cor RGB

O espaço de cor RGB foi adotado pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE, *Commission Internationale d'Eclairage*) em 1931, e consiste na utilização de um espaço tridimensional em que cada cor é obtida a partir das cores vermelha, verde e azul, correspondentes, respectivamente, às frequências baixa, média e alta do espectro visível. Nesse sistema de cor cada *pixel* é representado por três *bytes* de oito *bits* cada, totalizando 24

bits. Como um *byte* pode expressar valores inteiros entre 0 e 255, teremos um total de $256 \times 256 \times 256$, ou seja, $16.777.216 \times 10^6$ combinações possíveis [136-137].

A maioria das aplicações usando imagens digitais coloridas, tais como monitores coloridos, câmeras fotográficas e escâneres utiliza o sistema RGB, pois é um sistema matemático mais simples para a representação de cor, podendo ser descrito por um cubo, conforme a Figura 33.

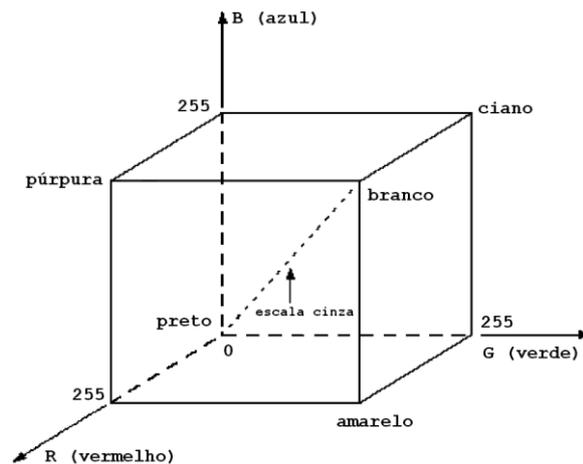


Figura 33. Cubo de cores RGB, em que cada eixo varia de 0 a 255 índices de cor [138].

3.2.2. Espaço de Cor HSI

Embora o sistema RGB seja muito utilizado em dispositivos de captação de imagens, outros sistemas buscam uma forma mais próxima da manipulação natural de cor utilizada pelo homem. Dentre esses sistemas, o HSI e o HSV trabalham com os conceitos de tonalidade, saturação e luminância. O conceito de tonalidade representa a cor propriamente dita, enquanto a saturação representa a sua pureza, ou seja, reflete o quão forte é a cor, e a intensidade identifica a luminância da cor no sistema HSI [139,140]. Na Figura 34 pode ser observada a representação do espaço de cor HSI.

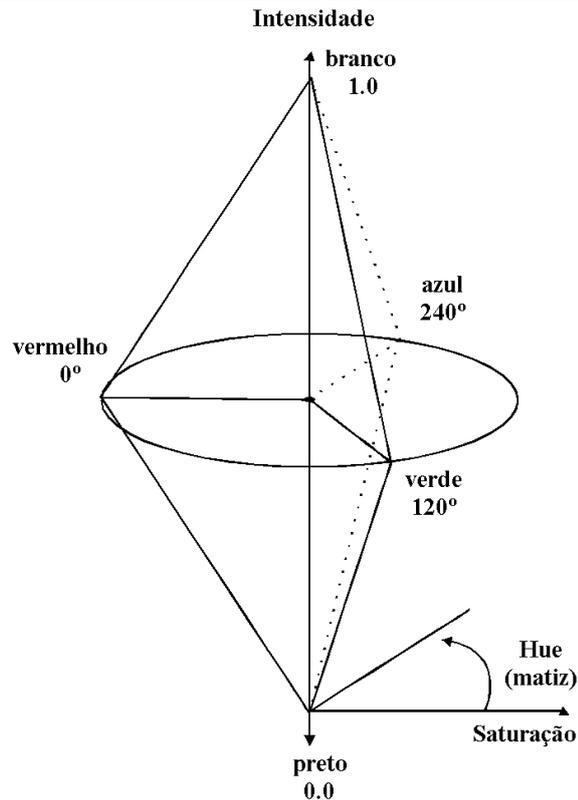


Figura 34. Representação da cor no sistema HSI [141].

Nesse sistema o valor de H é dado em graus, dependendo do ângulo θ em relação à cor de partida, o vermelho, como pode ser observado na Figura 34. O valor de intensidade (I) varia no eixo vertical, tendo como extremidades as cores branca e preta, sendo que a saturação depende das misturas entre as cores vermelho, verde e azul. Esse sistema de cor é muito propício em situações em que há a necessidade de separar a cor independente da luminosidade. Entretanto, o grande problema em usar esses sistemas está na necessidade de transformação de cada pixel da imagem captada em RGB para HSI ou HSV, o que demanda tempo de processamento, desestimulando o seu uso. Uma imagem no espaço de cor RGB pode ser convertida para o espaço de cor HSI através das equações (45), (46) e (47).

$$H = \begin{cases} \theta & \text{se } B \leq G \\ 360^\circ - \theta & \text{se } B > G \end{cases} \quad \theta = \cos^{-1} \left\{ \frac{\frac{1}{2}[(R-G)+(R-B)]}{[(R-G)^2+(R-B)(G-B)]^{1/2}} \right\} \quad (45)$$

$$S = 1 - \frac{3}{(R+G+B)} [\min(R,G,B)] \quad (46)$$

$$I = \frac{(R+G+B)}{3} \quad (47)$$

3.2.3. Espaço de Cor CIELab

O espaço de cor CIELab foi desenvolvido pela CIE em 1976. Nesse espaço de cor os canais L^* , a^* e b^* são traçados em ângulos retos um com o outro formando um sistema de coordenadas tridimensionais. Dessa forma, qualquer ponto pode ser definido em termos de três coordenadas traçadas ao longo do seu eixo correspondente. O canal, ou componente, L^* representa a luminância, que é expressa em valores percentuais variando de 0, para o preto, a 100, para o branco. O canal a^* representa o eixo que varia do vermelho ao verde (valores positivos indicam a cor vermelha, e valores negativos indicam a verde), enquanto o canal b^* representa o eixo que varia do amarelo ao azul (valores positivos referem-se à cor amarelada, enquanto valores negativos referem-se à cor azulada) [142-144]. A representação do espaço CIELab pode ser visualizada na Figura 35.

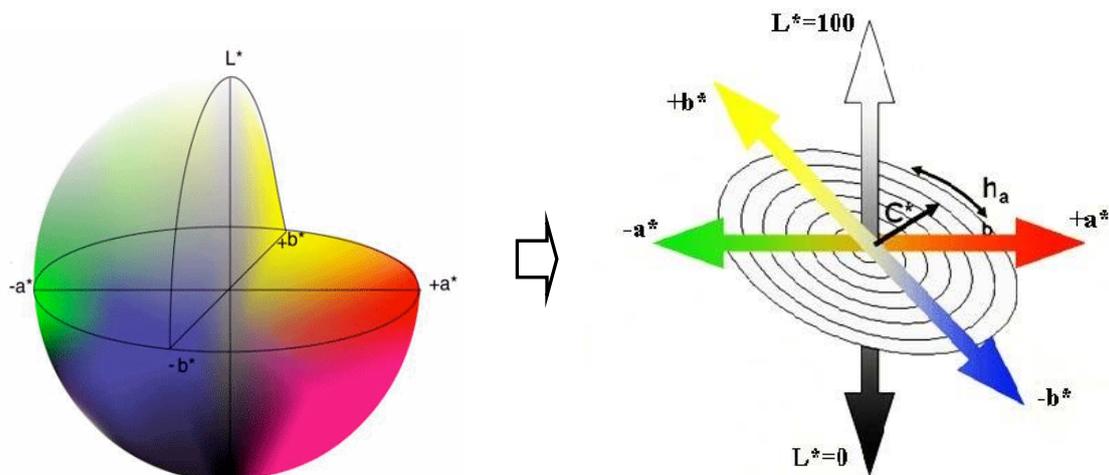


Figura 35. Representação do espaço de cor CIELab [145].

3.3. Compressão de Imagens

Compressões de imagens são métodos de redução do tamanho dos arquivos para aumentar a quantidade de dados que podem ser armazenados, além de acelerar sua transmissão. Existem dois tipos principais de compressão de dados: compressão sem perdas (“Lossless”) e compressão com perdas (“lossy”). A compressão do tipo “Lossless” permite que o tamanho do arquivo seja reduzido, sem qualquer perda de informação. Por outro lado, a compressão de imagem do tipo “lossy” elimina alguns dos dados do arquivo, resultando em uma redução notável do seu tamanho. O objetivo da compressão é eliminar a redundância de informações do conjunto de dados sem afetar a qualidade da imagem. A compressão excessiva, no entanto, resulta, inevitavelmente, na degradação da imagem [146].

Dentre os tipos de formatos em que há compressão com perda de informação, o JPEG é o mais utilizado. Os principais tipos de compressão de imagens são: RLE (*Run Length Encoding*), LZW (*Lempel-Ziv-Welch*), Codificação Huffman e DCT (*Discrete Cosine Transform*) [147].

3.4. Formatos de Imagens

As imagens digitais podem ser consideradas como matrizes, nas quais os valores de pixel devem ser convertidos para códigos binários, e posteriormente, ser processados, armazenados e transmitidos. O formato de arquivo de imagem determina como os dados são organizados. Há uma riqueza de formatos de arquivos disponíveis para o armazenamento de imagens e muitos outros que têm sido desenvolvidos. Estes formatos englobam uma gama de tipos de imagem com diferentes abordagens sobre como armazená-las e têm várias vantagens e limitações. Em alguns casos, estes aspectos lhes permitem ser considerados ideais para um determinado aspecto da imagem [148].

3.4.1. Formato DIB ou BMP

O formato DIB (*Device Independent Bitmap*) [149], também conhecido por formato BMP, foi desenvolvido pela Microsoft e é suportado por todas as versões do sistema Windows. Esse formato permite descrever imagens em cores com 1, 4, 8 ou 24 bits por pixel, representando assim imagens com 2, 16, 256 ou 2^{24} cores, respectivamente, empregando um mapa de cores em todos os casos, exceto no último (2^{24} cores). Nesse formato não há compressão da imagem e, portanto não há perda de informação. Como os arquivos são muito grandes, dificultando o armazenamento e a manipulação das imagens, essa é a principal desvantagem desse formato.

3.4.2. Formato JPG

O formato de imagem JPEG (*Joint Photographic Experts Group*) [150] é um padrão de compressão com perda de informação, sendo um dos formatos de imagens mais utilizados na internet e no dia-a-dia, por aliar duas características importantes: qualidade razoável e arquivos de tamanho pequeno, quando comparado a outros formatos, o que facilita o seu armazenamento e a sua distribuição. Os arquivos no formato JPEG utilizam as extensões .jpg e .jpeg, em dois formatos: JPEG/JFIF e JPEG/Exif. O formato JPEG/JFIF é mais usado para armazenar ou transmitir arquivos na Internet, enquanto que o formato JPEG/Exif é amplamente utilizado em câmeras digitais.

3.4.3. *Formato PNG*

O formato de imagem PNG (*Portable Network Graphics*) [151] foi criado em 1996 como um substituto para o formato GIF. O formato PNG é livre, ao contrário do formato GIF que utiliza algoritmos patenteados. Além disso, o PNG utiliza uma compressão sem perdas. Dentre algumas das suas vantagens, destacam-se a utilização de algoritmos que proporcionam um maior nível de compressão, sem perdas de informação, do que a compressão usando somente o algoritmo LZW, escrito por Abraham Lempel e Jacob Ziv utilizada no formato GIF.

3.4.4. *Formato TIFF*

O formato TIFF (*Tag Image File Format*) [152] foi desenvolvido originalmente pela Aldus Corporation, em 1987, para armazenar imagens *bitmap* provenientes de escâneres. Atualmente, o formato TIFF é considerado o principal formato de arquivos de imagens comerciais e científicas, devido à sua flexibilidade e natureza extensível, sendo altamente adaptável o que permite armazenar imagens e dados em um único arquivo, incluindo um conjunto básico de *tags* de cabeçalho que indicam as propriedades básicas da imagem.

O formato TIFF utiliza compressão com perda, e sem perda, de informação (“Lossless” e “lossy”). A compressão sem perdas é, geralmente, realizada utilizando o algoritmo LZW. A principal desvantagem do formato TIFF é o fato dos arquivos serem relativamente grandes, tornando-os pouco utilizados na internet.

3.5. *Filtragem Digital*

A filtragem digital é um conjunto de técnicas destinadas a corrigir e realçar uma imagem. Essa correção consiste na remoção de características indesejáveis da imagem, com o objetivo de acentuar outras características. As técnicas de filtragem podem ser divididas no domínio da frequência e do espaço [151].

3.5.1. Filtragem no Domínio Espacial

Os métodos de filtragem que operam no domínio espacial atuam diretamente sobre a matriz de pixels, que é a imagem digitalizada. O processo de filtragem é feito utilizando matrizes denominadas máscaras, as quais são aplicadas sobre a imagem. Esse processo também é conhecido como convolução [153,154]. As máscaras são pequenas matrizes bidimensionais e os valores dos seus coeficientes determinam o objetivo a ser alcançado durante o processamento. As funções de processamento de imagens no domínio espacial podem ser expressas conforme a equação (48).

$$g(x,y)=U[f(x,y)] \quad (48)$$

onde $f(x,y)$ é a imagem de entrada, $g(x,y)$ é a imagem processada e U é um operador que atua em f , definido sobre alguns pixels vizinhos ao pixel (x,y) . A filtragem espacial cria um novo pixel com coordenadas iguais às do centro da vizinhança [155].

3.5.2. Filtragem no Domínio da Frequência

A base matemática das técnicas de filtragem no domínio da frequência é o teorema da convolução que é uma das propriedades da transformada de Fourier [156,157]. A filtragem no domínio da frequência consiste em modificar a Transformada de Fourier (DFT) de uma imagem e, posteriormente, calcular a transformada inversa (IDFT) para obter o resultado processado. Assim, o processamento de imagens no domínio da frequência é realizado através das 3 etapas descritas a seguir e visualizadas na Figura 36.

1. A imagem é transformada do domínio espacial para o domínio da frequência usando a transformada de Fourier.
2. São realizadas operações na imagem.
3. Para que a imagem possa ser visualizada e vista a olhos humanos, ocorre o processo inverso, no qual a imagem no domínio da frequência é transformada para o domínio espacial.

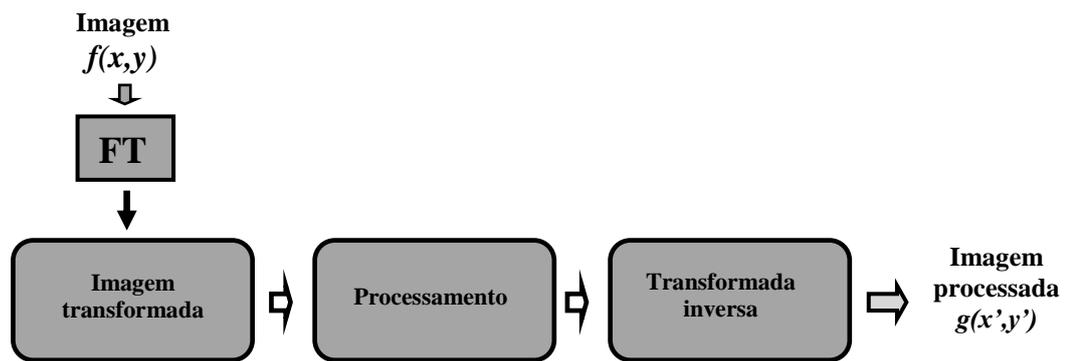


Figura 36. Esquema de processamento no domínio da frequência usando a transformada de imagens.

Na transformada de Fourier não há perda de informação durante as mudanças de domínios, apenas a informação visual da imagem fica representada de outra forma.

3.6. Tipos de Filtros

Os filtros são classificados em lineares e não lineares. Filtros lineares são filtros que suavizam, realçam detalhes da imagem e minimizam efeitos de ruído, sem alterar o nível médio de cinza da imagem. Enquanto que filtros não lineares são aqueles que aplicam transformações sem o compromisso de manterem o nível médio de cinza da imagem original. ambos os filtros, lineares e não lineares, podem atuar tanto no domínio do espaço quanto no domínio da frequência [158].

Os filtros lineares são divididos em filtros passa-baixo, passa-alto e passa-banda. Os filtros não lineares que atuam no domínio da frequência são os filtros homomórficos. Já os não lineares que atuam no domínio do espaço são: filtros de mediana, filtros de moda, filtros de ordem e filtros detectores de borda [159]. Neste trabalho serão descritos apenas os filtros lineares passa-baixo e passa-alto que atuam do domínio espacial. Estes filtros consistem na aplicação sucessiva da máscara que desliza sobre toda a imagem original com objetivo de retirar ruído, realçar bordas e aumentar sua nitidez.

3.6.1. Filtros Passa-Baixo

Os filtros passa-baixo [160,161] são aqueles que atenuam as altas frequências, preservando as baixas frequências. A aplicação deste tipo de filtro no domínio do espaço tende a minimizar os ruídos. No entanto, esses filtros apresentam um efeito de borramento na imagem. Os principais filtros espaciais lineares são o filtro médio e o filtro gaussiano. O filtro médio, ou filtro da média, é expresso pelo somatório dos valores vizinhos ao pixel central, de forma que pode ser implementado da seguinte forma:

- Uma janela percorrerá toda a imagem;
- O elemento central dessa janela receberá a média de todos os elementos da janela.

Dessa forma, quanto maior for a janela, mais influência dos vizinhos o pixel sofrerá e maior será o efeito do borramento, visto que será levado em consideração um número maior de pixels. O filtro gaussiano pode ser utilizado tanto como filtro passa-alto quanto como um filtro passa-baixo. A implementação desse filtro gaussiano envolve a aplicação de uma função gaussiana para obter os valores de uma máscara a ser definida digitalmente. O filtro gaussiano 1-D tem a forma representada pela equação (49).

$$G(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \quad (49)$$

A aplicação deste filtro resulta numa suavização da imagem original. Esta suavização será tanto mais visível quanto maior for o desvio padrão considerado, não dependendo muito do tamanho da janela utilizada.

3.6.2. Filtros Passa-Alto

Os filtros passa-alto [162] são aqueles que atenuam as baixas frequências, preservando as altas. Este tipo de filtro é utilizado para detecção de bordas, uma vez que, quanto mais alta a frequência selecionada, maior será o número de variações de cor que são filtradas, sendo que as únicas variações que não são filtradas são as mais bruscas. Além da detecção de bordas, os filtros passa-alto também são utilizados para aumentar a nitidez de uma imagem no domínio espacial. O filtro de nitidez ou realce mais utilizado é o filtro ou máscara *unsharp*. O principal objetivo das técnicas de realce é o de destacar detalhes finos na imagem. A

aplicação deste filtro é realizada subtraindo de uma imagem original uma versão filtrada por um filtro passa-baixo, como descrito pela equação (50).

$$PA = I_o - I_F \quad (50)$$

onde PA é o filtro passa-alto, I_o é a imagem original, I_F é a imagem após a aplicação do filtro passa-baixo.

Este tipo de filtro com ênfase em alta frequência, nada mais é que uma extensão da idéia original formulada na equação (51), na qual a imagem original é multiplicada por um fator de amplificação A :

$$F_{realce} = (A) (I_o - PB) \quad (51)$$

onde F_{realce} é o filtro de realce e PB é filtro passa-baixo. Quando $A = 1$, o filtro se comporta de forma idêntica a um filtro passa-alto. Nos casos em que $A > 1$, parte da imagem original é adicionada ao resultado, restaurando parcialmente os componentes de baixa frequência. O resultado é uma imagem que se parece com a original, com um grau relativo de realce das bordas, dependendo do valor de A .

3.7. Experimental

3.7.1. Obtenções das Imagens dos Óleos

Imagens de 268 amostras de OMIs foram registradas usando um escâner de mesa modelo Genius. As amostras foram obtidas em triplicatas, no sistema de cor RGB, 300 dpi e nos formatos BMP, JPG, PNG e TIFF. A obtenção das imagens foi realizada utilizando uma placa de petri, na qual foram adicionados 15 mL de óleo. A placa foi posicionada sobre a região central do escâner e sobre ela foi colocado um anteparo branco com o objetivo de impedir a entrada de luz de outras fontes de iluminação que não fossem provenientes do escâner. Na Figura 37 estão representadas as imagens de amostras de óleos em diferentes estados de degradação com TI variando de 46 a 14 mN/m.

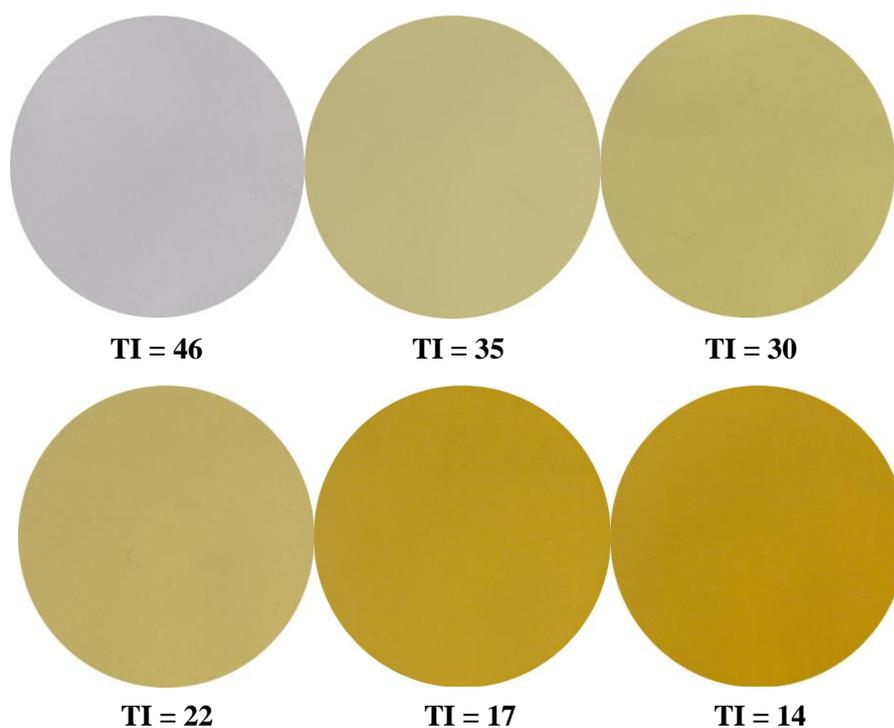


Figura 37. Imagens das amostras de óleo no formato BMP em diferentes estados de degradação e com os respectivos valores de TI.

3.7.2. *Obtenções das Imagens das Amostras Degradadas Aceleradamente*

Foram capturadas imagens para 24 amostras de OMIs degradadas aceleradamente usando um escâner portátil da marca DNT, como pode ser visualizado na Figura 38. Este escâner possui uma câmera acoplada que permite obter imagens nos formatos BMP, JPG, TIFF e PNG.



Figura 38. Escâner portátil DNT utilizado para capturar imagens das amostras de óleo.

As amostras foram registradas em triplicatas no sistema RGB, 300 dpi e no formato BMP. Na Figura 39 estão representadas as imagens das 24 amostras de óleos degradadas aceleradamente.

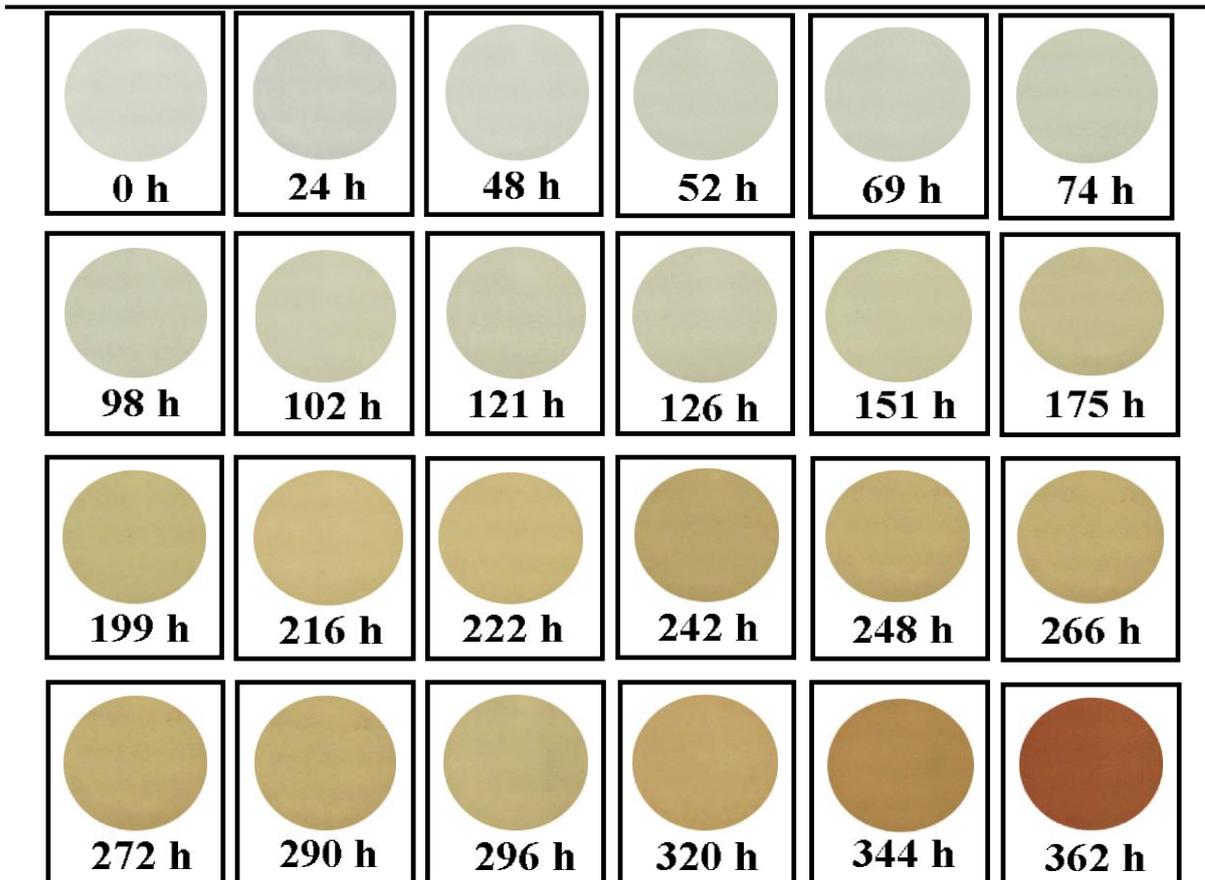


Figura 39. Imagens das 24 amostras de óleo degradadas aceleradamente.

3.8. Resultados e Discussão

3.8.1. Amostras fornecidas pela CELG D

3.8.1.1. Modelos PCA e PLS para o Espaço RGB

As imagens das 268 amostras de óleo, capturadas no espaço de cor RGB, foram decompostas nos canais R, G e B, separadamente, conforme ilustrado na Figura 40. Cada canal de cor varia de 0 a 255 tons de cor, sendo que a combinação {0,0,0} dos três canais de cores corresponde à cor preta, enquanto que a combinação {255, 255, 255} corresponde à cor branca. Assim, é possível observar na Figura 40B que os tons do canal R apresentam maior intensidade, enquanto que o canal B (Figura 40D) corresponde aos tons com valores de menor intensidade.

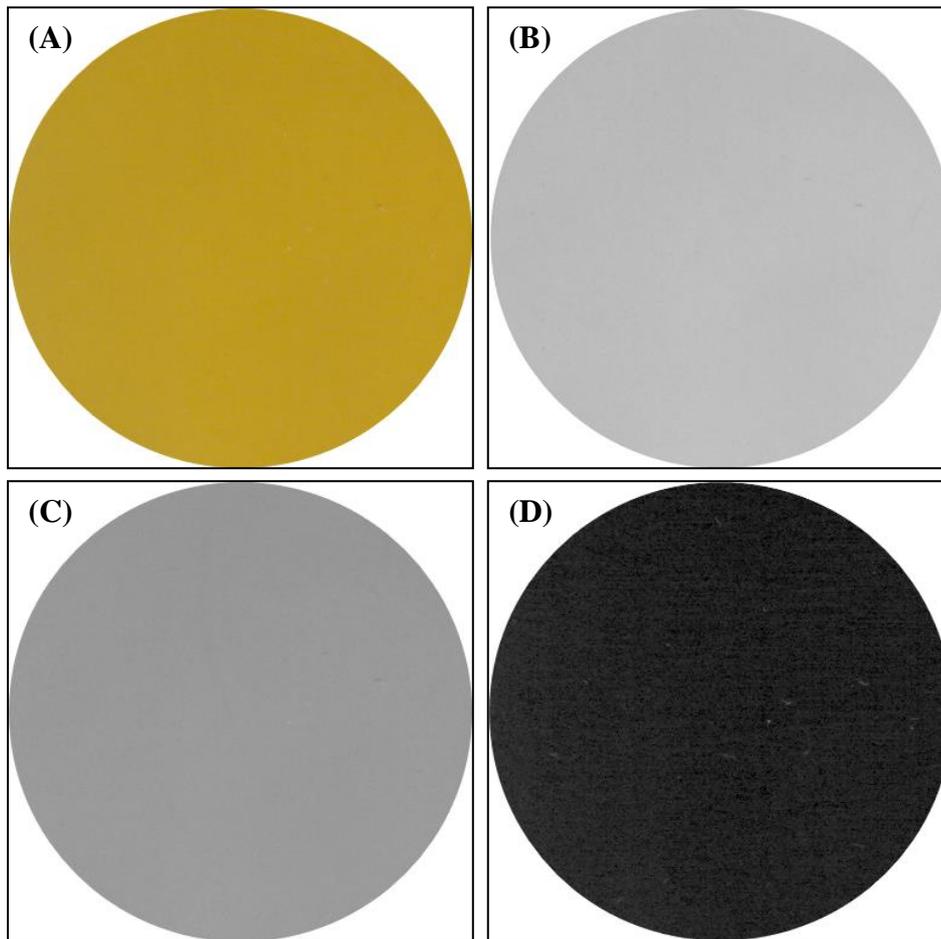


Figura 40. Representação da imagem digital de uma amostra de óleo obtida no espaço de cor RGB (A); Representação do canal R no espaço RGB (B); Representação do canal G no espaço RGB (C); Representação do canal B no espaço RGB (D).

Para evidenciar as diferenças de intensidade entre os tons de cor, podem ser observados na Figura 41 as ilustrações das matrizes para canais R, G e B da imagem da Figura 40A e os respectivos histogramas de frequência. Assim, pode ser observado que as amostras mais escuras apresentam maior frequência de ocorrência para o canal que apresenta os menores tons de cor, ou seja, o canal de cor B.

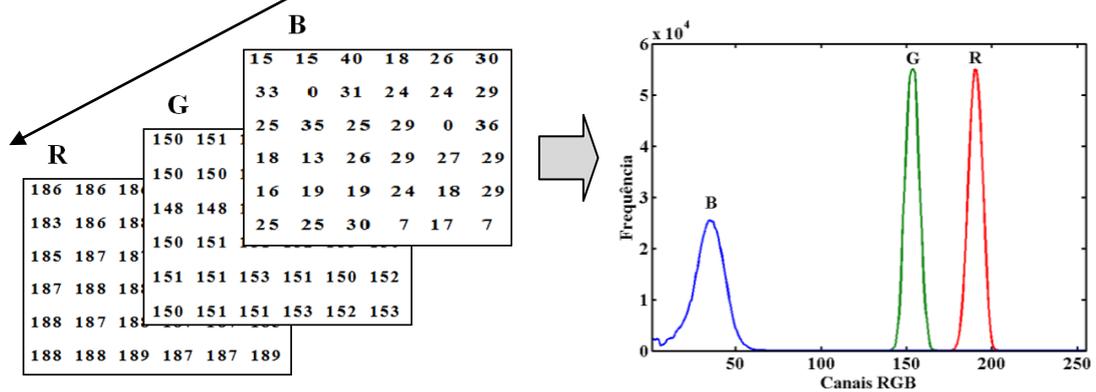


Figura 41. Matrizes R G e B e histogramas de frequência.

Após a decomposição dos canais de cores R, G e B para cada amostra, foram aplicados três filtros lineares: gaussiano, médio e *unsharp*. Após aplicação dos filtros, foram extraídos os histogramas médios de frequência para cada um dos canais de cor e, posteriormente, a partir dos histogramas de frequência das triplicatas das imagens, foram obtidos modelos exploratórios usando PCA nos formatos BMP, JPG, PNG e TIFF. Os modelos PCAs foram obtidos com 2 PCs e com os dados centrados na média, sendo que o melhor modelo PCA foi obtido para o canal de cor R, com as imagens no formato PNG e com a aplicação do filtro *unsharp*. A aplicação desse filtro possibilitou uma melhor discriminação entre as amostras degradadas e não degradadas, pois acentuou as diferenças entre os tons de cor claros e escuros. Na Figura 42A pode ser observado o gráfico dos escores para as duas primeiras PCs para os histogramas sem aplicação de filtro e na Figura 42B com aplicação do filtro *unsharp*.

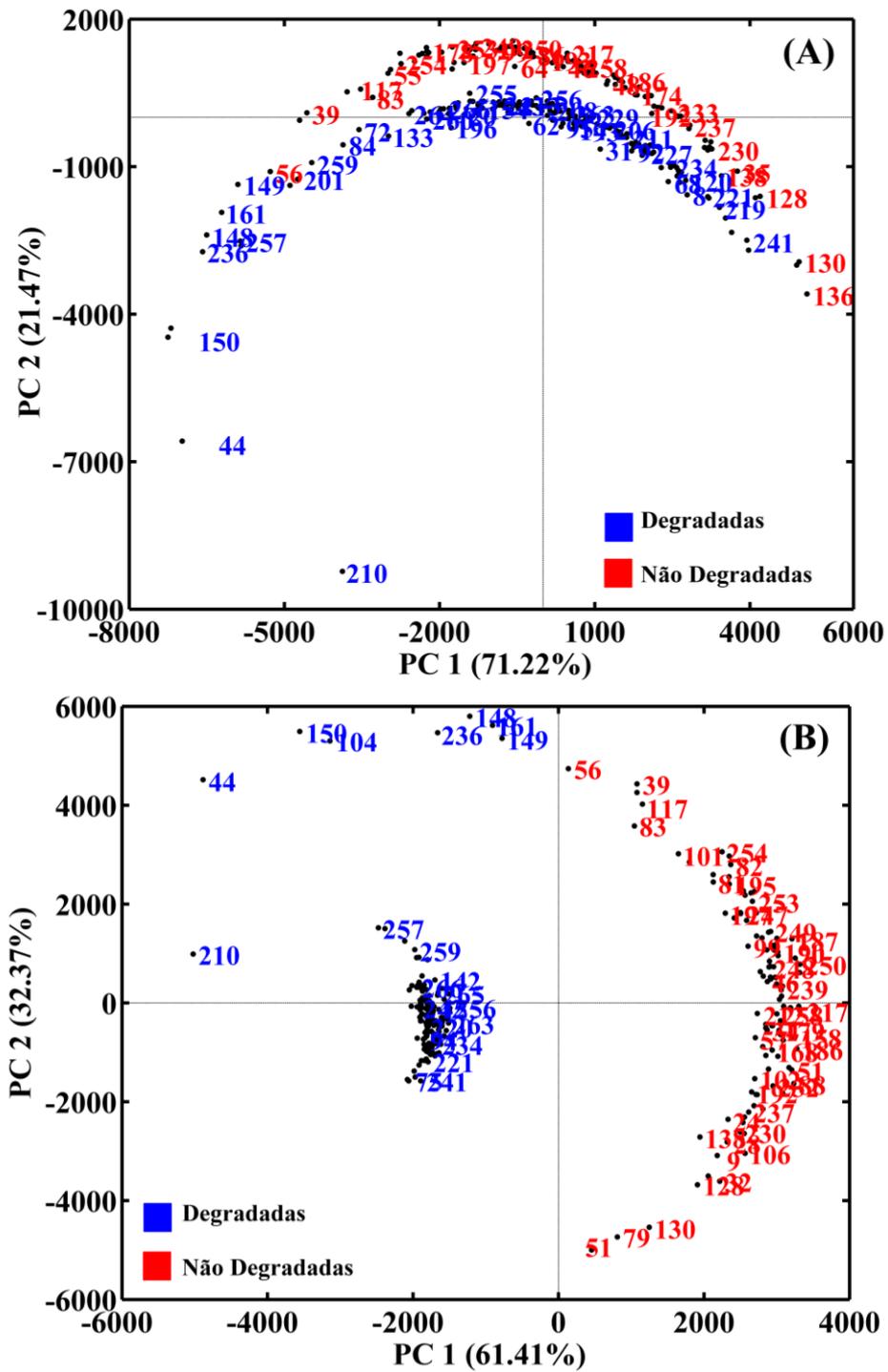


Figura 42. Gráficos dos escores das duas primeiras PCs para os histogramas médios do canal R das imagens no formato PNG sem aplicação de filtro (A); com aplicação do filtro *unsharp* (B).

Após a construção desse primeiro modelo PCA, Figura 42, foi observado que as variações dos histogramas para o canal R no eixo x (distribuição da cor, variando de 0-255) foi pequena. De um modo geral, essas variações para alguns canais de cor são decorrentes das diferenças de luminosidade durante o processo de obtenção da imagem. Considerando que essas variações para o canal R não são em decorrência das variações dos tons de cor foi aplicado uma função matemática (*icoshift*, descrito na seção 2.2.6) para alinhar os histogramas, com intuito de minimizar estas variações. Na Figura 43A pode ser observado os histogramas das imagens para o canal R obtidas no formato PNG, com a aplicação do filtro *unsharp*, e na Figura 43B o mesmo histograma pós a aplicação da função de alinhamento (*icoshift*) dos histogramas. Na Figura 43B pode ser visualizado uma nítida separação ente as frequências das amostras com tons de cor mais claros e as amostras com tons de cor mais escuros.

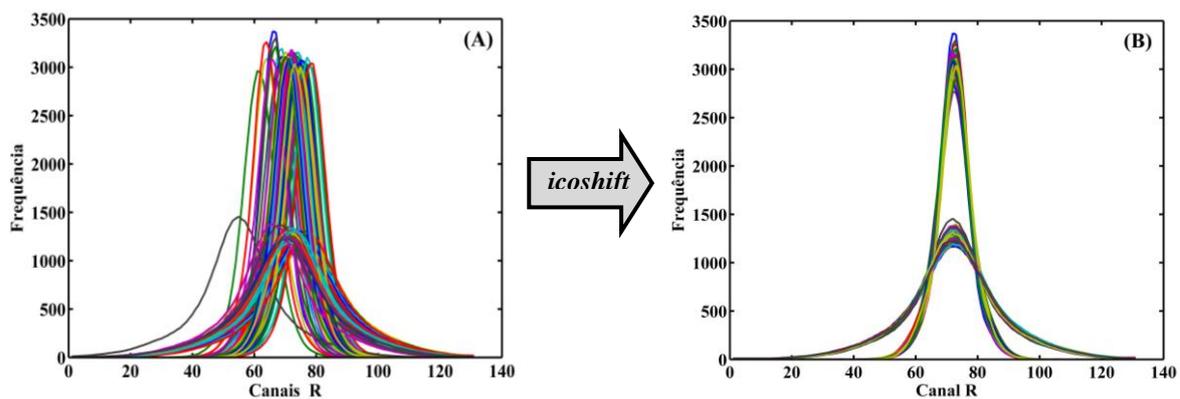


Figura 43. Histogramas médio de frequência para o canal R das imagens das 268 amostras no formato PNG antes da aplicação do *icoshift* (A); após a aplicação do *icoshift* (B).

Após a aplicação da função *icoshift* nos histogramas do canal R foi obtido um novo modelo PCA com os dados centrados na média e com duas PCs explicando 99,67% da variância dos dados. A representação dos escores para as duas primeiras PCs pode ser visualizada na Figura 44. Nesse gráfico pode ser observado que a primeira PC discriminou as amostras claras (não degradadas) das amostras escuras (degradadas). Assim, pode ser concluído que para o espaço de cor RGB, os melhores modelos exploratórios foram obtidos no formato de cor PNG, canal de cor R, com a aplicação do filtro *unsharp* e após o alinhamento dos histogramas de frequências.

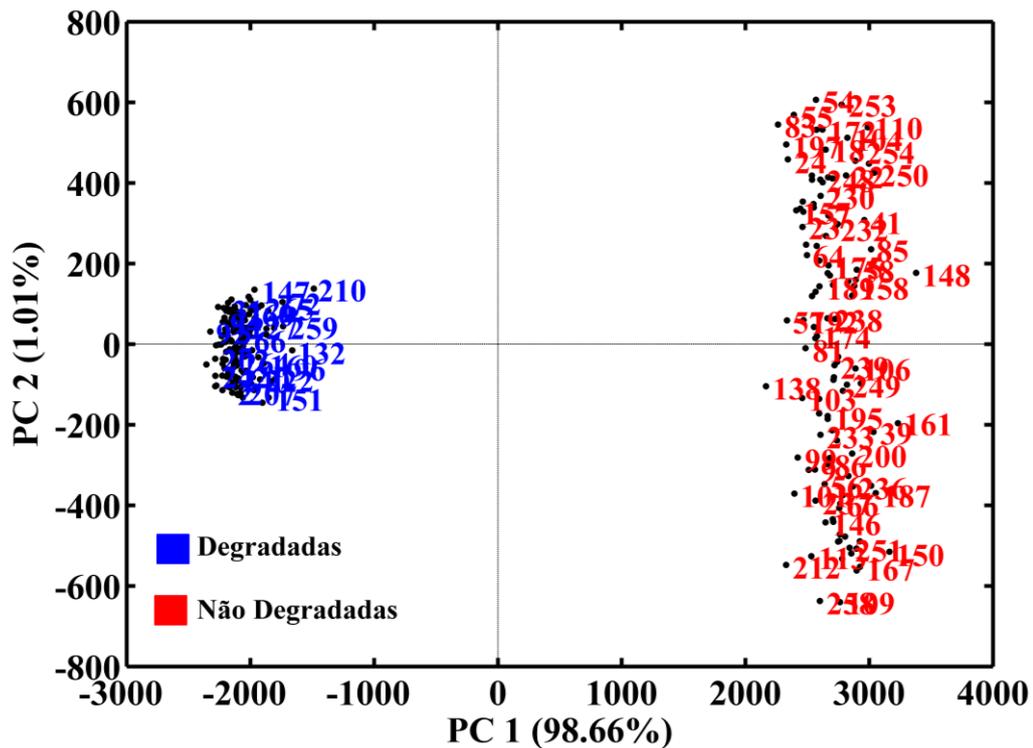


Figura 44. Gráficos dos escores para as duas primeiras PCs para os histogramas médios de frequência alinhados.

Após a obtenção dos modelos PCA, foram obtidos modelos PLS a fim de correlacionar os parâmetros TI e cor com os histogramas médios de frequências das 268 imagens de OMI obtidas no espaço de cor RGB. A fim de encontrar as melhores condições de previsão desses parâmetros, os modelos PLS foram construídos usando os histogramas das imagens nos formatos BMP, JPG, PNG e TIFF, sendo que para cada formato foram obtidos modelos usando os filtros gaussiano, médio e *unsharp*. Para a obtenção dos modelos PLS foram selecionadas 178 amostras para o conjunto de calibração e 90 para o conjunto de validação. As amostras de validação foram selecionadas usando o algoritmo *Kennard-Stone* [163]. Os modelos PLS foram obtidos com 5 VLs e com os dados centrados na média. Os melhores modelos PLS foram obtidos para o formato PNG. Como descrito na seção 3.4, o formato JPG apresenta um alto nível de compressão em relação ao formato BMP (sem compressão), sendo este de aproximadamente 98%. O formato TIFF comprime aproximadamente 25% da imagem em relação ao formato BMP, enquanto que o formato PNG comprime aproximadamente 33% da imagem. Dessa forma, pode ser concluído que a compressão da imagem também comprime parte do ruído presente, influenciando nos

resultados quantitativos. O mesmo ocorre ao aumentar a resolução da imagem, os modelos quantitativos apresentam erros maiores. Os resultados dos modelos PLS para os histogramas das imagens no formato PNG são apresentados na Tabela 2. A avaliação dos resultados dos modelos foi feita com base nos parâmetros RMSEP, RE, RPD e RER, como descrito na seção 2.5.

Tabela 2. Resultados dos modelos PLS para previsão da TI e da cor para os histogramas médios das imagens de OMIs no espaço de cor RGB, formato PNG e utilizando os filtros gaussiano, médio, *unsharp* e sem a aplicação de filtro.

	RMSEC	RMSECV	RMSEP	RE _{cal} (%)	RE _{val} (%)	RER	SEP	RPD _{cal}	RPD _{val}	Bias	r _{cal}	r _{val}	
TI	FG^a	5,1	6,8	7,9	15,7	23,6	4,0	7,9	1,2	1,1	0,4556	0,7718	0,5281
	FM^b	5,0	7,0	8,0	15,2	23,9	3,9	8,0	1,1	1,1	0,5418	0,7890	0,5204
	FU^c	4,0	4,7	3,8	12,4	11,7	8,3	3,8	1,7	2,4	0,2535	0,8646	0,9067
	NF^d	3,8	4,7	3,8	11,5	11,2	8,2	3,8	1,7	2,4	0,4156	0,8841	0,9054
Cor	FG	0,8	1,1	1,0	31,6	41,4	5,4	1,0	1,2	1,3	0,2031	0,7974	0,6916
	FM	0,8	1,1	1,0	30,7	41,3	5,5	0,9	1,2	1,3	0,1922	0,8099	0,6946
	FU	0,2	0,3	0,3	9,3	13,0	17,0	0,3	4,1	4,3	0,0158	0,9825	0,975
	NF	0,2	0,4	0,2	10,0	11,4	19,7	0,2	3,4	4,9	0,0182	0,9804	0,9796

^a filtro gaussiano; ^b filtro médio; ^c filtro *unsharp*; ^d sem filtro.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, pode ser observado que os filtros gaussianos e médios apresentaram erros de previsão maiores, sendo, portanto, inadequados para a determinação quantitativa dos parâmetros TI e cor. Pode ser observado ainda, que as diferenças entre os erros dos modelos com o filtro *unsharp* e sem a aplicação de filtro foram muito pequenas, sendo, portanto, concluído que não é necessária a utilização de filtro para a determinação dos parâmetros TI e cor usando histogramas de frequências de imagens no espaço de cor RGB. Os resultados para os modelos PLS para as imagens nos formatos BMP, JPG e TIF estão apresentados nas Tabela 23A, Tabela 24A e Tabela 25A, dispostas no apêndice A.

3.8.1.2. Modelos PCA e PLS para as Imagens na Escala de Cinza

As imagens das 268 amostras de óleo no formato PNG foram convertidas para escala de cinza. A ilustração desta conversão para a imagem de uma amostra de OMI pode ser observada na Figura 45. Após a conversão para esta escala, foram aplicados os filtros lineares gaussiano, médio e *unsharp* e, posteriormente, foram extraídos os histogramas de frequência.

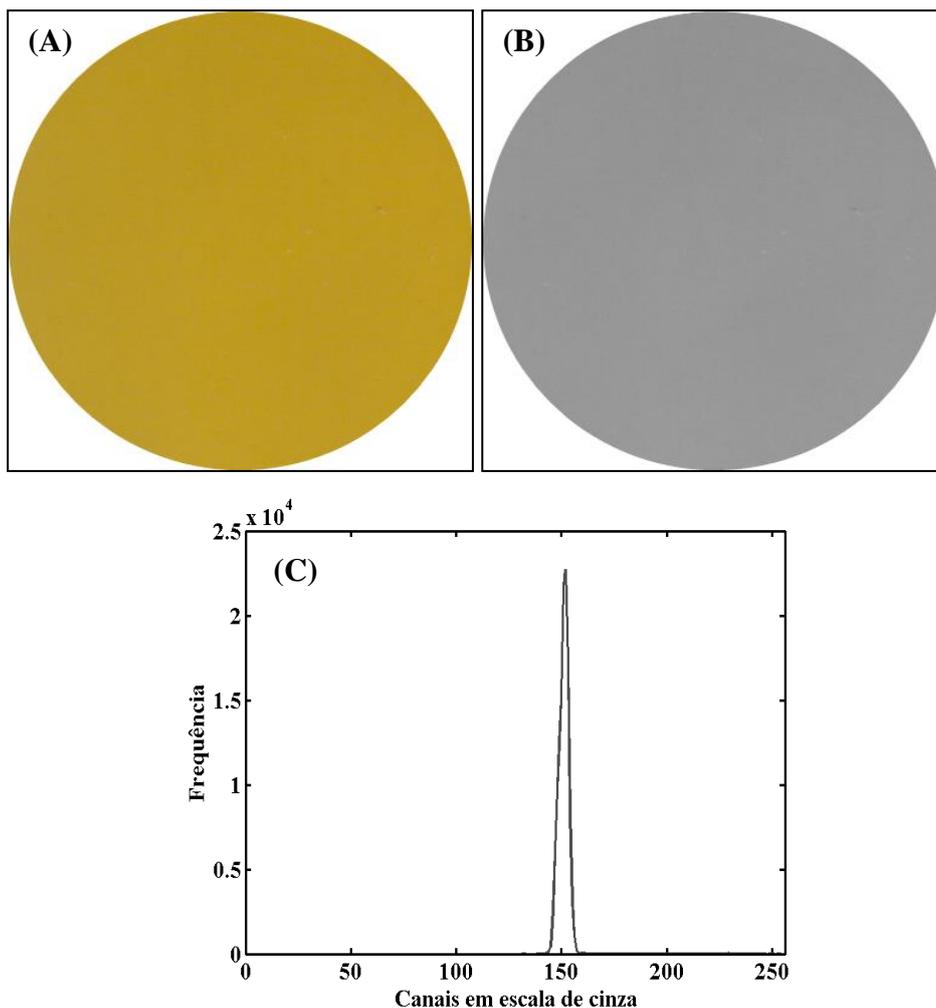


Figura 45. Representação da imagem digital de uma amostra de óleo obtida no espaço de cor RGB (A); Representação da imagem digital de uma amostra de óleo em escala de cinza (B); Histograma de frequência para escala de cinza (C).

A Figura 46 apresenta os histogramas de frequência para as 268 amostras na escala de cinza, sem aplicação de filtro (Figura 46A) e usando o filtro *unsharp* (Figura 46B). Nestes

histogramas é possível observar que a aplicação da filtragem acentua as diferenças entre as amostras com tons de cor mais escuros e as amostras com tons de cor mais claros.

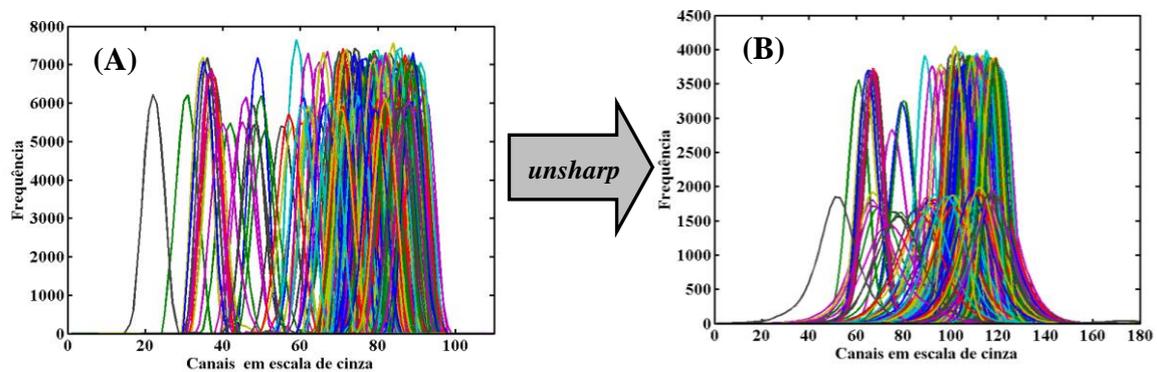


Figura 46. Histogramas de frequência para as 268 amostras em escala de cinza sem aplicação de filtro (A) com filtro *unsharp* (B).

Modelos exploratórios usando PCA foram construídos para os conjuntos de histogramas sem aplicação de filtro e para o conjunto de dados com o filtro *unsharp*. Os gráficos dos escores para as duas primeiras PCs são apresentados nas Figura 47A (sem filtro) e Figura 47B (com filtro *unsharp*). Estes modelos foram obtidos com 3 PC e com os dados centrados na média. O modelo obtido para o conjunto de histogramas sem uso do filtro explicou 69,57 % da variância dos dados, enquanto que o modelo obtido com uso do filtro *unsharp* explicou 86,77% da variância. No gráfico dos escores apresentado na Figura 47B é possível visualizar uma clara separação entre as amostras não degradadas e degradadas (amostras com tons de cor claros e tons de cor escuros). Assim, pode ser concluído que o filtro *unsharp* é muito adequado para a obtenção de modelos exploratórios, pois acentua as diferenças entre os tons de cor.

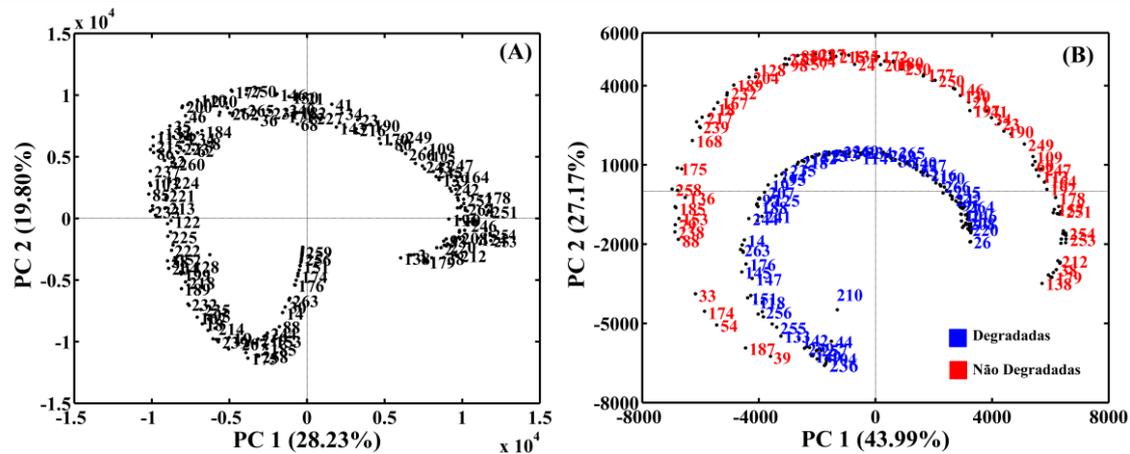


Figura 47. Gráfico dos escores das duas primeiras PCs para histogramas sem aplicação de filtro (A); filtro *unsharp* (B).

Após a obtenção dos modelos PCA foram obtidos modelos PLS para previsão da TI e do parâmetro cor. Estes modelos foram obtidos para os histogramas das imagens no formato PNG com os três filtros aplicados. Na Tabela 3 é possível visualizar os resultados para os quatro modelos obtidos. De acordo com estes resultados, é possível observar que os modelos de previsão da TI usando o filtro gaussiano e médio são muito próximos, no entanto, o filtro *unsharp* forneceu um menor RMSEP e maior correlação entre os valores de TI previstos e experimentais.

Tabela 3. Resultados dos modelos PLS para previsão da TI e da cor de OMIs com imagens na escala de cinza, formato PNG e utilizando os filtros gaussiano, médio, *unsharp* e sem a aplicação de filtro.

	RMSEC	RMSECV	RMSEP	RE _{cal} (%)	RE _{val} (%)	RER	SEP	RPD _{cal}	RPD _{val}	Bias	r _{cal}	r _{val}
TI												
FG^a	4,8	5,1	5,1	14,0	14,0	6,2	5,1	1,6	1,8	0,5444	0,8071	0,8279
FM^b	4,8	5,2	5,1	14,0	14,0	6,2	5,1	1,5	1,8	0,5841	0,8077	0,8242
FU^c	4,9	5,1	4,9	15,0	14,0	6,5	4,9	1,6	1,9	0,4894	0,7946	0,8445
NF^d	4,6	5,0	5,2	14,0	15,0	6,1	5,2	1,6	1,7	0,5601	0,8221	0,8205
Cor												
FG	0,3	0,4	0,3	12,8	13,7	16,0	0,3	3,4	4,1	0,0054	0,9673	0,9702
FM	0,3	0,4	0,3	12,9	14,0	16,0	0,3	3,5	4,0	0,0032	0,9666	0,9689
FU	0,4	0,5	0,4	15,0	16,8	13,0	0,4	2,7	3,3	0,0069	0,9544	0,9557
NF	0,3	0,4	0,4	13,8	16,6	13,5	0,4	3,4	3,4	0,0521	0,9618	0,9559

^a filtro gaussiano; ^b filtro médio; ^c filtro *unsharp*; ^d sem filtro.

Na

Figura 48 é possível observar a correlação entre os valores experimentais versus os previstos pelo modelo PLS para os histogramas em escala de cinza usando o filtro *unsharp*.

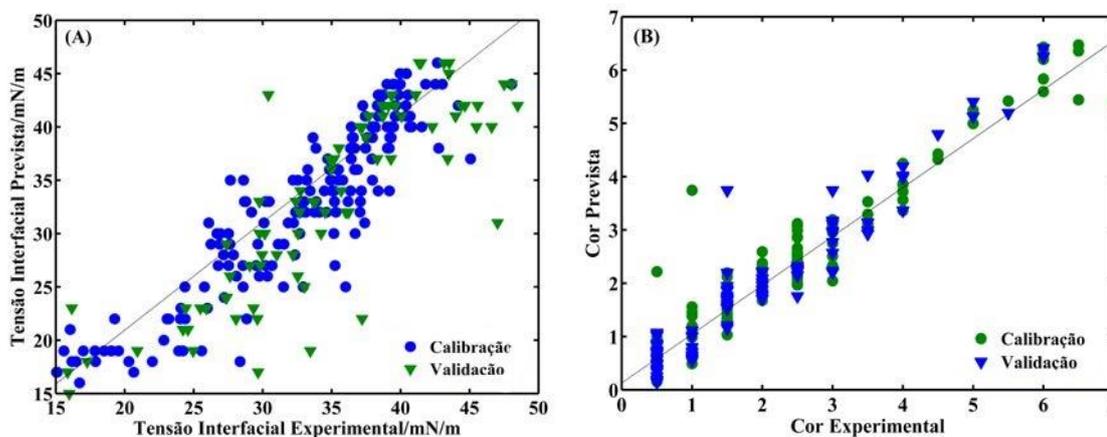


Figura 48. Valores experimentais versus valores previstos obtidos pelo modelo PLS usando os histogramas em escala de cinza com filtro *unsharp* para previsão da TI (A); cor (B).

3.8.1.3. Modelos PCA e PLS para as Imagens no Espaço de Cor HSI

As imagens das 268 amostras de óleo no formato PNG foram convertidas para o espaço de cor HSI, como pode ser visualizado na Figura 49. De forma similar ao tratamento das imagens nos espaços de cor anteriormente descritos, após a conversão das imagens para o espaço HSI, foram aplicados os três filtros lineares e, posteriormente, foram extraídos os histogramas de frequência para cada canal de cor.

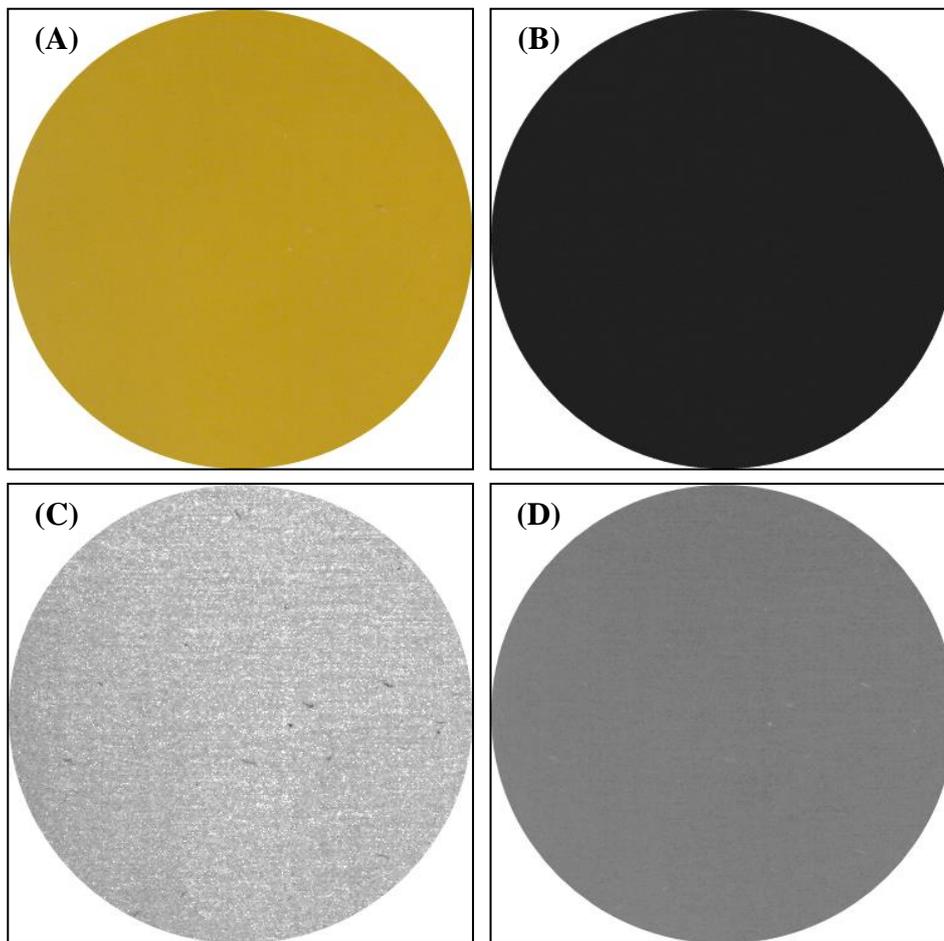


Figura 49. Representação da imagem digital de uma amostra de óleo obtida no espaço RGB (A); Representação da imagem digital do canal H no espaço de cor HSI (B); Representação da imagem digital do canal S no espaço de cor HSI (C); Representação da imagem digital do canal I no espaço HSI (D).

Foram construídos modelos discriminatórios usando PCA para os três canais de cor, com a aplicação dos três filtros. O melhor modelo foi obtido para o canal I com aplicação do filtro *unsharp*. Este modelo foi obtido com os dados centrados na média. Na Figura 50 são apresentados os gráficos dos escores para as 2 primeiras PCs para o canal de cor I.

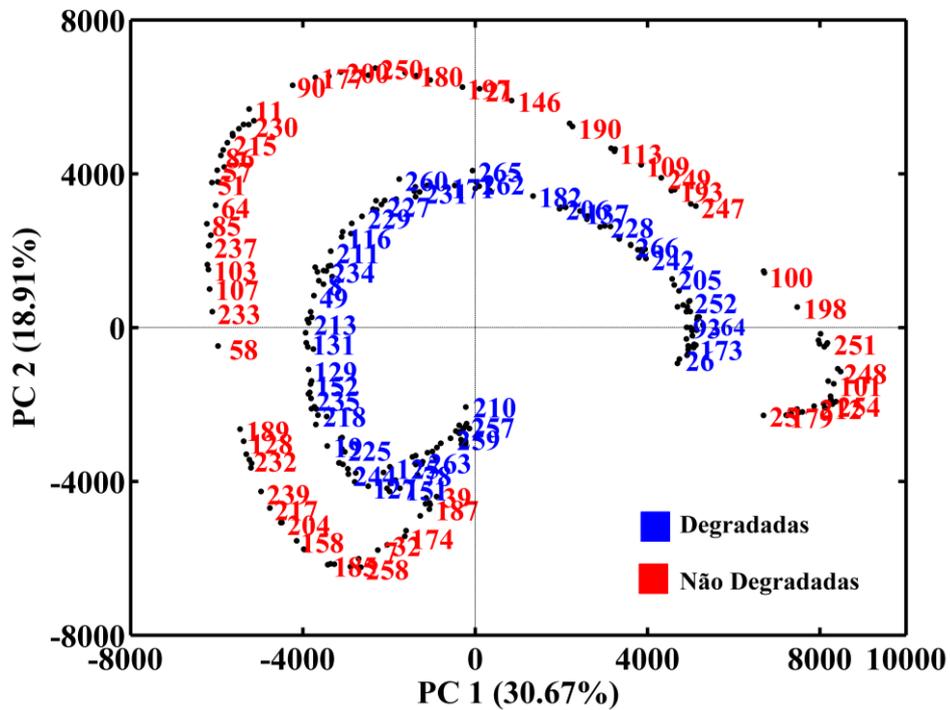


Figura 50. Gráfico dos escores para as duas primeiras PCs para os histogramas com aplicação do filtro *unsharp* para o canal de cor I.

Foram obtidos modelos PLS com aplicação dos três filtros no conjunto de histogramas obtido para as imagens no espaço de cor HSI. Os modelos foram obtidos com os dados centrados na média usando os mesmos conjuntos de calibração e validação utilizados nos modelos anteriores. Os resultados para este modelo são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados dos modelos PLS para previsão da TI e da cor de OMIs com imagens espaço de cor HSI, formato PNG e utilizando os filtros gaussiano, médio, *unsharp* e sem a aplicação de filtro.

	RMSEC	RMSECV	RMSEP	RE _{cal} (%)	RE _{val} (%)	RER	SEP	RPD _{cal}	RPD _{val}	Bias	r _{cal}	r _{val}	
TI	FG^a	3,5	4,4	3,4	10,0	10,0	9,3	3,4	1,8	2,6	0,0097	0,9259	0,8979
	FM^b	3,5	4,4	3,2	10,6	9,4	9,8	3,2	1,8	2,8	0,1047	0,9020	0,9335
	FU^c	4,3	4,8	3,8	13,0	11,0	8,3	3,8	1,7	2,4	0,6972	0,8443	0,9068
	NF^d	3,5	4,4	3,3	11,0	9,4	9,6	3,2	1,8	2,7	0,2727	0,8975	0,9307
Cor	FG	0,2	0,4	0,4	10,0	17,0	13,0	0,4	3,4	3,4	0,0584	0,9797	0,9572
	FM	0,3	0,5	0,4	11,8	15,0	14,0	0,3	2,7	4,6	0,0229	0,9718	0,9634
	FU	0,3	0,3	0,3	11,0	12,5	18,0	0,3	3,8	4,6	0,0126	0,9746	0,9759
	NF	0,3	0,4	0,3	10,0	12,0	19,0	0,3	3,4	4,6	0,002	0,9806	0,9810

^a filtro gaussiano; ^b filtro médio; ^c filtro *unsharp*; ^d sem filtro.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, o filtro *unsharp* foi o que apresentou maiores erros médios de calibração e validação. Os filtros médio e gaussiano apresentaram poucas diferenças, no entanto, o menor RMSEP foi obtido com o filtro gaussiano.

3.8.1.4. Modelos PLS e PCA para as Imagens no Espaço CIELab

As imagens das 268 amostras de óleo obtidas no formato PNG foram convertidas para o espaço de cor CIELab. Após a conversão para o espaço de cor CIELab foram aplicados os filtros lineares mencionados acima e, posteriormente, foram extraídos os histogramas de frequência para cada canal de cor. Na Figura 51 é possível observar a imagem de uma amostra de óleo no espaço de cor RGB e as imagens de cada canal de cor separadamente no espaço CIELab.

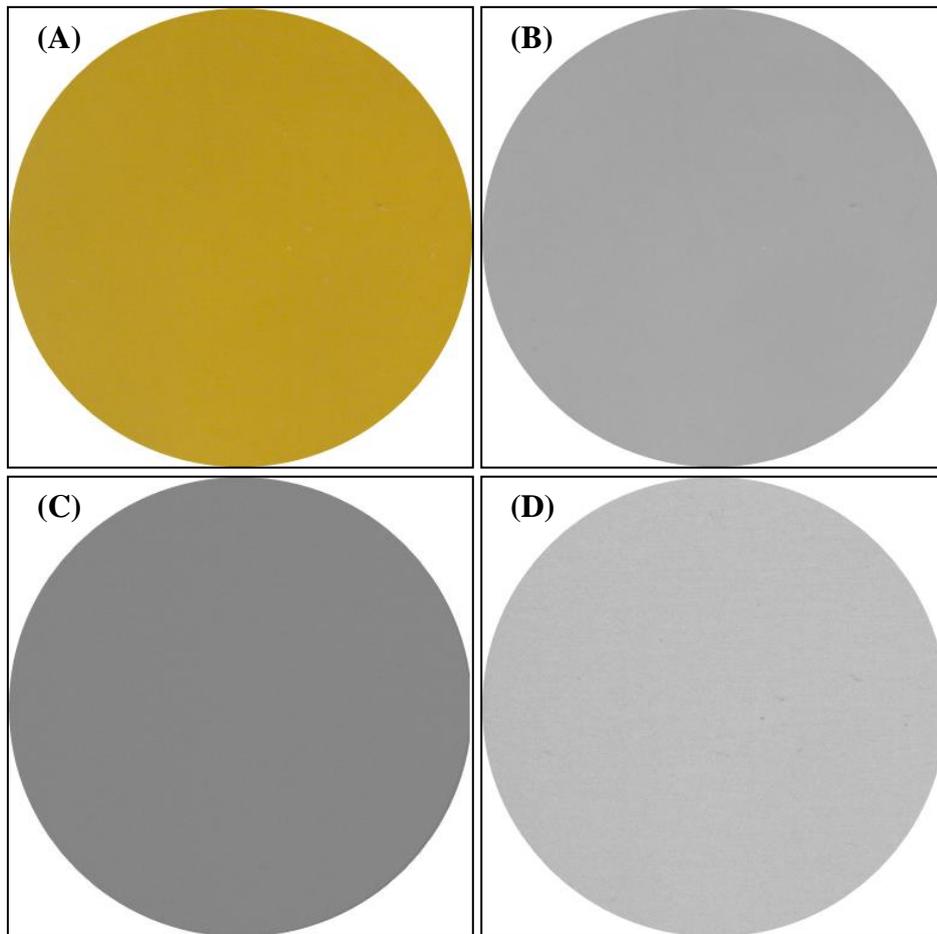


Figura 51. Representação da imagem digital de uma amostra de óleo obtida no espaço de cor RGB (A); Representação da imagem digital do canal L^* no espaço CIELab (B); Representação da imagem digital do canal a^* no espaço CIELab (C); Representação da imagem digital do canal b^* no espaço CIELab (D).

Os histogramas para os canais L^* , a^* e b^* do espaço de cor CIELab foram tratados separadamente. Após a obtenção dos histogramas para o canal L^* , para cada filtro aplicado, foram construídos modelos exploratórios usando PCA com objetivo de identificar as diferenças entre os filtros. Os quatro modelos (3 modelos com filtro e 1 sem filtro) foram obtidos com 3 PCs e com os dados centrados na média. Na Figura 52 são apresentados os gráficos dos escores para as duas primeiras PCs, sendo que o modelo obtido aplicando o filtro gaussiana (Figura 52A) explicou 75,9 % da variância dos dados, o modelo obtido pelo filtro média (Figura 52B) explicou 73,34% da variância dos dados, o modelo obtido pelo filtro *unsharp* (Figura 52C) explicou 86,21% da variância dos dados e por último o modelo obtido

sem aplicação de filtro (Figura 52D) explicou 77,38 % da variância dos dados. Observando a Figura 52C e a Figura 52D pode ser inferido que a aplicação do filtro *unsharp* acentuou as diferenças entre as amostras de tons de cor mais escuros e as amostras de tons de cor mais claros, uma vez que o canal L^* (luminância) expressa o percentual de cor em uma escala que varia do preto ao branco em um percentual de 0 a 100, respectivamente.

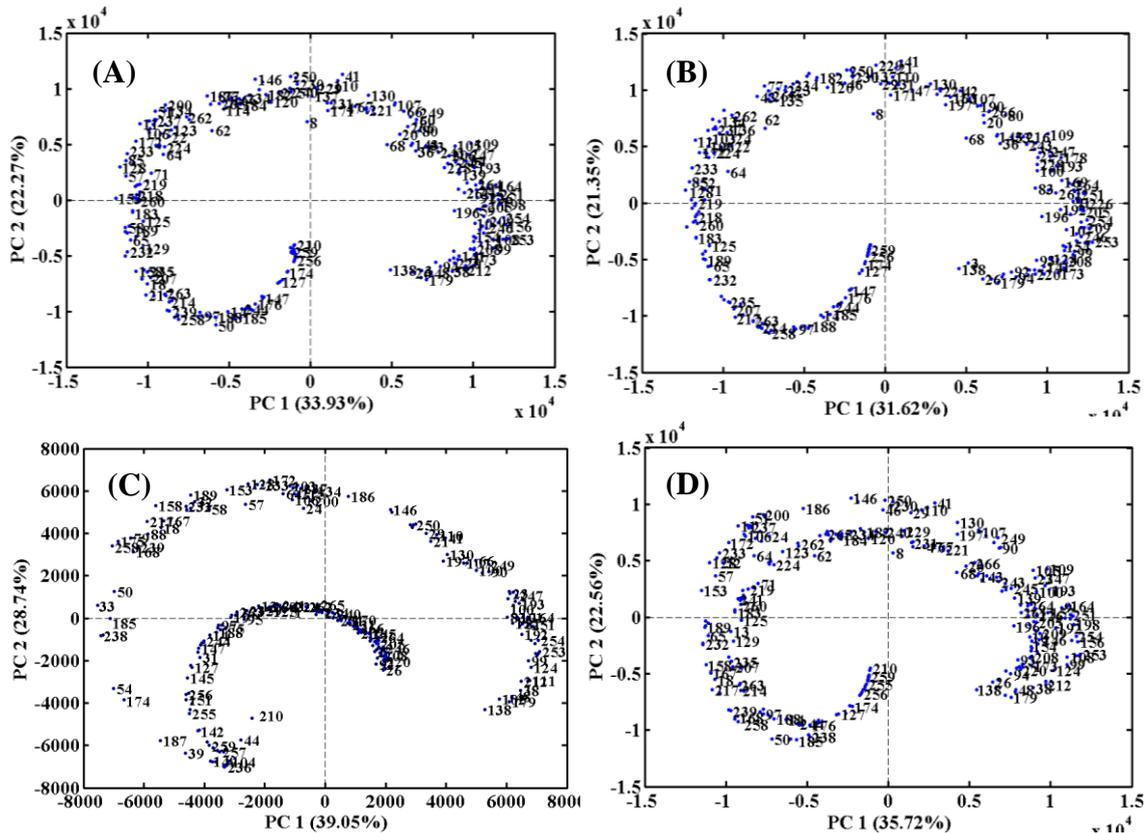


Figura 52. Gráfico dos escores para as duas primeiras PCs para os histogramas do canal L^* com filtro gaussiano (A); filtro médio (B); filtro *unsharp* (C); sem aplicação de filtro (D).

Além da separação entre as amostras de cor mais clara em relação às amostras de cor mais escura, pode ser observado nos gráficos dos escores que os tons de cor aumentam no sentido horário. Assim, as amostras que apresentam tons de cores mais escuros e, conseqüentemente, são mais degradadas (baixos valores de TI), estão projetadas no primeiro quadrante da PC1, e amostras menos degradadas (altos valores de TI) e com tons de cores mais claros estão projetados no segundo quadrante da PC1. Considerando os modelos exploratórios para o canal de cor L^* , o melhor filtro aplicado para o espaço de cor CIELab foi o filtro *unsharp*, pois forneceu um modelo com maior variância explicada e melhor discriminação entre as amostras degradadas e não degradadas.

De forma similar, foram construídos modelos PCA para os histogramas de frequência dos canais de cor a^* e b^* com a aplicação dos três filtros lineares. Para o canal de cor b^* , não foi observado nenhuma discriminação com nenhum dos filtros aplicados. No entanto, foi obtido um modelo PCA com os histogramas do canal a^* usando o filtro *unsharp*, como pode ser observado no gráfico dos escores apresentado na Figura 53. Esse modelo foi obtido com 3 PCs, explicando 89% da variância dos dados, sendo que as duas primeiras PCs explicaram 84% da variância. Nesse gráfico pode ser observado que a primeira PC discrimina as amostras degradadas (1º quadrante) das amostras não degradadas (2º quadrante).

Tabela 5. Resultados dos modelos PLS para previsão da TI e da cor de OMIs com imagens no espaço de cor CIELab, formato PNG e utilizando os filtros gaussiano, médio, *unsharp* e sem a aplicação de filtro.

		RMSEC	RMSECV	RMSEP	RE _{cal} (%)	RE _{val} (%)	RER	SEP	RPD _{cal}	RPD _{val}	Bias	r _{cal}	r _{val}
TI	FG^a	3,7	4,5	3,4	11	10	9,2	3,4	1,8	2,6	0,0507	0,8892	0,9265
	FM^b	3,6	4,5	3,9	11	12	8,1	3,9	1,8	2,3	0,3463	0,8943	0,9049
	FU^c	4,0	4,7	3,7	12	11	8,5	3,7	1,7	2,4	0,1055	0,8617	0,9129
	NF^d	3,7	4,5	3,4	11	10	9,4	3,4	1,8	2,6	0,0693	0,8859	0,9308
Cor	FG	0,2	0,4	0,3	9,7	11	19	0,3	3,2	4,8	0,0350	0,9810	0,9783
	FM	0,2	0,4	0,3	10	14	15	0,3	3,1	3,9	0,0595	0,9791	0,9674
	FU	0,3	0,4	0,3	11	12	18	0,3	3,4	4,6	0,0391	0,974	0,9759
	NF	0,2	0,4	0,3	9,5	11	19	0,3	3,4	4,6	0,0184	0,9819	0,9788

^a filtro gaussiano; ^b filtro médio; ^c filtro *unsharp*; ^d sem filtro.

De acordo com os resultados obtidos, apresentados na Tabela 5, é possível observar que os valores de RMSEP e RE (%) para previsão da TI e da cor não apresentam grandes diferenças entre os filtros aplicados. No entanto, os modelos obtidos com os histogramas sem a aplicação de filtro e com filtro *unsharp* forneceram menores valores de RMSEP e RE (%).

De acordo com os resultados obtidos para os modelos PCA e PLS, pode ser concluído que o melhor formato para obtenção das imagens é o formato PNG. Os filtros gaussiano e médio não diminuem os erros de previsão dos modelos PLS. Os melhores modelos PLS para previsão da TI e da cor foram obtidos sem a aplicação de filtro. No entanto, para a discriminação entre amostras degradadas e não degradadas a filtragem usando o filtro *unsharp* foi muito adequada, uma vez que esse procedimento acentua as diferenças entre os tons de cor claros e escuros. Não há uma diferença significativa em relação aos espaços de cor, uma vez que para cada espaço foram obtidos bons modelos de calibração e bons modelos discriminatórios.

3.8.2. Amostras Degradadas Aceleradamente

Foram obtidos modelos PLS para correlacionar o tempo de degradação em horas com os histogramas de frequência de imagens nos espaços de cor RGB, escala de cinza, HSI e CIELab. Na Tabela 6 estão apresentados os valores dos tempos de degradação para as 24 amostras.

Tabela 6. Tempo de degradação das 24 amostras de óleos degradadas aceleradamente.

Amostras	Tempo de degradação (horas)	Amostras	Tempo de degradação (horas)
1	0	13	199
2	24	14	216
3	48	15	222
4	52	16	242
5	69	17	248
6	74	18	266
7	98	19	272
8	102	20	290
9	121	21	296
10	126	22	320
11	151	23	344
12	175	24	362

3.8.2.1. Modelos para as Amostras Degradadas Aceleradamente no Espaço RGB

As imagens obtidas no formato PNG para as 24 amostras de óleo degradadas aceleradamente foram pré-processadas usando filtro médio e posteriormente foram extraídos histogramas de frequência para os canais de cor R, G, e B, sendo obtida uma matriz contendo 24 linhas e 768 colunas referentes aos três canais R (0 a 255 tons de cor), G (256 a 512 tons de cor) e B (513 a 768 tons de cor). Os histogramas de frequência foram pré-processados usando alisamento *Savitsky-Golay* com janela de 9 pontos e ajuste quadrático. Posteriormente, foi obtido um modelo PCA para o canal B. Este modelo explicou 65,96% de variância dos dados usando 2 PCs. Os escores para a primeira e segunda PCs são apresentados na Figura 54, na qual é possível observar que a primeira PC separa as amostras menos degradadas (amostra de 1-10) das demais amostras.

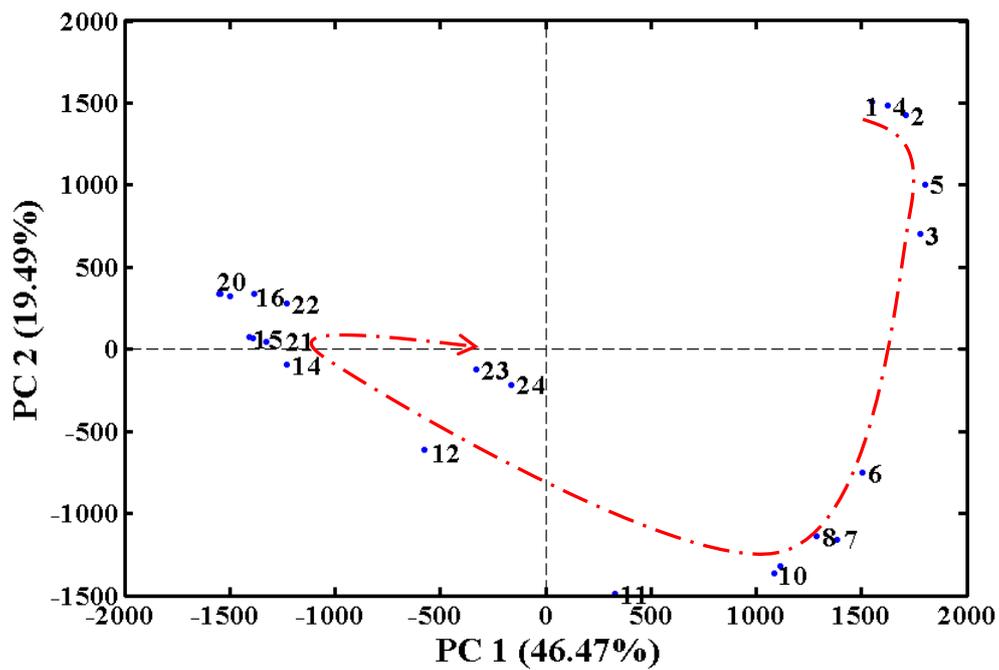


Figura 54. Gráfico dos escores das duas primeiras PCs para os histogramas do canal B.

Modelos PLS foram obtidos para os três canais de cores. No entanto, o melhor modelo foi obtido para os histogramas de frequência do canal B. Na Figura 55 é possível observar os histogramas de frequência das imagens de óleo para o canal B.

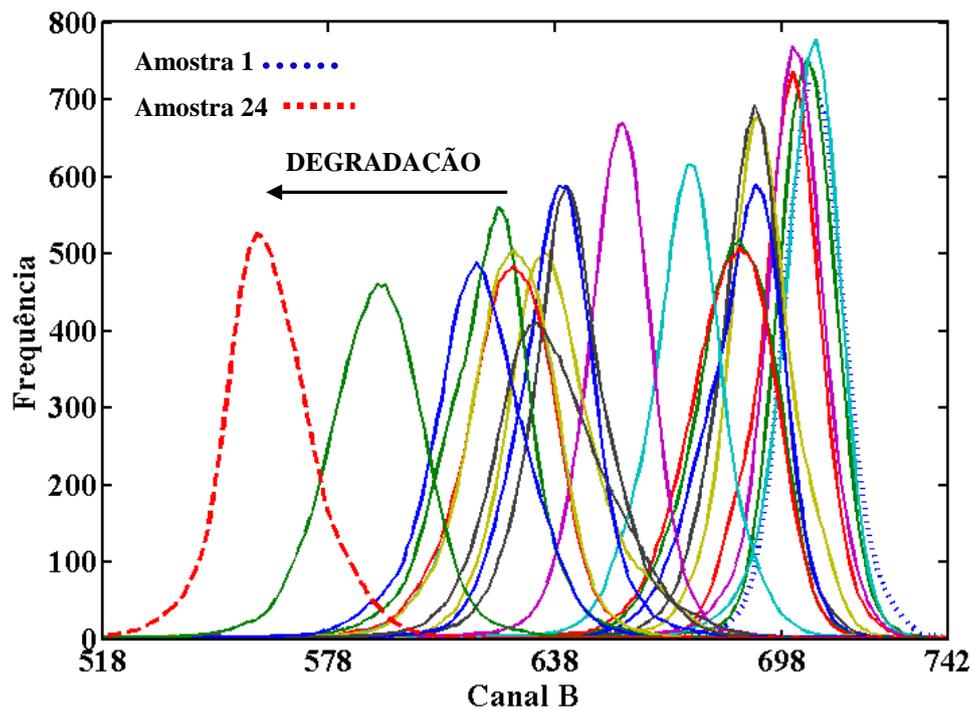


Figura 55. Histogramas médio de frequência para o canal de cor B para as 24 amostras degradadas aceleradamente.

O modelo PLS para o canal B foi obtido com os dados centrados na média, explicando 53% de variância dos dados de X (histogramas) e 95,76% de variância dos dados de Y (tempo de degradação). Na Figura 56 é possível observar a correlação entre o tempo medido e o tempo previsto pelo modelo PLS. O coeficiente de correlação entre o tempo de degradação medido e o tempo previsto pelo modelo PLS para o conjunto de validação foi de 0,9676.

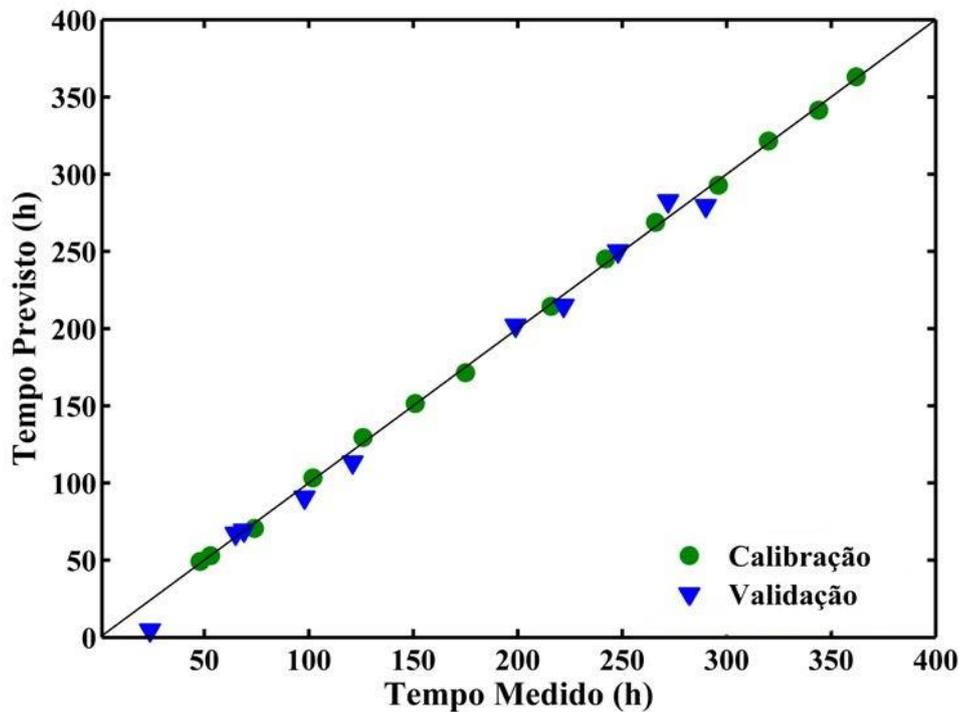


Figura 56. Tempo de degradação medido versus tempo de degradação previsto pelo modelo PLS para os histogramas médios de frequência para o canal de cor B.

3.8.2.2. Modelos para as Amostras Degradadas Aceleradamente no Espaço HSI

As imagens das 24 amostras no formato PNG foram convertidas para o espaço de cor HSI e posteriormente foram extraídos os histogramas de frequência para os canais H, S e I usando o filtro *unsharp*. Modelos exploratórios usando PCA foram obtidos para cada um dos canais de cor. Os três modelos foram obtidos com 2 PCs e com os dados centrados na média. A Figura 57 apresenta os gráficos dos escores para as duas primeiras PCs para cada um dos canais de cor. Na Figura 57B é possível observar que os escores das duas primeiras PCs para o canal de cor S são os que melhor explicam o perfil de degradação das amostras. As amostras estão dispostas nas duas PCs no sentido anti-horário em ordem crescente de degradação, sendo que as amostras 23 (344 h de degradação) e 24 (362 h de degradação) estão separadas das demais amostras.

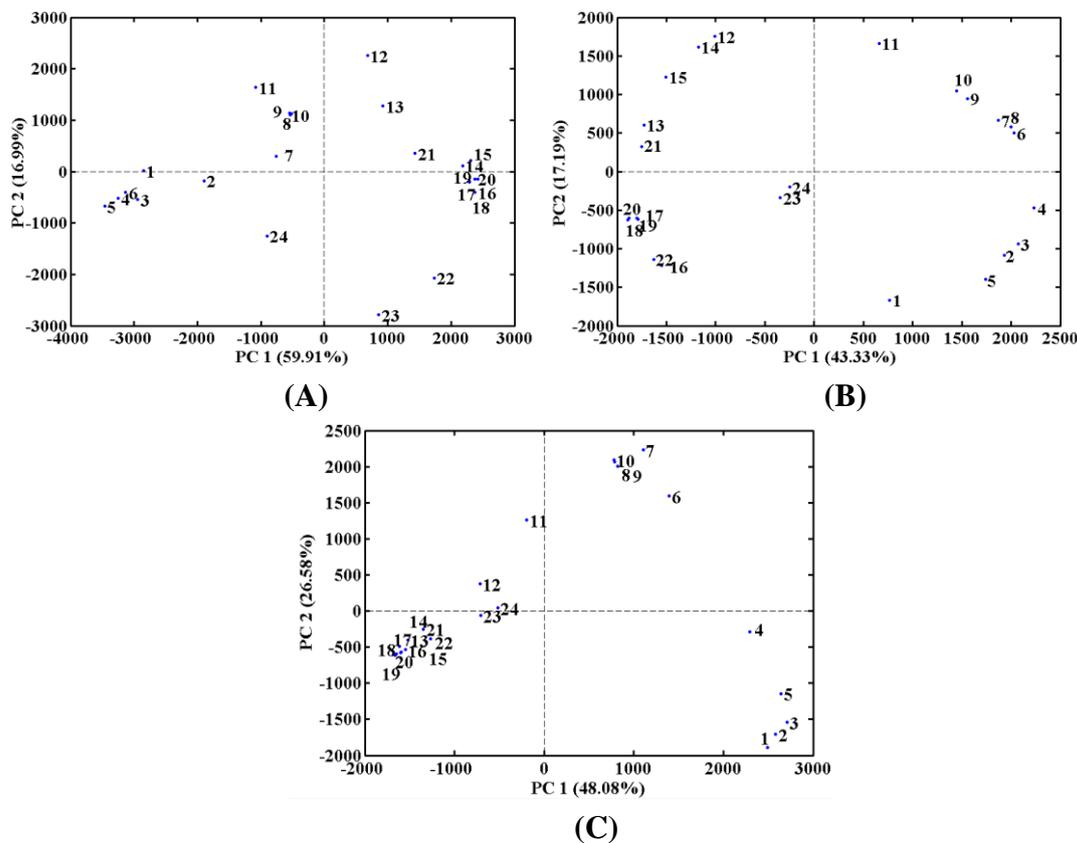


Figura 57. Gráficos dos escores das duas primeiras PCs para os histogramas de frequência do canal de cor H (A); canal S (B); canal I (C).

Como o canal S foi o que apresentou o melhor perfil da degradação das amostras, ele foi selecionado para a construção de um modelo univariado, que correlacionou o centro da gaussiana de cada histograma de frequência com o tempo de degradação em horas. Os histogramas das 24 amostras de óleo degradadas podem ser observados na Figura 58.

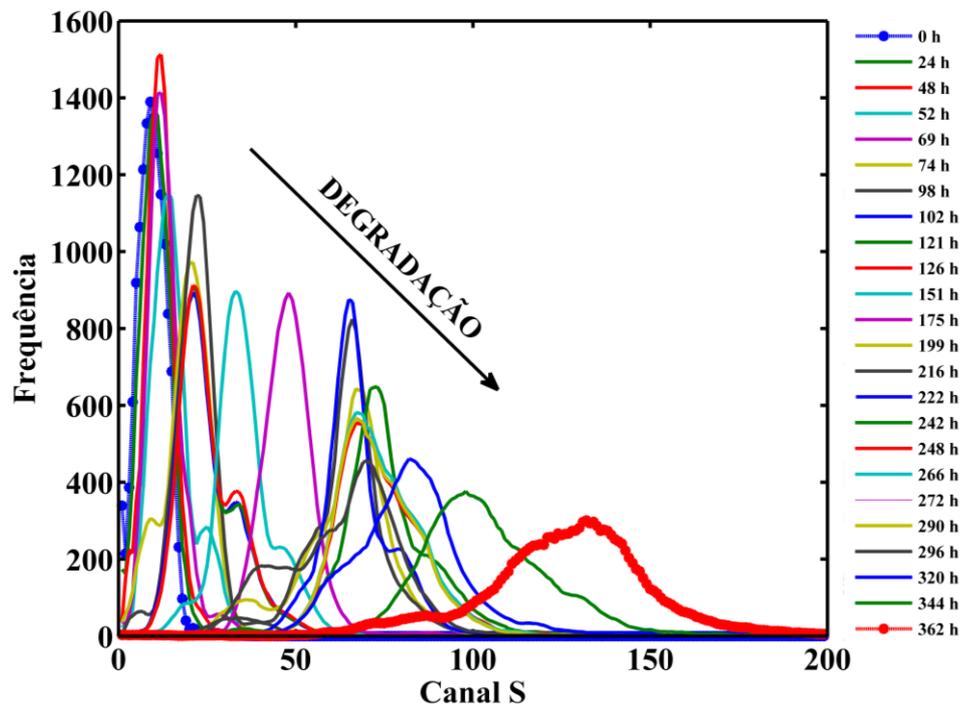


Figura 58. Histogramas médios de frequência para o canal de cor S das imagens das 24 amostras degradadas aceleradamente.

No gráfico da Figura 58 é possível observar que as amostras com menor tempo de degradação (amostras 1, 2 e 3) apresentam maior frequência de distribuição, sendo que esta diminui com o aumento do tempo de degradação e, conseqüentemente, com a mudança nos tons de cor. Assim, foi obtido para cada amostra o valor do centro da gaussiana de cada histograma de frequência e posteriormente foi construído um modelo de regressão univariada com tempo de degradação em horas (0 a 362 horas). No gráfico da Figura 59 é possível observar o tempo de degradação em função do centro da gaussiana. O coeficiente de regressão linear para este modelo foi de 0,9721.

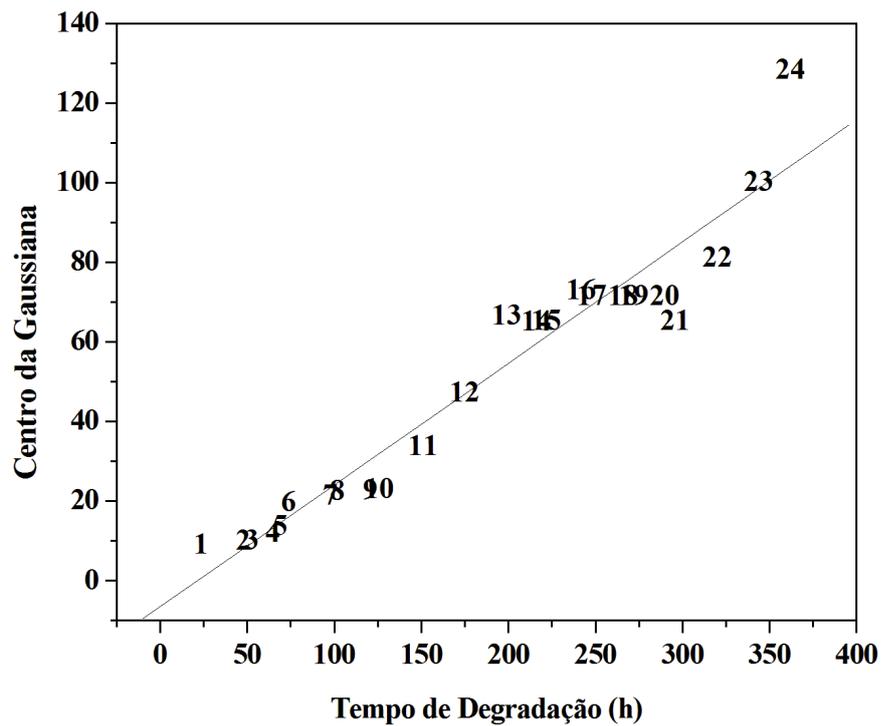


Figura 59. Gráfico do tempo de degradação (dias) x centro da gaussiana dos histogramas de frequência para o canal S.

3.8.2.3. Modelos MCR-ALS para as Amostras Degradadas Aceleradamente

Foram obtidos modelos MCR-ALS com os histogramas de frequência das imagens das 24 amostras de óleo degradadas aceleradamente no formato PNG e com o filtro *unsharp*. Os histogramas foram pré-processados usando alisamento *Savitzky–Golay* com janela de 9 pontos e ajuste quadrático. O primeiro modelo MCR foi obtido com 3 PCs e apresentou uma falta de ajuste de 51,8%. Isso decorreu do fato de na matriz com os histogramas variar tanto no eixo x quanto no eixo y, tornando este conjunto de dados inapropriado para a decomposição usando MCR-ALS. Para contornar este problema foi aplicado o *icoshift* (pré-processamento matemático para alinhamento de sinal, descrito em 2.2.6) para alinhar os histogramas e retirar a variação do eixo x. Na Figura 60 podem ser observados os histogramas antes e após a aplicação do *icoshift*.

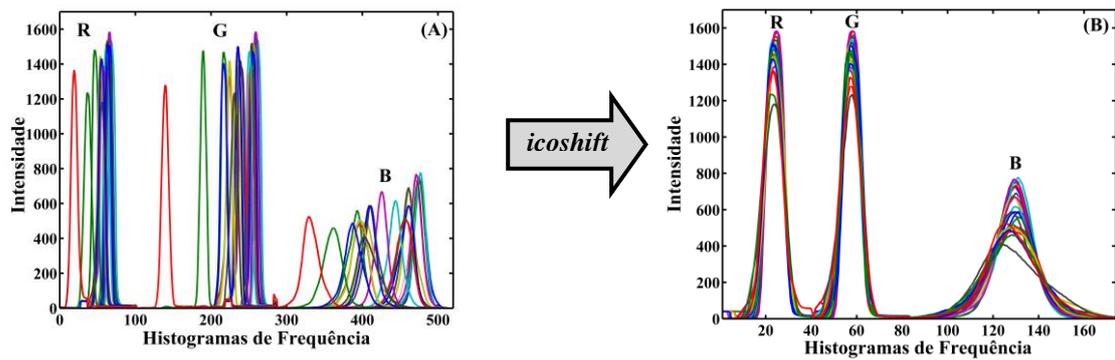


Figura 60 Histogramas médios de frequência das imagens das 24 amostras degradadas antes da aplicação do *icoshift* (A); e após a aplicação do *icoshift* (B).

Após essa etapa de pré-processamento do conjunto de histogramas foi obtido um novo modelo MCR-ALS com 3 PCs, apresentando 5,8 % da falta de ajuste. Este modelo foi obtido com restrição de não negatividade na matriz espectral e na matriz de concentração. Para tentar encontrar um modelo que apresente uma solução única foi obtido um segundo modelo com restrição de não negatividade e *closure*. A falta de ajuste para este novo modelo foi de 6,0%. Este pequeno aumento na falta de ajuste (0,2%) em relação ao modelo sem restrição é um forte indício que este é o melhor modelo. Dessa forma, os perfis de concentração e os perfis para os espectros puros resolvidos com restrição de não negatividade e *closure* são apresentados na Figura 61.

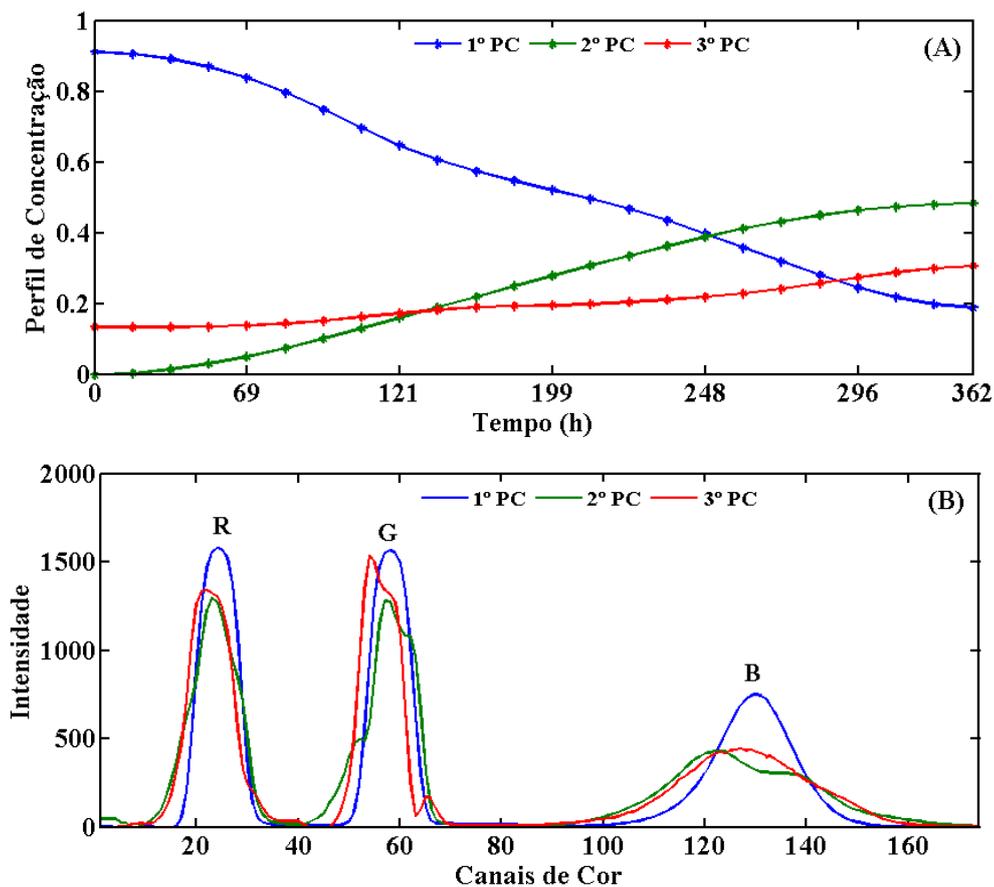


Figura 61. Perfis de concentração (A); histogramas puros obtidos pelo modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade e *closure* (B).

De acordo com os perfis de concentração obtidos pelo modelo MCR-ALS, Figura 61A, é possível observar que durante o processo de oxidação do sistema isolante o perfil de concentração para o 1° PC diminui drasticamente, enquanto que os perfis de concentração para o 2° e o 3° PCs aumentam. Embora a matriz de histogramas não tenha um significado químico, pois indica apenas alteração dos tons de cor, este modelo mostra coerência com o conjunto de dados, uma vez que de fato foi observado um comportamento similar dos perfis de concentração obtidos pelos dados espectroscópicos.

3.9. Conclusões

A Análise de imagens de amostras de OMIs degradadas naturalmente e aceleradamente permitiram a construção de modelos de calibração para previsão dos parâmetros TI e cor com erros relativamente baixos. Modelos de calibração construídos com as imagens no formato PNG apresentaram os menores valores de RMSEP. Embora a diferença entre os erros de previsão para cada formato de imagem não tenha sido relativamente grande. Apenas o formato JPG apresentou significativamente maiores erros de previsão e também menores valores de RPD e RER. Foi possível a obtenção de modelos exploratórios usando PCA para discriminar amostras de óleos degradadas de amostras não degradadas, utilizando os canais de cor R do espaço RGB e o canal de cor a^* do espaço de cor CIELab. Além disso, outros canais de cores, HSI, forneceram modelos exploratórios nos quais foi possível observar o perfil de degradação das amostras. Foram obtidos modelos utilizando diferentes filtros passa-baixo. No entanto, o melhor filtro aplicado foi o *unsharp*, pois permitiu uma clara separação entre os histogramas de frequência de amostras mais degradadas (tons de cor escuro) e não degradadas (tons de cor claro). Em relação às amostras degradadas aceleradamente, foi possível correlacionar o centro da gaussiana dos histogramas de frequência com o tempo de degradação. Modelos MCR-ALS foram obtidos para os histogramas de frequência das amostras degradadas aceleradamente após a etapa de alinhamento dos histogramas.

Dessa forma, a análise de imagens apresenta-se como uma técnica analítica muito promissora em decorrência do seu baixo custo e da possibilidade de ser implementada no monitoramento *on-line* do processo de degradação do sistema isolante.

Capítulo 4: Espectroscopias NIR e RMN de ^1H

4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO E RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

4.1. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A região do espectro infravermelho (IV) abrange o intervalo de comprimento de onda de 780 nm a 10.000 nm, ou 12.800 a 10 cm^{-1} em números de ondas [164]. Essa região pode ser dividida em três regiões distintas, que são classificadas de acordo com sua proximidade do espectro visível: infravermelho próximo (NIR, *Near Infrared*), infravermelho médio (MID, *Middle Infrared*) e infravermelho distante (FIR, *Far Infrared*). A Tabela 7 apresenta as características das três regiões do espectro infravermelho.

Tabela 7. Divisão das regiões espectrais do Infravermelho.

Região	Comprimento de onda (λ), nm	Número de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Frequência (ν), Hz
Próximo (NIR)	780 a 2500	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MID)	2500 a 5000	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FIR)	5000 a 10000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Normalmente, a radiação no infravermelho não é energética o suficiente para causar transições eletrônicas, portanto sua absorção ocorre em espécies moleculares que apresentam diferenças pequenas de energia entre vários estados rotacionais e vibracionais. Para que uma molécula possa absorver a radiação infravermelha é necessário que ocorra uma variação no momento de dipolo em consequência do movimento vibracional ou rotacional. O momento de dipolo é determinado pelo produto da magnitude de diferença de carga pela distância entre os dois centros de carga. Quando a frequência da radiação incidente coincide com a frequência da transição vibracional, ocorre a transferência de energia, resultando em uma variação da amplitude da vibração molecular e, conseqüentemente, na absorção de radiação [165].

 4.1.1. Fundamentos da Espectroscopia no Infravermelho Próximo

A Espectroscopia no Infravermelho Próximo [164-166] é um tipo de espectroscopia vibracional que utiliza a radiação eletromagnética caracterizada pelos comprimentos de onda no intervalo de 780 a 2500 nm, sendo descoberta pelo astrônomo Frederick William Herschel em 1800.

Para que seja possível compreender a interação da radiação NIR com uma molécula é necessário estudar o comportamento vibracional das ligações químicas. O modelo do oscilador harmônico é utilizado para ilustrar a vibração dos átomos em uma ligação de uma molécula diatômica. Nesse modelo, as características da vibração de estiramento são aproximadas às de um modelo mecânico representado por duas massas ligadas por uma mola. Dessa forma, as frequências fundamentais de dois átomos ligados podem ser calculadas assumindo que a energia obedece à Lei de Hooke, conforme a equação (52) [164].

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (52)$$

onde, k é a constante de força e μ é a massa reduzida, a qual pode ser calculada através da equação (53).

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (53)$$

onde m_1 e m_2 são as massas dos átomos envolvidos.

A energia potencial do sistema pode ser calculada em qualquer posição de deslocamento dos átomos envolvidos, de acordo com a equação (54).

$$E = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2 = \frac{1}{2} kx^2 \quad (54)$$

onde r é a distância entre os dois núcleos atômicos, r_e é a distância internuclear de equilíbrio e x é o deslocamento dos átomos. Na Figura 62 é mostrada a representação do perfil da energia

potencial em um oscilador harmônico quantizado, no qual a vibração de uma molécula apresenta um perfil contínuo de energia.

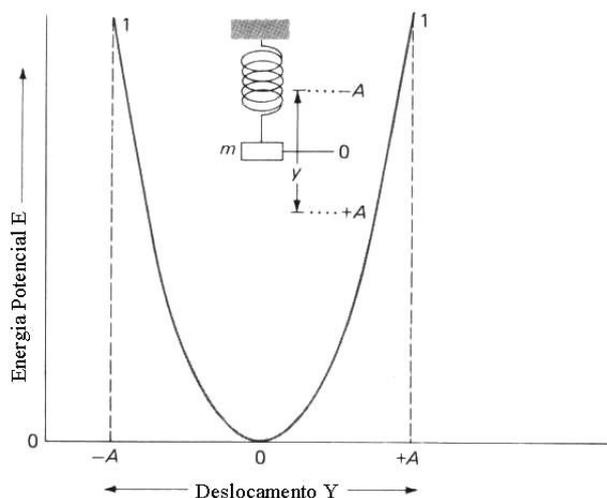


Figura 62. Representação do perfil da energia potencial do modelo do oscilador harmônico.

Para o cálculo das frequências fundamentais de moléculas diatômicas, esse modelo apresenta bons resultados. Porém, para moléculas poliatômicas, nas quais há um grande número de centros de vibração, ele apresenta falhas, devido a alguns fenômenos moleculares não considerados [167]. Quando dois átomos se aproximam em um movimento de vibração molecular, existem forças de repulsão de Coulomb que fazem com que a energia potencial aumente mais intensamente do que no modelo do oscilador harmônico. Se a distância entre os átomos aumentar de forma significativa, ocorrerão algumas distorções na molécula, o que também acarretará em distorção no modelo do oscilador harmônico, originando o modelo anarmônico, conforme pode ser observado pela Figura 63.

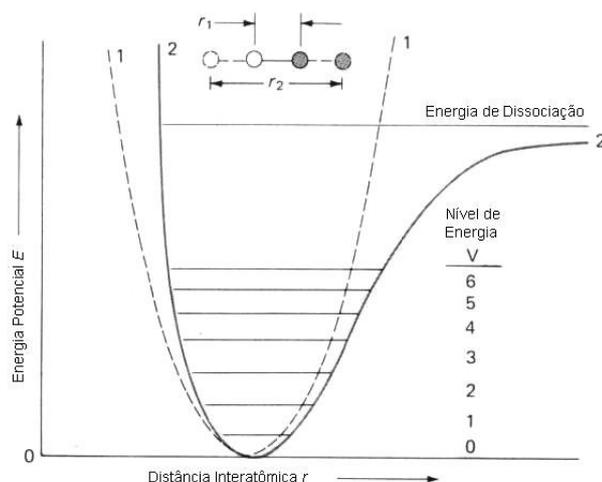


Figura 63. Representação do perfil da energia potencial para o modelo do oscilador anarmônico [164].

No oscilador anarmônico são permitidas transições diretas entre mais de um nível energético e existem diferenças entre os espaçamentos desses níveis. Por outro lado, no oscilador harmônico as diferenças de energia entre dois níveis energéticos são sempre iguais e a única transição energética possível é entre níveis de energia adjacentes, ou seja, $\Delta v = \pm 1$. O modelo anarmônico descreve muito bem o comportamento de moléculas reais, possibilitando a descrição de três tipos de transições energéticas, sendo chamadas de transições fundamentais, bandas quentes e sobretons [168]. As transições fundamentais são aquelas que ocorrem do nível energético $v=0$ para $v=1$; enquanto que as bandas quentes são as transições energéticas originadas de um nível energético mais excitado como $v=1$ para $v=2$, ou $v=2$ para $v=3$; e os sobretons que são as transições diretas entre mais de um nível energético, como $v=0$ para $v=2$ ou para $v=3$. A Figura 64 apresenta um esquema ilustrativo para as transições que ocorrem no modelo do oscilador anarmônico. A frequência das absorções dos sobretons não são exatamente duas ou 3 vezes a frequência da radiação absorvida na transição fundamental, devido às diferenças de espaçamento entre os níveis energéticos.

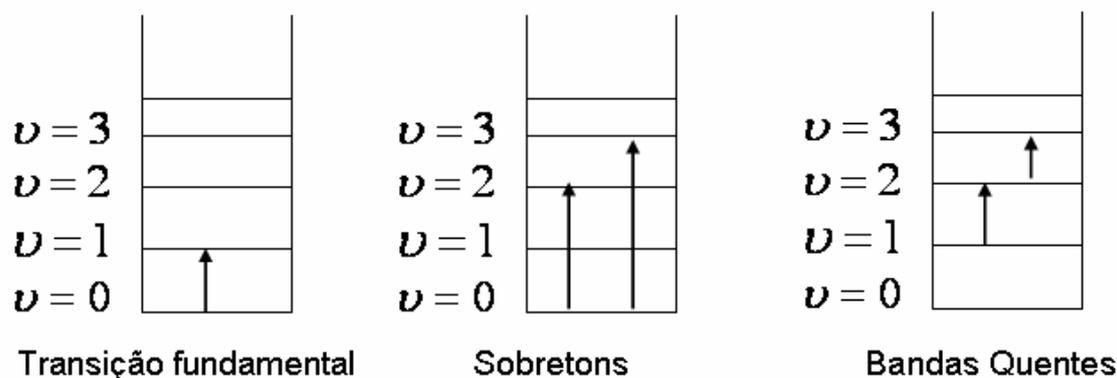


Figura 64. Ilustração das transições entre os níveis de energia em um oscilador anarmônico.

4.1.2. Características da Espectroscopia no NIR

Apesar da radiação na região do NIR ter sido descoberta antes da radiação na região do MIR, a espectroscopia NIR acabou sendo ignorada por muito tempo, devido ao fato de existir uma grande dificuldade em extrair as informações relevantes. As bandas de absorção nessa região são produtos de sobretons e bandas de combinação das vibrações de ligações como C-H, O-H e N-H, e costumam ser de intensidades fracas e sobrepostas. Isso limita as análises qualitativas e quantitativas univariadas nessa região. A maioria das aplicações usando NIR em análises quantitativas começou a partir da década de 1980, devido ao salto tecnológico provocado pelo desenvolvimento de ferramentas estatísticas e matemáticas de calibração multivariada, dentro da área de quimiometria [168,169].

A espectroscopia NIR é uma técnica analítica de grande aplicabilidade apresentando inúmeras vantagens em relação às técnicas tradicionais, o que a torna de crescente aplicação em diversas áreas da ciência. Dentre essas vantagens, podem-se destacar [169]:

- a possibilidade de ensaio sem preparação de amostra;
- a rapidez para a obtenção dos espectros, cálculos e apresentação dos resultados;
- o uso posterior da amostra (técnica não destrutiva);
- a técnica não invasiva, com alta penetração do feixe de radiação (cerca de 1 a 3 mm); e
- a possibilidade do desenvolvimento de aplicações em linha (analisadores de processo).

As informações a respeito de um determinado sistema usando espectroscopia NIR não são evidentes e não podem ser extraídas por meio de um único ou poucos comprimentos de onda, tornando a análise quantitativa do espectro complexa. Para solucionar esse problema,

métodos estatísticos multivariados, tais como MLR, PLS e PCR são aplicados para extrair as informações relevantes do conjunto de dados espectrais e para relacioná-las com a(s) variável(is) de interesse [165-168].

4.2. Espectroscopia de RMN

A espectroscopia de RMN [170-174], assim como as demais técnicas espectroscópicas, trata do estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Uma das principais diferenças entre a RMN e as outras formas de espectroscopia reside no fato de que, na RMN, essa interação se dá com o campo magnético da radiação eletromagnética e não com o campo elétrico, como é o caso, por exemplo, do infravermelho ou do ultravioleta. A grandeza física envolvida em RMN é o *spin* nuclear. Dessa forma, o fenômeno da RMN é observado em todos os isótopos que contenham *spin* diferente de zero, sendo o ^1H um dos principais e mais abundantes isótopos. A RMN baseia-se na absorção de energia na gama das radiofrequências por parte de núcleos em uma molécula, na presença de um campo magnético forte.

4.2.1. Spin e Campo Magnético

Além da massa e da carga, descobriu-se mais uma propriedade elementar das partículas, o *spin*. As partículas, como o elétron, possuem um momento magnético, que é interpretado como consequência do seu movimento giratório em torno do próprio eixo ou, mais precisamente, do momento angular intrínseco, chamado *spin*. Este é quantizado, só pode ser um múltiplo inteiro de $1/2$. O campo criado gera um dipolo magnético, conforme ilustra a Figura 65

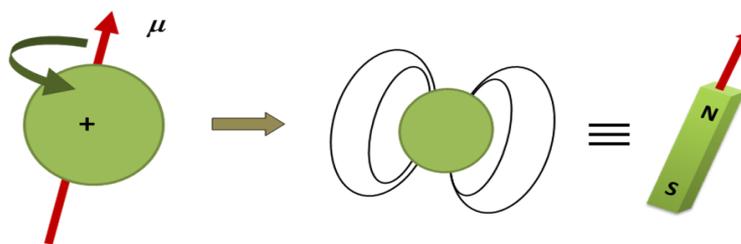


Figura 65. Geração de campo magnético pelo spin.

O Momento angular do núcleo é causado pela desigualdade entre prótons e elétrons no átomo, algo comum no espaço. A magnitude do dipolo gerado pode ser expressa pela equação (55).

$$\mu = \gamma \mathbf{I} \quad (55)$$

onde μ é o momento magnético nuclear, γ é a constante magnetogírica característica de cada núcleo e I é o número quântico de *spin*. Essa constante, que determina a frequência de ressonância do núcleo, constitui um parâmetro muito importante em RMN e é representada por γ , apresentando um valor próprio para cada núcleo, podendo ser expressa pela equação (56).

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI} \quad (56)$$

onde h é a constante de Plank ($\Delta E = h\nu$). Se a constante giromagnética for positiva, como é o caso dos núcleos de ^1H e ^{13}C , o estado $+1/2$ representa um nível de menor energia. Caso a constante giromagnética seja negativa, como, por exemplo, para o ^{15}N , ocorre o oposto. Substituindo a equação de ΔE na equação (56) pode se chegar a equação fundamental da RMN descrita pela equação (57).

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (57)$$

A equação fundamental da RMN (57) relaciona a frequência (radiofrequência) aplicada (ν_1), necessária para provocar transição entre os estados de energia e a intensidade do campo magnético.

No modelo quântico, um dipolo nuclear somente pode ter $2I + 1$ orientações com o campo, correspondendo a $2I + 1$ níveis de energia. O núcleo de hidrogênio ($I=1/2$) possui duas possíveis orientações, que correspondem aos níveis de baixa e alta energia. A distribuição dos spins nos dois níveis é regida pela equação de Boltzmann, descrita pela equação (58).

$$\frac{N_P}{N_{AP}} = e^{-\frac{E}{kT}} \quad (58)$$

onde N_p e N_{AP} representam as população dos dois diferentes estados energéticos, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura expressa na escala Kelvin.

4.3. Experimental

4.3.1. Obtenção dos espectros de FT-NIR

Foram obtidos espectros das 268 amostras de OMIs usando um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 100N FTIR com acessório de transflectância. Os espectros foram obtidos na faixa de 830 nm a 2500 nm, com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

4.3.2. Obtenção dos Espectros de RMN de ^1H

Do conjunto de 268 amostras de óleo foram obtidos espectros de RMN de H^1 de 100 amostras usando um espectrômetro Bruker Avance III 500, com campo magnético de 11,75 T. Os espectros foram adquiridos com 64 varreduras, 15 ppm de janela espectral, temperatura de $28\text{ }^\circ\text{C}$, número de pontos de 256 K e tempo de espera de 2 s.

4.4. Resultados e Discussão

4.4.1. Modelos PLS para os Espectros de NIR

Os espectros de FT-NIR foram pré-processados usando correção de linha de base, correção de espalhamento múltiplo (MSC) e alisamento *Savitzky–Golay* com janela de 27 pontos e ajuste quadrático. As etapas de pré-processamento para os espectros de NIR das 268 amostras são apresentadas na Figura 66.

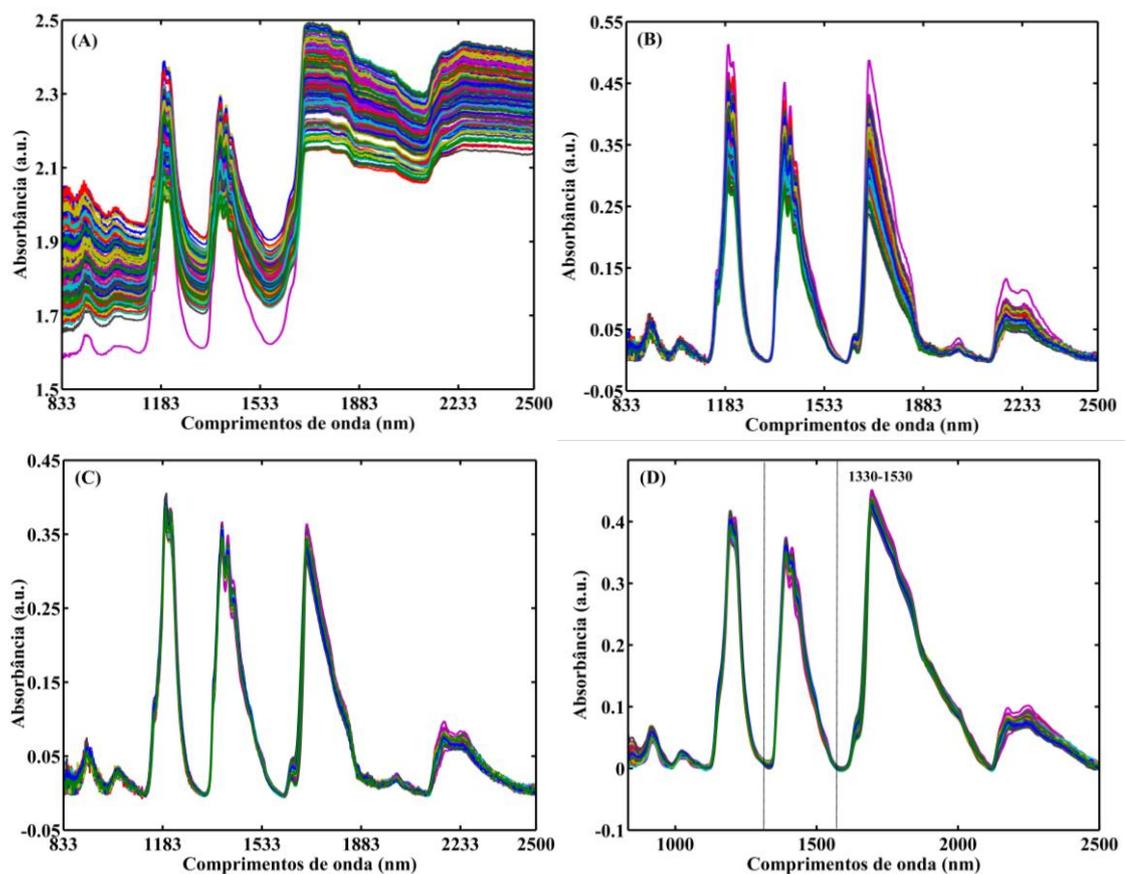


Figura 66. Espectros de FT-NIR das 268 amostras de óleos sem pré-tratamento (A); após correção de linha base (B); após correção de espalhamento múltiplo (C); após alisamento *Savitzky–Golay* (D).

Para a construção de todos os modelos PLS para os espectros de NIR foi utilizado o mesmo conjunto de amostras de calibração (178 amostras) e validação (90 amostras) empregado na construção dos modelos com os dados de imagens, seção 3.8.1.1. Modelos PLS2 foram obtidos para previsão da TI e da cor em diferentes faixas espectrais (1083-1283, 1633-2033, 2133-2433 e 1330-1530 nm), sendo que os melhores resultados foram obtidos na região de 1330-1530 nm. Em um primeiro momento serão apresentados os resultados PLS para previsão da TI nas diferentes faixas espectrais, como pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados dos modelos PLS obtidos para diferentes faixas espectrais para previsão da TI.

	1083-1283 nm	1633-2033 nm	2133-2433 nm
RMSEC (mN/m)	6,5	5,2	5,8
RMSECV (mN/m)	6,9	5,6	6,9
RMSEP (mN/m)	8,4	7,4	7,7
LV	5,0	5,0	5,0
RE(%) _{cal}	20,0	16,0	18,0
RE(%) _{val}	22,5	21,0	21,0
RER	3,9	4,2	4,2
SEP	7,8	7,3	7,3
RPD _{cal}	1,2	1,5	1,2
RPD _{val}	1,0	1,2	1,1
Bias	3,1171	1,4705	2,7241
r _{cal}	0,6200	0,7737	0,7036
r _{val}	0,5772	0,5856	0,6001

De acordo com os resultados para os modelos PLS apresentados para a previsão da TI, Tabela 8, pode ser observado que os valores de RMSEP foram todos acima de 7 mN/m e para o RE (%) acima de 21%. Esses valores de erros são considerados elevados. Para a previsão da cor, nestas mesmas faixas espectrais, os modelos forneceram valores de RE (%) acima de 50%, sendo portanto, não apresentados. O melhor modelo PLS2, obtido na região 1330-1530 nm foi construído com os dados centrados na média e com 5 VLs, explicando 98,18% da

variância do bloco **X** (espectros) e 62,62% de variância do bloco **Y** (TI e cor). Os resultados para esse modelo são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados do melhor modelo PLS obtido entre os comprimentos de onda de 1330-1530 nm para previsão da TI e do parâmetro cor.

	TI	Cor
RMSEC (mN/m)	4,8	0,9
RMSECV (mN/m)	5,1	0,9
RMSEP (mN/m)	4,9	1,2
LV	5	5
RE(%) _{cal}	14,7	35,0
RE(%) _{val}	14,8	39,0
RER	6,4	4,8
SEP	4,8	1,1
RPD _{cal}	1,6	1,5
RPD _{val}	1,8	1,0
Bias	1,2719	0,4517
r _{cal}	0,8092	0,7536
r _{val}	0,8655	0,6718

A região espectral selecionada (1330-1530 nm) corresponde ao primeiro sobretom do estiramento de ligações OH isoladas, que podem ser associadas às moléculas de água presentes no óleo, pois a água é um dos produtos de degradação do sistema isolante (tanto papel, quanto óleo) [175,176]. A Figura 67 ilustra a correlação entre os valores experimentais de TI e de cor versus os valores previstos pelo modelo PLS2. Embora o modelo para previsão da cor tenha apresentado um valor de RE=39% que é um valor percentual relativamente alto, e baixa correlação, $r=0,6710$, entre os valores previstos e experimentais, essa metodologia apresenta a vantagem de fornecer um único modelo para previsão dos dois parâmetros.

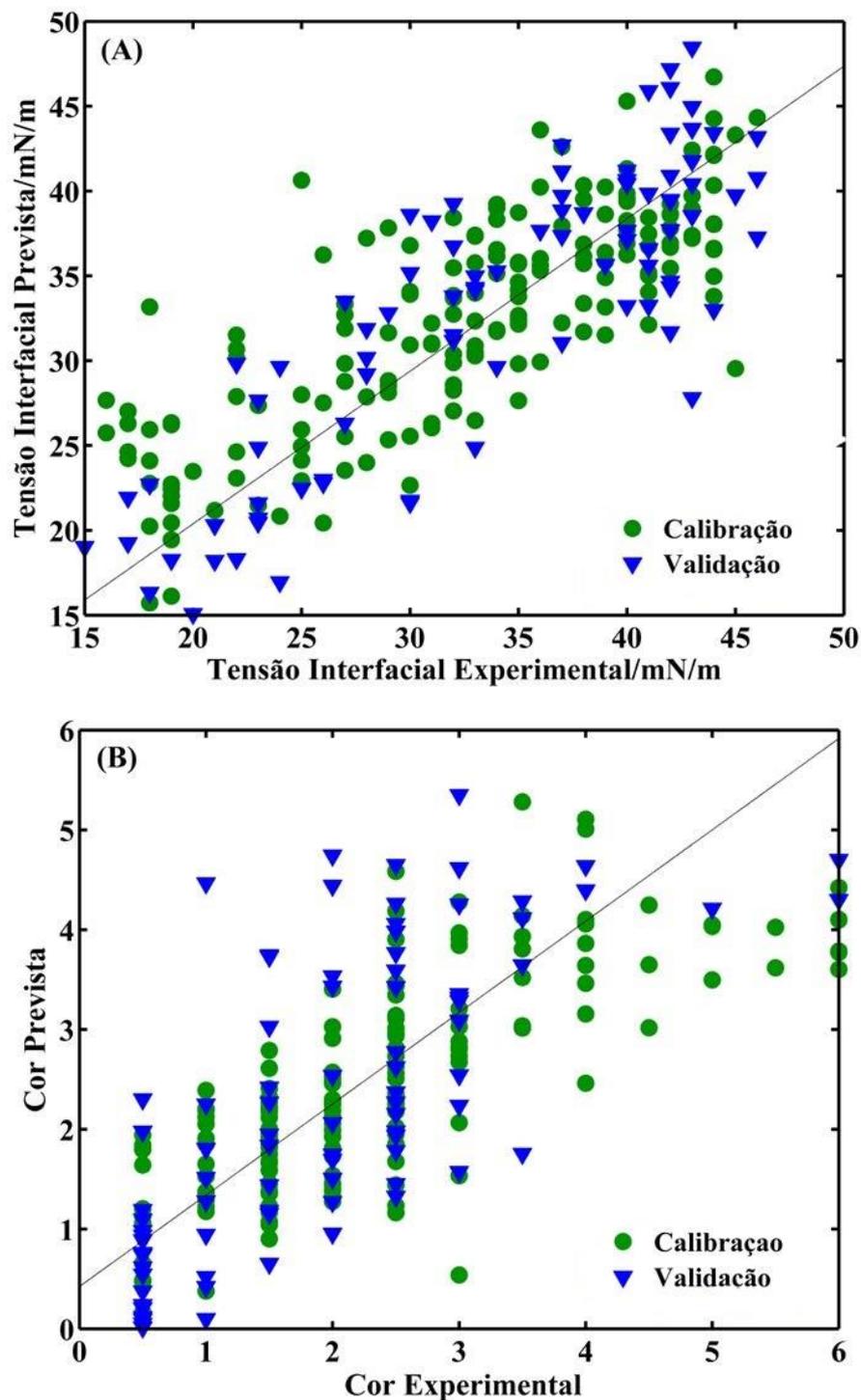


Figura 67. Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo PLS2 obtidos para o conjunto de espectros de NIR na previsão dos parâmetros TI (A); cor (B).

4.4.2. Modelos PLS para os Espectros de RMN de ^1H

Do conjunto de 268 amostras foram obtidos espectros de RMN de ^1H de 100 amostras de OMI com 15 ppm de janela espectral, conforme descrito no item 4.3.2.. Foram testados modelos em várias regiões espectrais e em várias condições, e os melhores resultados foram obtidos na região do deslocamento de 7,5-6,4 ppm. Nessa faixa são observados os deslocamentos químicos de ^1H de compostos aromáticos de anéis furânicos como o HMF, álcool furfurílico e o 2-furaldeído. A Figura 68 mostra o espectro médio de RMN de ^1H , entre 7,5 e 6,4 ppm, das 100 amostras de OMIs analisadas, juntamente com as estruturas químicas de três compostos polares formados durante a degradação do sistema isolante.

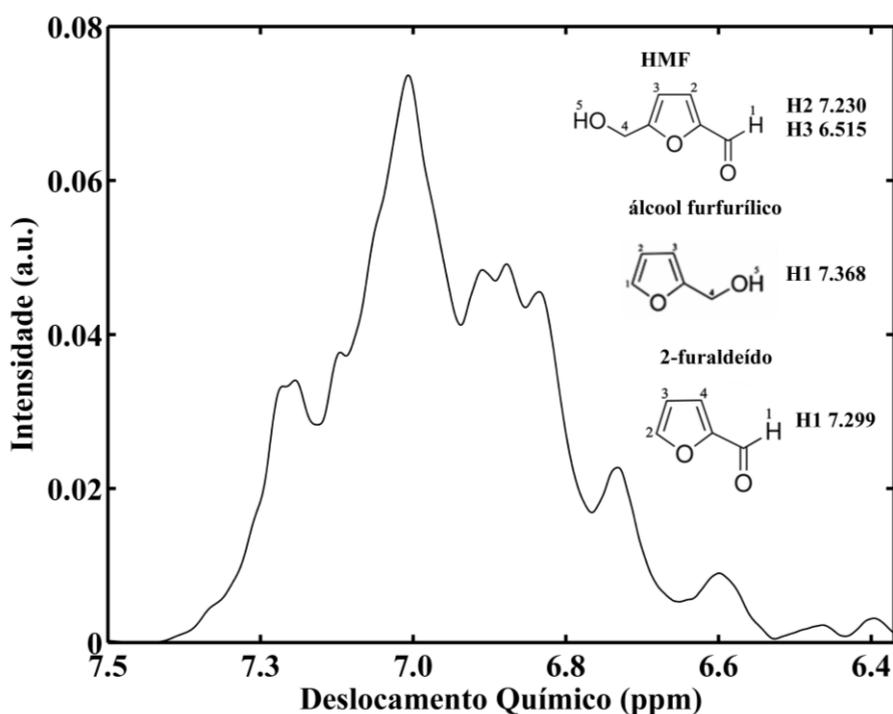


Figura 68. Espectro médio de RMN de ^1H das 100 amostras de óleos analisadas.

Assim, os picos para os deslocamentos químicos dos hidrogênios de três dos cinco compostos furânicos formados durante o processo de oxidação do OMI podem ser observados entre 7,2 e 6,6 ppm. Os deslocamentos químicos dos hidrogênios apresentados na Figura 68 para os compostos aromáticos foram coletados no site do banco de dados para espectros de compostos orgânicos (SDBS, “Spectral Database for Organic Compounds”), do Instituto Nacional Japonês de Ciência Avançada e Tecnologia (AIST) [177].

Dessa forma, essa região espectral foi selecionada para a construção dos modelos PLS, uma vez que é a região do espectro que apresenta maior correlação com o processo de oxidação do óleo. Foram selecionadas 70 amostras para o conjunto de calibração e 30 amostras para o conjunto de validação. A seleção das amostras do conjunto de calibração foi feita usando o algoritmo de *Kennard-Stone*. Os espectros de RMN foram pré-processados usando compressão *wavelet*, alisamento *Savitzky-Golay* com janela de 15 pontos e ajuste quadrático, correção de linha de base usando o algoritmo de mínimos quadrados assimétricos [178], alinhamento espectral usando procedimento *icoshift* e normalização por unidade de comprimento. Na Figura 69 é possível observar todas as etapas do pré-tratamento dos espectros.

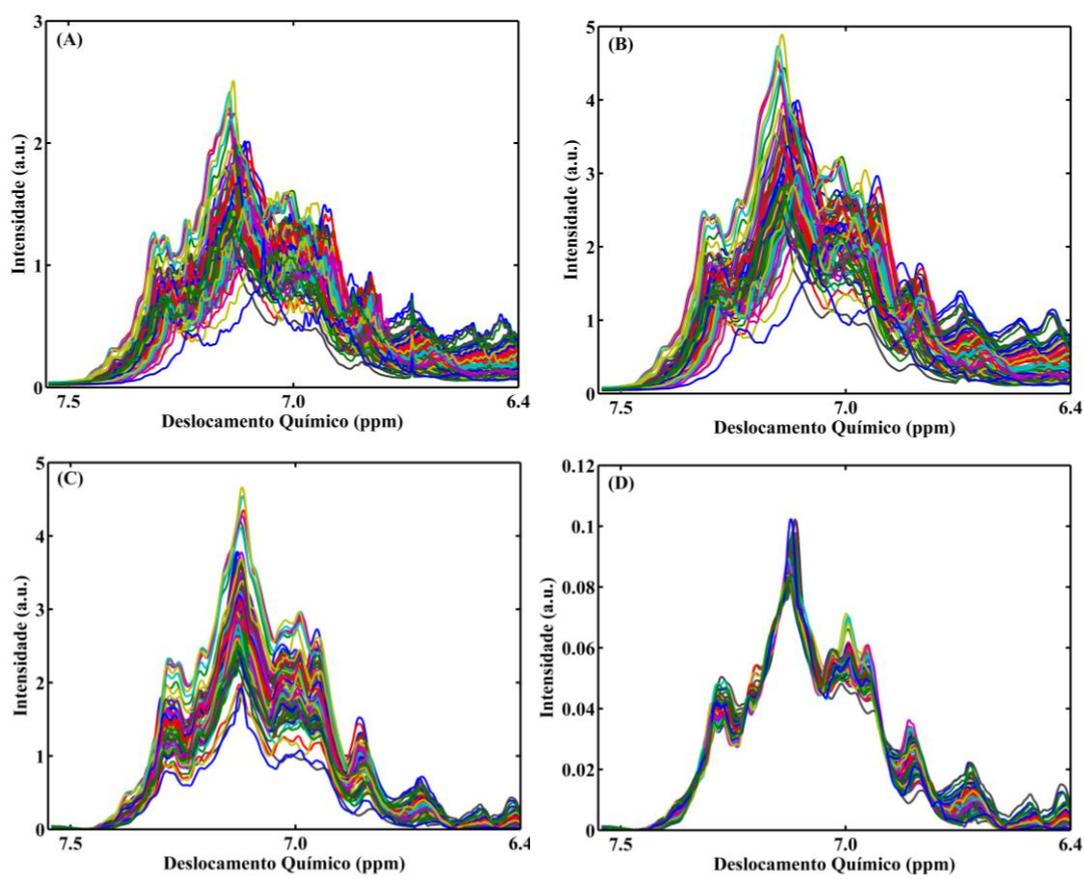


Figura 69. Espectros de RMN de ^1H sem pré-processamento (A); compressão *wavelet* e alisamento *Savitzky–Golay* (B); correção de linha de base e alinhamento *icoshift* (C); normalização (D).

A transformada *wavelet* é um método de compressão que emprega uma função de base chamada de *wavelet* mãe com objetivos de redução de ruído e compressão de sinal. Nessa aplicação foram usadas diferentes famílias de bases ortonormais com diferentes ordens, como *Daubechies* (db1, db5), *Symmlet* (sym2, sym4, sym8) e *Coiflet* (coif1, coif5). Para encontrar a melhor família de bases ortonormais foram obtidos modelos PLS com 5 VLS e com os dados centrados na média para previsão da TI usando três diferentes famílias. Os resultados para esses modelos podem ser visualizados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados para modelos PLS para predição da TI usando diferentes famílias de base ortonormal e diferentes ordens.

	Db1	Db5	Sym2	Sym8	Coif1	Coif 5
RMSEC	4,349	4,315	4,337	4,317	4,336	4,267
RMSEP	5,327	5,359	5,298	5,351	5,215	5,633
RE (%)	15,246	15,347	15,088	15,326	15,091	16,039
r_{cal}	0,8047	0,8081	0,8059	0,8079	0,8060	0,8128
r_{val}	0,8293	0,8254	0,8333	0,8260	0,8330	0,8051

Os resultados dos RMSEPs e REs obtidos pelo modelo PLS, Tabela 10, foram muito similares. No entanto, a família *Coiflet* (Coif1) foi a que apresentou os menores erros, sendo essa a base escolhida para ser utilizada no pré-processamento dos dados.

Após a etapa de pré-processamento dos espectros, modelos PLS foram obtidos a fim de prever os parâmetros TI e cor. O modelo para previsão da TI foi obtido com 89,89% da variância explicada para o bloco **X** e 64,42% da variância para o bloco **Y**. Enquanto que o modelo obtido para previsão do parâmetro cor explicou 81,92% da variância dos dados de **X** e 55,54% da variância dos dados de **Y**. Na Tabela 11 estão dispostos os resultados obtidos pelos modelos.

Tabela 11. Resultados para o melhor modelo PLS obtido para os dados de RMN de ^1H (7,5-6,4 ppm) para previsão da TI e da cor.

	TI	Cor
RMSEC (mN/m)	4,3	0,6
RMSECV (mN/m)	5,7	0,9
RMSEP (mN/m)	5,2	0,6
LV	4,0	5,0
RE(%) _{cal}	12,4	25,0
RE(%) _{val}	15,0	30
RER	5,4	7,8
SEP	5,2	0,7
RPD _{cal}	1,1077	-0,018
RPD _{val}	1,6	1,4
Bias	1,2	1,5
r_{cal}	0,8060	0,8094
r_{val}	0,8330	0,7384

Na Figura 70 é possível observar o gráfico de correlação entre os parâmetros TI e cor experimentais versus os valores previstos pelo modelo.

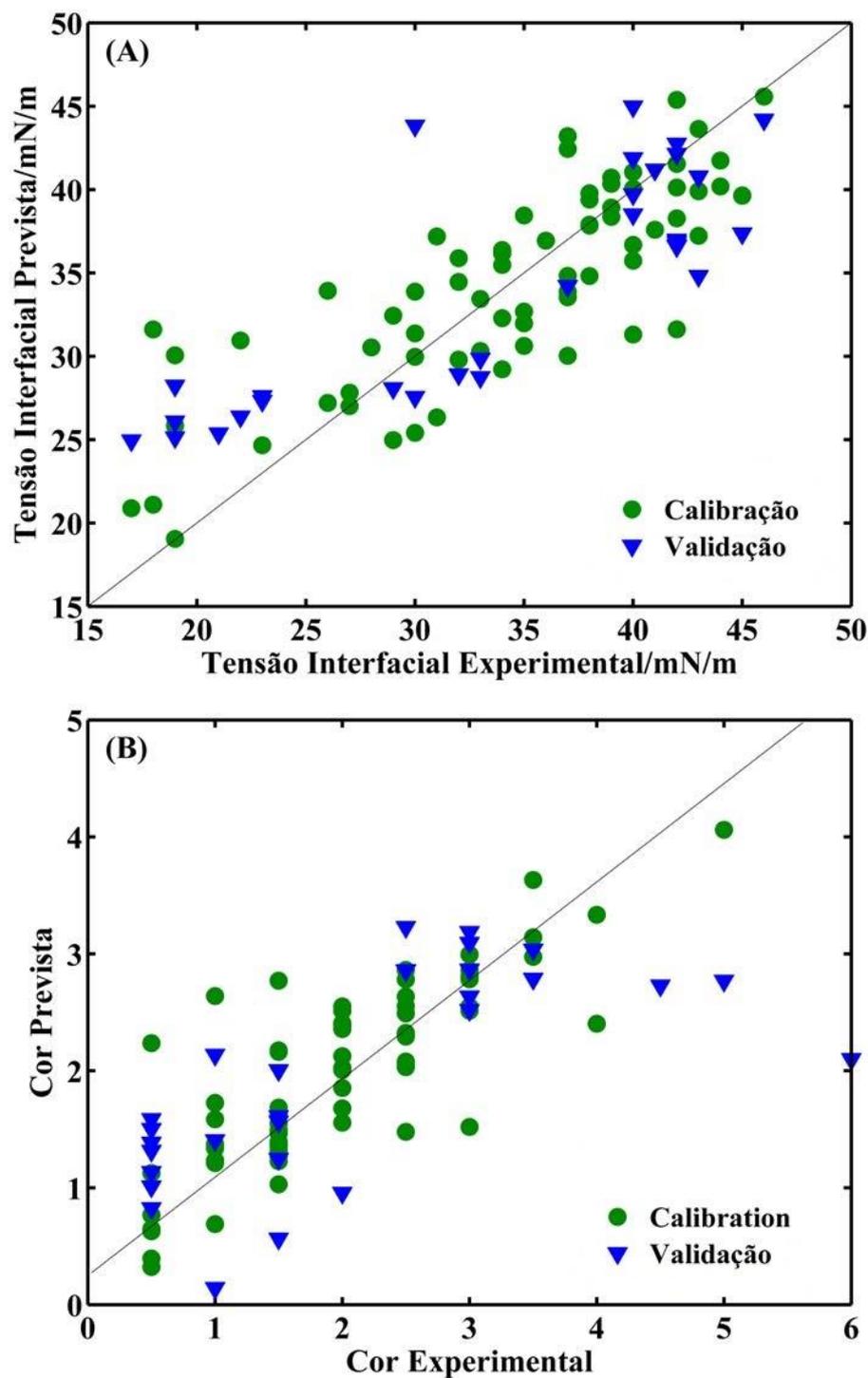


Figura 70. Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo PLS para o conjunto de dados espectrais de RMN de ^1H para previsão da TI (A); cor (B).

4.4.3. Modelos MCR-ALS para os Espectros de RMN de ^1H

Modelos MCR-ALS foram obtidos com o objetivo de identificar espectros puros de possíveis compostos formados durante a degradação do sistema isolante e avaliar o processo de degradação das amostras de OMI através dos perfis de concentração. Para a construção desses modelos, os espectros de RMN de ^1H das 100 amostras de OMI foram organizados em ordem decrescente de TI (ordem crescente de degradação), na qual os valores iniciais e finais de TI foram de 46 e 17 mN/m, respectivamente. O melhor modelo MCR-ALS foi obtido com 3 PCs e com restrição de não negatividade na matriz de concentração e na matriz espectral. A falta de ajuste para esse modelo foi de 3,2% e a variância explicada para os 3 PCs foi de 99,8%. Na Figura 71 podem ser observados os perfis de concentração e os perfis espectrais para esse modelo.

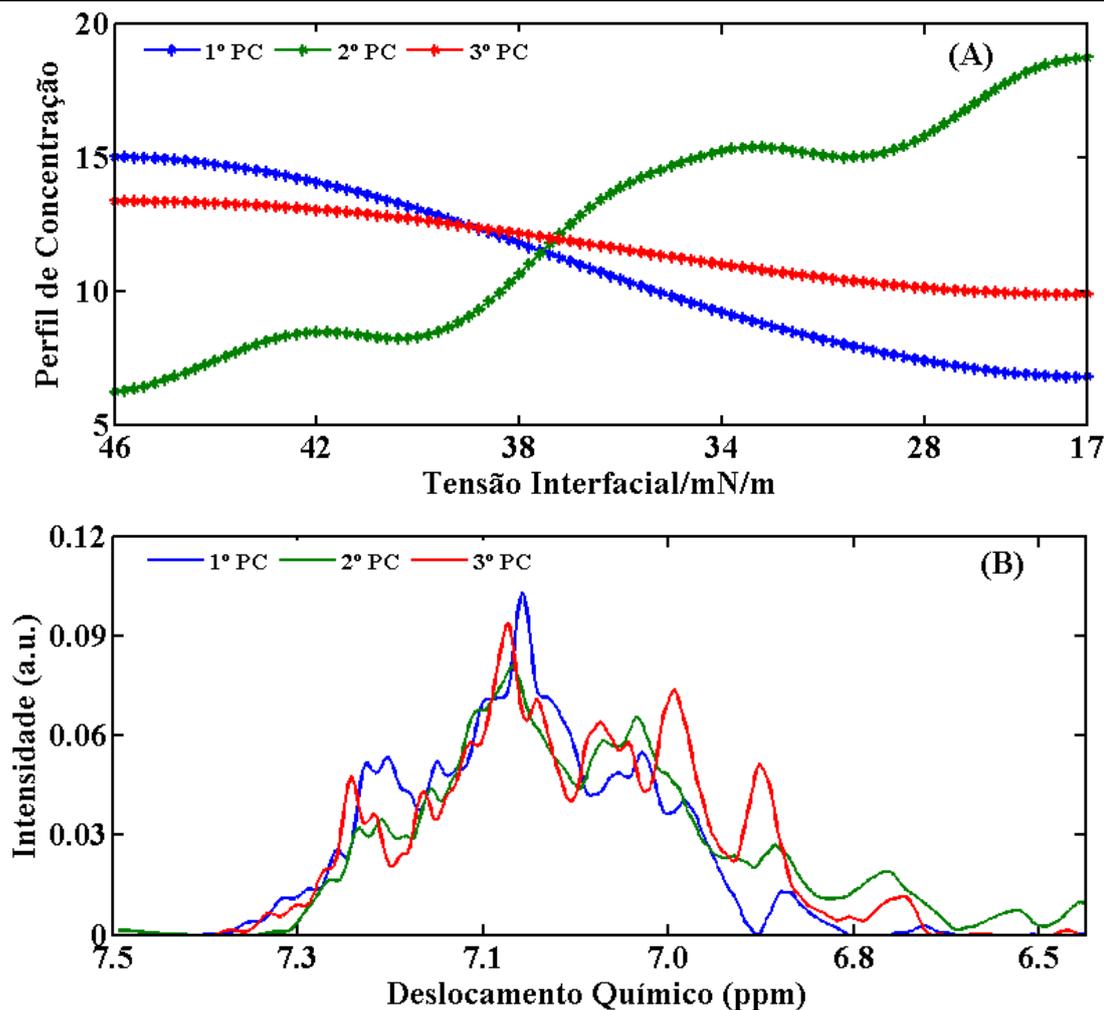


Figura 71. Estimativa dos perfis de concentração (A); Estimativa dos espectros puros obtidos pelo modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade (B).

No gráfico dos perfis de concentração, Figura 71, pode ser observado que os perfis de concentração para o primeiro e o terceiro PC diminuem com o decréscimo da TI (aumento da degradação das amostras). Assim, pode ser inferido que compostos aromáticos que fazem parte da composição do OMI (ver item 1.8) são degradados durante o processo de oxidação do sistema isolante, uma vez que essa faixa de deslocamento químico corresponde à faixa de deslocamentos de ^1H de compostos aromáticos.

Pode ser observado ainda, que o perfil de concentração para o segundo PC (em verde) aumenta com o decréscimo da TI (aumento da degradação). Dessa forma, pode ser inferido que durante a degradação do sistema isolante são formados compostos com deslocamentos químicos de ^1H entre 7,5 e 6,4 ppm. Essa faixa de deslocamento químico corresponde à faixa de deslocamentos químicos de ^1H de compostos aromáticos. Assim, pode ser inferido que

compostos aromáticos são formados durante o processo de oxidação do sistema isolante, mais especificamente os compostos formados em decorrência da degradação da celulose. Para comprovar que o espectro resolvido pelo modelo MCR-ALS corresponde ao espectro de amostras de óleo, foi correlacionado o espectro médio das amostras de OMI com o espectro resolvido para o segundo PC, como pode ser observado na Figura 72.

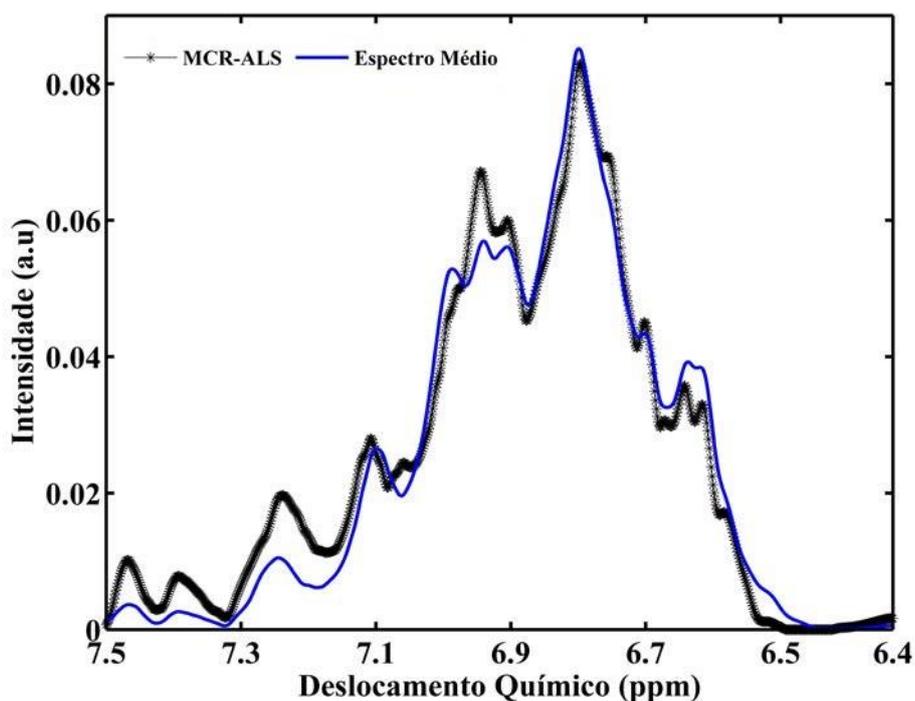


Figura 72. Gráfico de correlação entre o espectro médio de RMN de ^1H das amostras de OMI e o espectro resolvido pelo modelo MCR-ALS para PC2.

A correlação entre o espectro resolvido pelo modelo MCR e o espectro médio das amostras de OMI foi de 0,9919 e o ângulo de ortogonalidade foi $7,3^\circ$ graus. Enquanto que a correlação entre o espectro médio e o espectro resolvido para PC1 e PC3 foi de 0,9759 e 0,9831, respectivamente.

4.5. Conclusões

As espectroscopias de RMN de ^1H e de infravermelho na região do NIR permitiram a obtenção de modelos PLS para previsão dos parâmetros TI e cor com valores de RMSEP e RE (%) aceitáveis, uma vez que o método de referência para a medida de TI apresenta um alto erro. O melhor modelo PLS para os espectros de NIR foi obtido na região espectral que corresponde ao estiramento de ligações OH isoladas, que podem ser atribuídas a moléculas de água, um dos principais compostos que aceleram o processo de oxidação do sistema isolante. Já o melhor modelo PLS para o conjunto de espectros de RMN de ^1H foi obtido na faixa de deslocamento químico de hidrogênios de compostos furânicos, que são formados durante o processo de degradação. Como a TI é um parâmetro físico-químico que permite fazer uma estimativa do estado de degradação do sistema isolante, pode ser inferido que as técnicas espectroscópicas apresentam uma boa correlação com esse processo. Além dos modelos PLS, foram obtidos modelos MCR-ALS para o conjunto de espectros de RMN de ^1H . Esses modelos foram obtidos com 3 PCs usando a TI como estimativa inicial. Os perfis de concentração obtidos pelo modelo MCR-ALS permitiram avaliar a TI e, conseqüentemente, o estado de oxidação do sistema isolante.

Dessa forma, a espectroscopia NIR apresentou-se como uma técnica analítica promissora em decorrência de seu baixo custo e da possibilidade de ser implementada em monitoramento *on-line* para avaliar o processo de degradação do sistema isolante. A RMN de ^1H , embora tenha um alto custo, apresenta as vantagens de ser rápida e não gerar resíduos e potencial para a determinação de compostos furânicos presentes no OMI degradado.

Capítulo 5: Fluorescência Molecular

5. FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

5.1. O Fenômeno da Fluorescência Molecular

A luminescência é um fenômeno envolvendo a emissão de luz por algumas substâncias, ocorrendo a partir de estados eletronicamente excitados. Esse processo envolve vários tipos de fenômenos ópticos, sendo que os mais importantes são: fluorescência e fosforescência [179]. A fluorescência é um processo fotoluminescente em que os átomos ou moléculas são excitados por absorção da radiação eletromagnética. A espécie excitada então relaxa voltando ao estado fundamental, liberando seu excesso de energia na forma de fótons. No entanto, existem diversos mecanismos pelos quais um átomo, ou molécula, excitado pode liberar o excesso de energia e voltar para o estado fundamental [179]. Dentre esses processos, os mais importantes são: relaxação não-radiativa e emissão fluorescente. Os processos de absorção e fluorescência estão representados no diagrama de *Jablonski*, ilustrado na Figura 73.

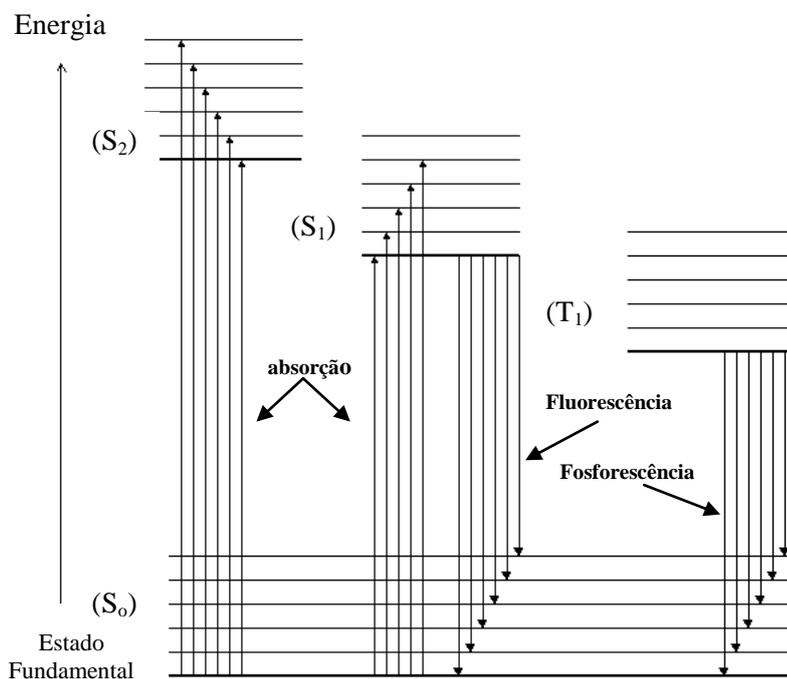


Figura 73. Representação do diagrama de *Jablonski*.

De acordo com o Princípio da exclusão de Pauli, apenas dois elétrons podem estar em um mesmo orbital eletrônico, devendo obrigatoriamente possuir spins contrários. Dessa forma

é dito que os spins estão emparelhados. Um estado eletrônico molecular em que todos os elétrons estão emparelhados é chamado estado singleto, caracterizando um estado diamagnético, pois apresenta ausência de momento magnético [180]. No estado singleto o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação e nessas circunstâncias ocorre a Fluorescência.

5.2. Fatores que Afetam a Fluorescência

Uma variedade de fatores afetam a emissão de fluorescência, incluindo o rendimento quântico, o tipo de estrutura molecular, as interações entre o fluoróforo e as moléculas de solvente, a temperatura, o pH e a concentração localizada das espécies fluorescentes. Os efeitos destes parâmetros variam amplamente de um fluoróforo para outro, no entanto, a absorção e a emissão, bem como o rendimento quântico, podem ser fortemente influenciados por essas variáveis, também chamadas de ambientais. Na verdade, o alto grau de sensibilidade da fluorescência é principalmente devido às interações que ocorrem no ambiente local durante o tempo de vida no estado excitado.

5.2.1. Efeito do Tipo de Estrutura

A intensidade de Fluorescência é maior em compostos que apresentam anéis aromáticos (estruturas rígidas e ricas em elétrons). Os compostos que apresentam estruturas alifáticas com grupos carbonilas e compostos com ligações duplas conjugadas também podem apresentar intensidade de Fluorescência. A maioria dos hidrocarbonetos aromáticos não substituídos são fluorescentes em solução, de modo que a eficiência quântica aumenta com o aumento do número de anéis aromáticos e o seu grau de conjugação. De um modo geral, a substituição de um anel aromático causa deslocamentos no comprimento de onda de absorção máxima e as modificações correspondentes nos picos de Fluorescência.

Estruturas moleculares rígidas (com restrições de liberdade vibracional) têm o processo de desativação não radiativo minimizado com conseqüente aumento do rendimento quântico. Já uma estrutura molecular planar favorece a Fluorescência, pois aumenta a interação e conjugação entre o sistema de elétrons π . A Fluorescência advém de transições π^*

π (entre orbital pi anti-ligante - orbital pi ligante) e em menor escala $\pi^* - n$ (entre orbital pi anti-ligante - orbital não - ligante).

A presença de grupos substituintes na molécula também é fator importante, pois afeta a intensidade e o tipo de luminescência, sendo que a presença de grupos hidroxí (-OH), metoxi (-OR), amino (-NR₂), cianeto (-CN) e sulfônico (-SO₃H) tem tendência em amplificar a fluorescência. Por outro lado, grupos cetônicos (-C=O) carboxílicos (-COOH) e halogênios (-X) favorecem o cruzamento intersistemas, trocando a multiplicidade da população excitada e por consequência diminuindo a intensidade de Fluorescência.

5.2.2. *Efeito do Solvente*

A natureza do solvente também é fator relevante, assim como a viscosidade, a polaridade e o caráter prótico podem afetar significativamente a intensidade de Fluorescência. A polaridade e o caráter prótico do solvente são importantes, pois afetam a energia do estado excitado. As moléculas do solvente rapidamente se reorientam em torno da molécula luminescente logo após serem promovidas para o estado excitado e antes do retorno para o estado fundamental. Conseqüentemente, a energia relativa do estado excitado após a fluorescência pode ser significativamente diferente do que durante o processo de absorção. No caso das transições $\pi^* - \pi$, a molécula no estado excitado é mais polar e tem caráter mais básico do que quando ela se encontra no estado fundamental. Assim, o aumento da polaridade do solvente ou do seu caráter prótico acarreta em uma diminuição da energia relativa do estado excitado, com deslocamento batocrômico (em direção ao vermelho) do espectro. Essa diminuição de energia pode também acarretar a diminuição da Fluorescência.

Para as transições do tipo $\pi^* - n$, o estado excitado é menos polar e o aumento da polaridade ou do caráter prótico do solvente ocasiona deslocamentos hipsocrômicos (em direção ao azul). Outro efeito comum é decorrente da mudança do estado excitado singlete de $n - \pi^*$ para $\pi - \pi^*$ (se as energias dos mesmos forem próximas o suficiente para permitir a troca) na presença de solventes polares ou de maior caráter prótico. Isso explica o porquê de algumas substâncias não emitirem fluorescência ou apresentarem fraca fluorescência em solventes apolares ou não-próticos, enquanto fluorescem intensamente em solventes polares.

5.2.3. Efeito da Temperatura

De um modo geral, o aumento da temperatura resulta em uma diminuição na intensidade de Fluorescência, pois os processos não radiativos relacionadas com agitação térmica (colisões com moléculas de solvente, vibrações intramoleculares e rotações, etc) são mais eficazes a temperaturas mais elevadas.

5.2.4. Rendimento Quântico

Para que ocorra a fluorescência de uma determinada molécula é necessário que a mesma apresente uma estrutura apropriada, além de estar em um meio que favoreça a desativação radiativa $S_1 \rightarrow S_0$. Esses dois fatores são críticos na magnitude da eficiência quântica fluorescente (Φ) de uma substância.

O rendimento quântico ou eficiência quântica de uma substância é simplesmente a relação entre o número de moléculas que emitem fluorescência em relação ao número total de moléculas excitadas, como pode ser representado pela equação (59).

$$\Phi = \frac{I_F}{I_A} \quad (59)$$

onde I_F é a intensidade da radiação fluorescente e I_A é a intensidades da radiação absorvida. Uma molécula será significativamente fluorescente se sua eficiência quântica tiver magnitude entre 0,1 e 1.

5.3. Determinações Quantitativas

A principal aplicação da análise de espectrometria de Fluorescência Molecular é a detecção e quantificação de espécies presentes em concentrações tão baixas que a maioria das outras técnicas espectroscópicas não conseguem quantificar. A vantagem da Fluorescência na capacidade de detecção pode ser entendida da seguinte forma. Considerando a lei de Beer, a relação fundamental em espectrometria de absorção quantitativa é descrita pela equação (60).

$$A = \varepsilon bc = \log \left(\frac{I_0}{I_T} \right) = \log I_0 - \log I_T \quad (60)$$

onde ε é a absorvidade molar do analito, b é o comprimento óptico da amostra, c é a concentração da substância a ser analisada, I_0 é a intensidade da radiação incidente sobre a amostra, e I_T é a intensidade da radiação transmitida pela amostra. Em contraste, a relação entre o sinal de fluorescência medido (F , em fótons por s^{-1}) com a concentração do analito é descrito pela equação (61).

$$F = k\phi_F I_0 (1 - 10^{-\varepsilon bc}) \quad (61)$$

onde ϕ é o rendimento quântico de Fluorescência, k é a fração dos fótons emitidos pelas moléculas do analito ao serem excitadas. Se o produto $\varepsilon bc \leq 0,02$, como é frequentemente o caso em aplicações analíticas de fluorimetria, a equação (61) pode ser simplificada para equação (62).

$$F = k\phi_F I_0 \varepsilon bc \quad (62)$$

De acordo com a equação (62), se a concentração do analito for igual a 0, o sinal de Fluorescência medido será 0. Se a concentração de analito for pequena, F será um número pequeno. Assim, quando a concentração de analito é baixa, a situação de medida em fluorimetria, a distinção entre um pequeno sinal e zero é mais favorável do que a encontrada em espectroscopia de absorção.

5.4. Matrizes de Fluorescência de Excitação-Emissão

Matrizes de Fluorescência de excitação-emissão são geradas pela obtenção de espectros de excitação e de espectros de emissão de uma amostra. Os espectros de excitação são produzidos pela medida da intensidade de luminescência mantendo-se constante o comprimento de onda de emissão e varrendo-se o de excitação. Espectros de emissão são

obtidos de forma contrária, mas através do mesmo princípio, mantendo-se a excitação constante e varrendo-se o modo de emissão.

Assim, matrizes de excitação-emissão são geradas por duas dimensões independentes de comprimentos de onda, sendo que uma destas dimensões caracteriza-se pelos perfis de excitação e a outra possui informação referente ao espectro de emissão. A projeção destes espectros gera uma superfície tridimensional de Fluorescência total, com a presença de todas as bandas de excitação e emissão dos fluoróforos.

5.5. Experimental

5.5.1. Aquisição das Superfícies de Fluorescência

A obtenção das superfícies de fluorescência das 268 amostras fornecidas pela CELG D foi realizada em um espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse, enquanto que as superfícies de fluorescência das 24 amostras degradadas aceleradamente e dos padrões dos compostos furânicos MF e 2-furaldeído foram obtidas em um espectrofluorímetro AMINCO Bowman Série II. Todas as superfícies de fluorescência foram obtidas entre os $\lambda_{\text{excitação}}$ de 250-650 nm e emissão de 270-700 nm, com intervalos de 10 e 2 nm para a excitação e emissão, respectivamente. Para a obtenção dessas superfícies foi usada uma cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico e as aberturas das fendas dos monocromadores de excitação e emissão foram 5 e 2,5 nm, respectivamente.

5.6. Resultados e Discussão

5.6.1. Modelos PLS para as Amostras de OMI Fornecidas pela CELG D

Na Figura 74 podem ser observados os mapas de contornos das superfícies de Fluorescência de algumas amostras de OMI fornecidas pela CELG D. Essas amostras estão organizadas em ordem decrescente de TI (ordem crescente de degradação). Nesse tipo de gráfico a intensidade de Fluorescência é codificada em cores, sendo que o fundo azul indica o menor valor de intensidade, enquanto que o vermelho indica o maior valor de intensidade. Dessa forma, pode ser observado que, durante o processo de degradação, ocorre uma mudança nos espectros de Fluorescência [181]. Essa mudança pode ser explicada pelo fato dos compostos aromáticos, como os HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) presentes no OMI, serem oxidados enquanto que compostos furânicos são formados em decorrência da degradação da celulose que constitui o papel tipo Kraft. Além disso, a degradação dos HPAs presentes no OMI leva a um aumento global da polaridade, resultando em uma mudança espectral da intensidade de emissão [182].

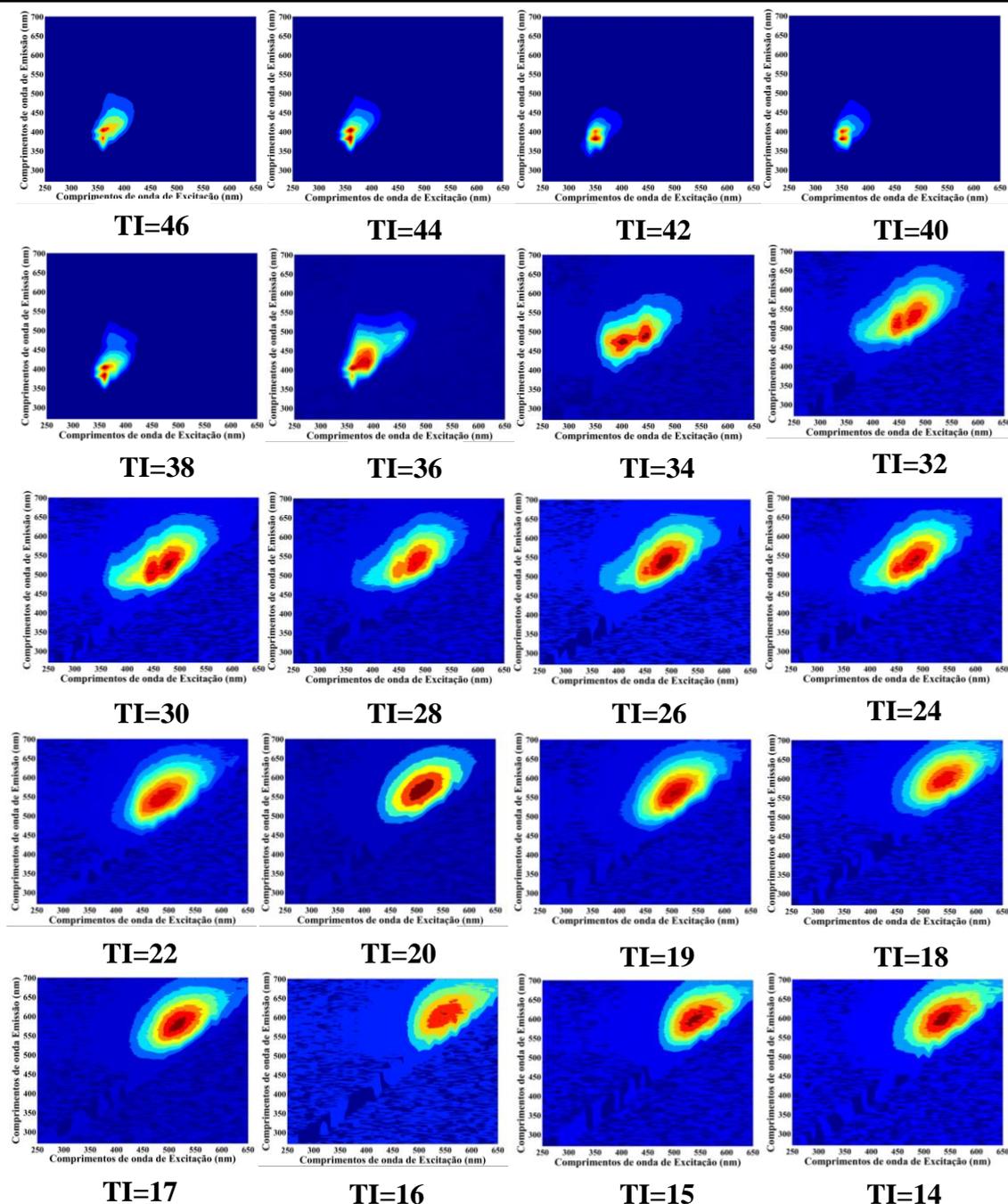


Figura 74. Mapas de contornos de amostras de OMI organizadas em ordem crescente de degradação.

Essa mudança espectral pode ser evidenciada ao se comparar as superfícies de Fluorescência de uma amostra não degradada, Figura 75A (TI = 44 mN/m), e uma amostra degradada, Figura 75B (TI = 16 mN/m).

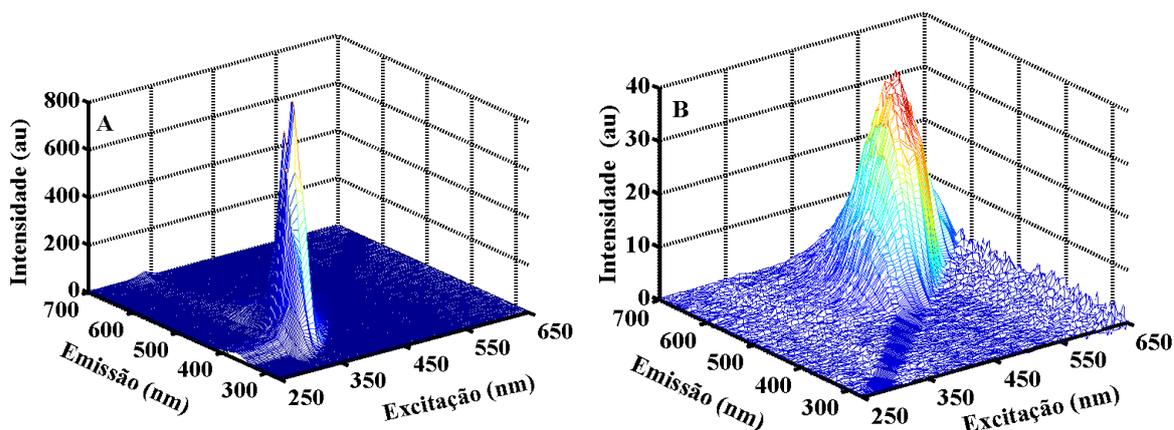


Figura 75. Superfícies de Fluorescência de uma amostra de OMI não degradada (A); Amostra degradada (B).

Na Figura 76 podem ser observadas as superfícies de Fluorescência e os respectivos mapas de contornos de quatro padrões de compostos furânicos quantificados pelas empresas de energia elétrica em OMI degradados. Nessas figuras podem ser observados que o MF (Figura 76A) e o 2-furaldeído (Figura 76C) apresentam emissões em $\lambda_{\text{excitação}}$ maiores (acima de 400 nm), de forma similar às amostras de OMI degradadas. Além disso, pode ser observado que o 2-furaldeído apresenta uma intensidade de Fluorescência muito menor do que o MF. Uma das explicações pode estar relacionada com a polaridade dos dois compostos, uma vez que o MF é mais apolar que o 2-furaldeído.

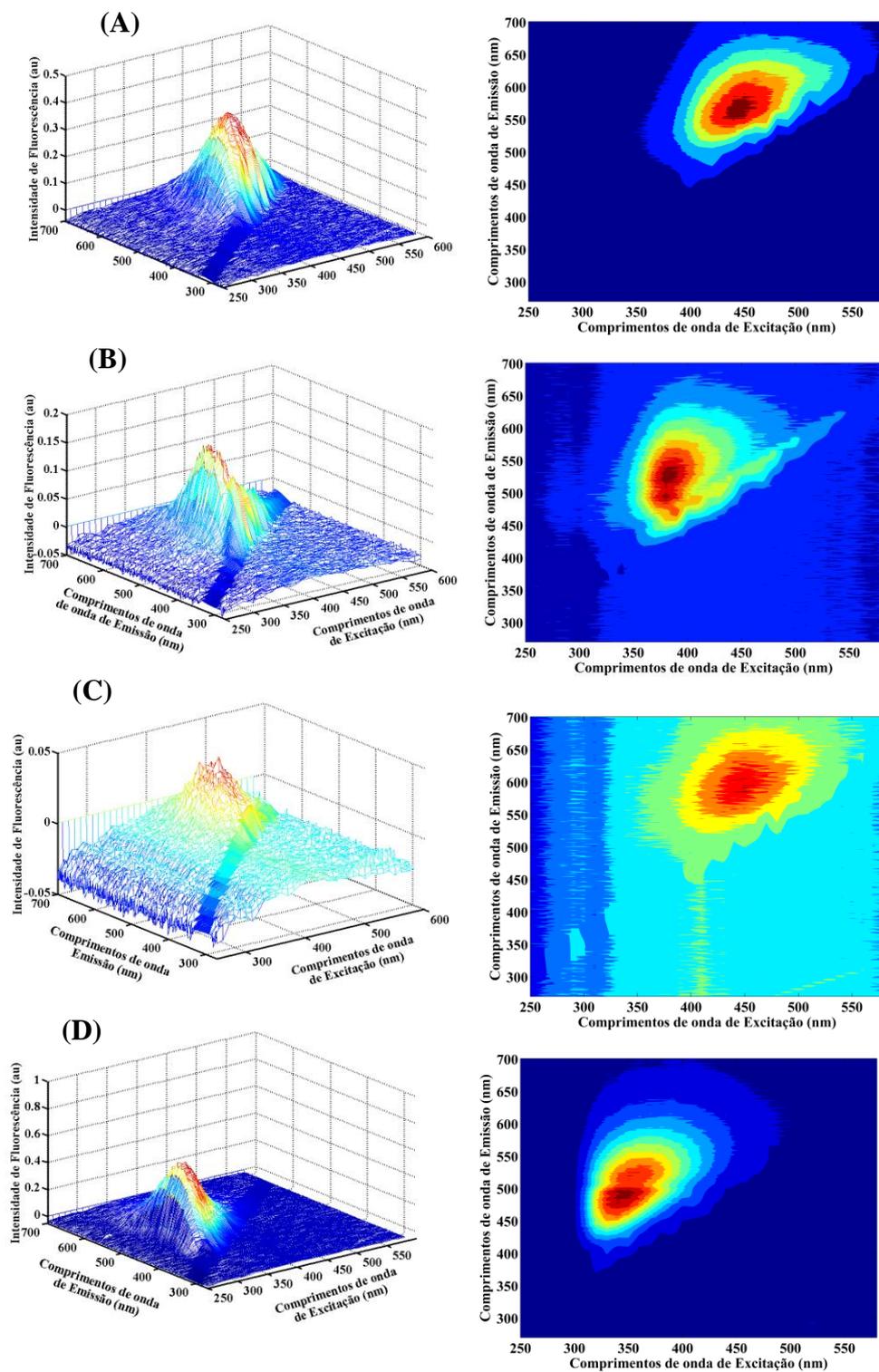


Figura 76. Superfícies de Fluorescência para o MF (A); HMF (B); 2-furaldeído (C); e álcool furfurílico (D).

Na Figura 77 podem ser visualizados os mapas de contornos de uma amostra degradada (valor de TI=16 mN/m) e do padrão do MF nos $\lambda_{\text{excitação}}$ de 450-650 nm. Nessas figuras pode ser observado que a amostra de OMI degradada apresenta emissões nos mesmos $\lambda_{\text{excitação}}$ do MF. Pode ser observado ainda, que o comprimento de onda de excitação máximo tanto para a amostra de OMI quanto para o MF é de 550 nm. Vale considerar que o MF é um composto aromático formado durante o processo de oxidação da L-ramnose (metil pentose) presente na celulose que constitui o papel, como descrito em 1.7.

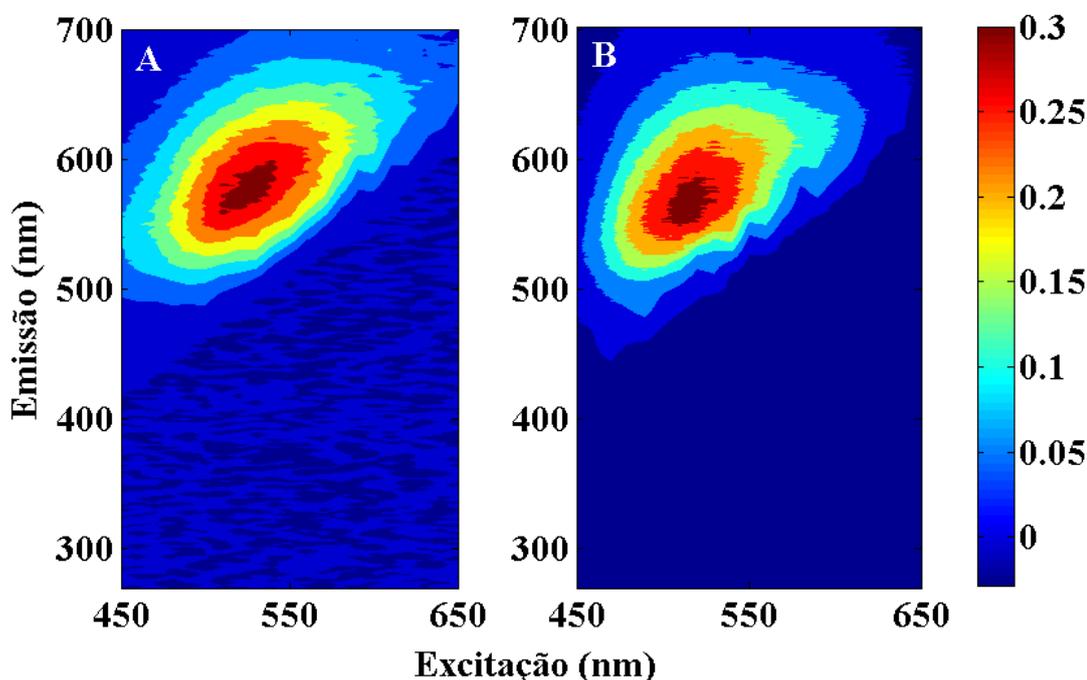


Figura 77. Mapas de contornos para uma amostra de OMI degradada (A); e para um padrão de MF (B).

Considerando que o comprimento de onda de excitação máximo é 550 nm para os espectros de emissão das amostras degradadas, foi obtido o espectro médio de emissão das 268 amostras de OMI fornecidas pela CELG D a 550 nm de excitação, como pode ser visualizado na Figura 78A. Assim como, pode ser visualizado na Figura 78B, os espectros de emissão dos compostos furânicos 2-furaldeído e MF nesse mesmo comprimento de onda de excitação.

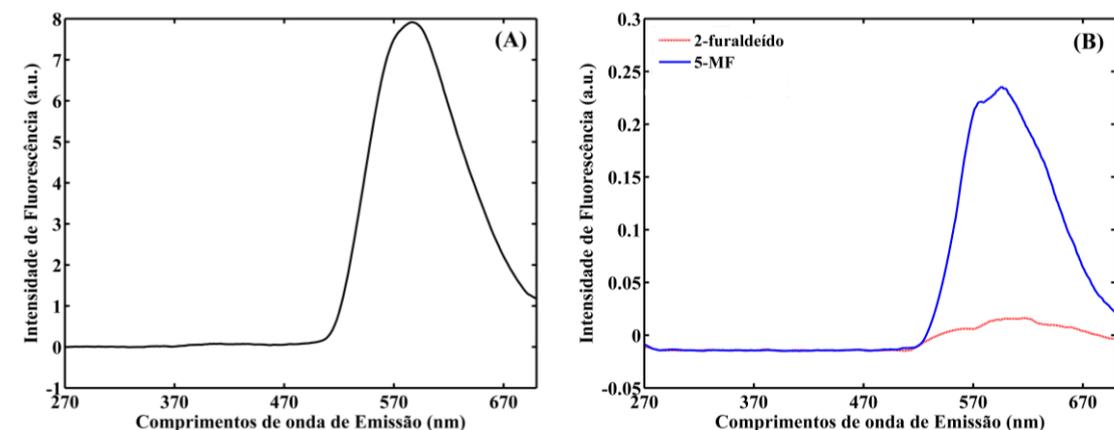


Figura 78. Espectro médio de emissão das 268 amostras de OMI no comprimento de onda de excitação de 550 nm (A); Espectro de emissão de compostos furânicos, 2-furaldeído e MF, no comprimento de onda de excitação de 550 nm (B).

As superfícies de Fluorescência obtidas para as 268 amostras de óleos foram pré-processadas, em uma primeira etapa, a fim de remover o espalhamento Rayleigh de 2^a ordem [183]. Para a construção dos modelos PLS foram selecionados os $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 e 550 nm. Esses comprimentos de onda foram selecionados porque apresentam picos de emissão com intensidades máximas próximos de 350 nm para amostras não degradadas e picos com intensidade máxima em 550 nm para amostras degradadas, como pode ser visualizado nas Figura 79A e Figura 79B. Para o comprimento de onda de excitação de 350 nm foi selecionada a faixa de comprimento de onda de emissão de 300 a 500 nm. Esses espectros foram pré-processados usando alisamento *Savitzky–Golay* com janela de 9 pontos e ajuste quadrático. Para o comprimento de onda de excitação de 550 nm foram selecionados os comprimentos de onda de emissão de 508 a 700 nm. Esses espectros foram pré-processados usando alisamento com janela de 15 pontos e ajuste quadrático.

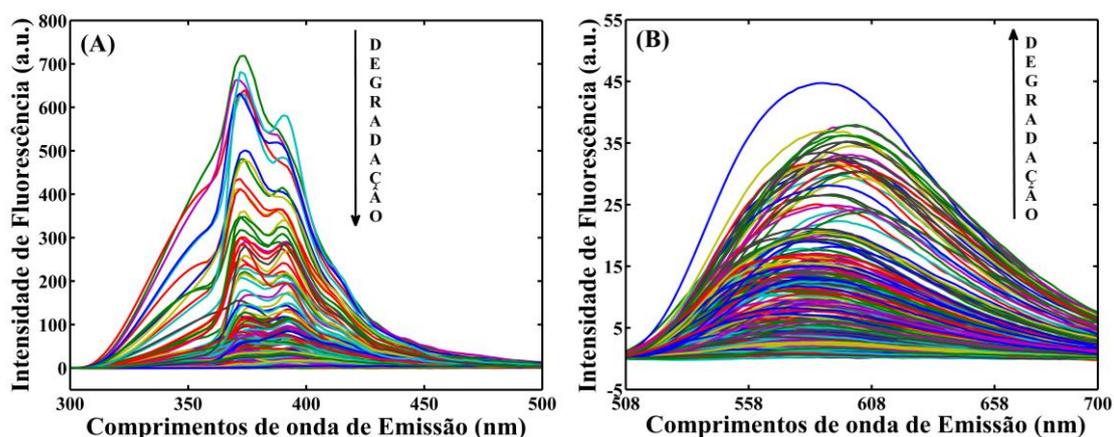


Figura 79. Espectros das 268 amostras de OMI fornecidas pela CELG D nos comprimentos de onda de emissão de 300-500 nm à 350 nm excitação (A); espectros de emissão de 508-700 nm à 550 nm de excitação (B).

Modelos PLS2 foram obtidos separadamente para os $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 e 550 nm e, posteriormente, foi obtido um modelo com os $\lambda_{\text{excitação}}$ fundidos (350 +550 nm). Os Modelos obtidos nos comprimento de onda de 550 nm e pelo modelo fundido apresentam valores de RE(%) iguais a 14,4 e 15,4%, respectivamente, enquanto que o modelo PLS2 obtido no comprimento de onda de excitação de 350 nm forneceu um valor de RE de 17,6% para TI. Isso evidencia uma alta correlação entre os compostos formados durante o processo de oxidação com os valores de TI. O melhor modelo PLS (melhor correlação entre os valores experimentais e previstos) foi obtido para a fusão dos $\lambda_{\text{excitação}}$. Esse modelo foi construído com dados centrados na média explicando 99,54% de variância do bloco **X** e 84,21% de variância do bloco **Y**. Os resultados para os modelos são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados para o modelo PLS2 para previsão da TI e do parâmetro cor.

	350 nm		550 nm		Fusão (350+550)	
	TI	Cor	TI	Cor	TI	Cor
RMSEC (mN/m)	4,8	0,8	3,5	0,5	3,3	0,4
RMSECV (mN/m)	5,8	1,0	3,5	0,5	3,4	0,4
RMSEP (mN/m)	6,2	0,9	4,9	0,6	5,5	0,5
LV	5	5	2	2	2	4
RE(%) _{cal}	14,7	31,0	10,6	19,0	10,0	13,0
RE(%) _{val}	17,6	38,0	14,4	27,0	15,4	23,0
RER	5,0	5,8	6,2	8,8	5,9	10,0
SEP	6,1	0,9	5,0	0,6	5,3	0,5
RPD _{cal}	1,4	1,4	2,4	2,8	2,4	3,5
RPD _{val}	1,4	1,3	1,8	2,0	1,6	2,4
Bias	0,9892	0,2187	0,1964	0,2392	1,9758	0,0695
r _{cal}	0,8079	0,8110	0,9041	0,9284	0,9168	0,9625
r _{val}	0,7451	0,7338	0,8269	0,8620	0,8316	0,9245

A Figura 80 mostra o gráfico de correlação entre os valores de TI e cor experimentais versus os valores previstos pelo modelo PLS2 para os $\lambda_{\text{excitação}}$ fundidos.

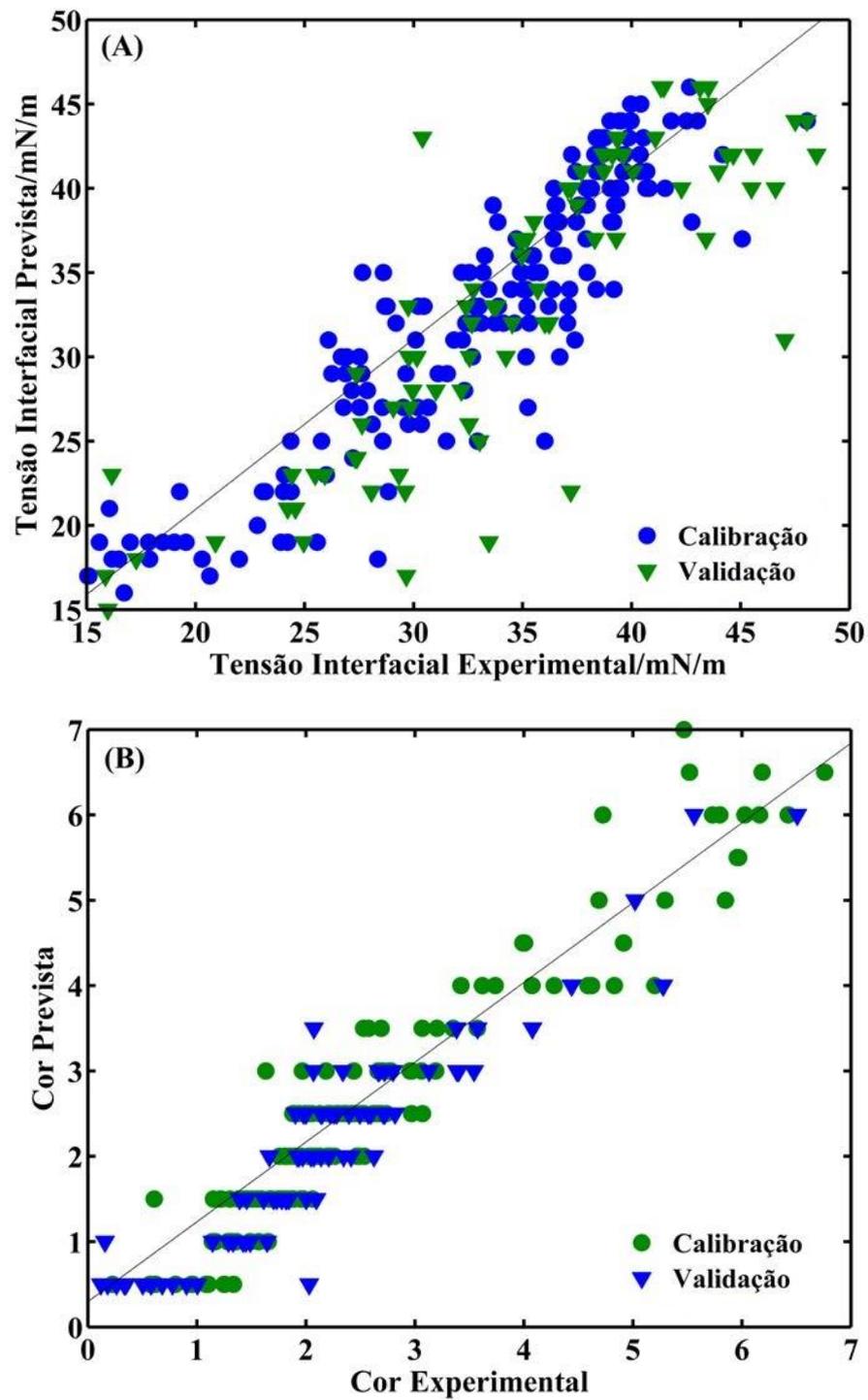


Figura 80. Valores de TI (A) e cor (B) experimental versus valores previstos pelo modelo PLS2 para os comprimentos de onda de emissão fundidos.

5.6.2. Modelos N-PLS as Amostras de OMI Fornecidas pela CELG D

Foi montado um arranjo de dados cúbicos com 178 superfícies de Fluorescência (amostra x excitação x emissão) para o conjunto de calibração e 90 superfícies para o conjunto de previsão. Os modelos foram construídos utilizando a mesma divisão entre o conjunto de calibração e validação utilizada nos modelos PLS descritos anteriormente. O melhor modelo N-PLS para previsão da TI foi obtido com os dados centrados na média nas três dimensões e com 5 fatores explicando 93,30% de variância do arranjo de \mathbf{X} e 86,54% da variância de \mathbf{Y} . Enquanto que o modelo obtido para previsão da cor explicou 91,47% da variância de \mathbf{X} e 93,41% de variância de \mathbf{Y} . Na Tabela 13 estão dispostos os principais parâmetros do modelo N-PLS.

Tabela 13. Resultados dos parâmetros TI e cor para o modelo N-PLS.

	TI	Cor
RMSEC (mN/m)	3,1	0,3
RMSEP (mN/m)	4,4	0,6
RE (%) _{cal}	9,1	13,0
RE (%) _{val}	12,4	30,0
RER	7,1	12,0
SEP	4,3	0,4
RPD _{cal}	2,6	3,5
RPD _{val}	2,0	2,0
Bias	0,9929	0,4611
r _{cal}	0,9245	0,9383
r _{val}	0,8804	0,9665

De acordo com os resultados dispostos na Tabela 13, pode ser observado que foi possível prever os 2 parâmetros com valores de RMSEP e RE (%) de 4,4 mN/m e 12,4%, respectivamente. Esses valores são relativamente baixos e aceitáveis para a empresa de energia elétrica. Na Figura 81 pode ser observado o gráfico de correlação entre os valores de TI e cor experimentais e os valores previstos pelo modelo N-PLS.

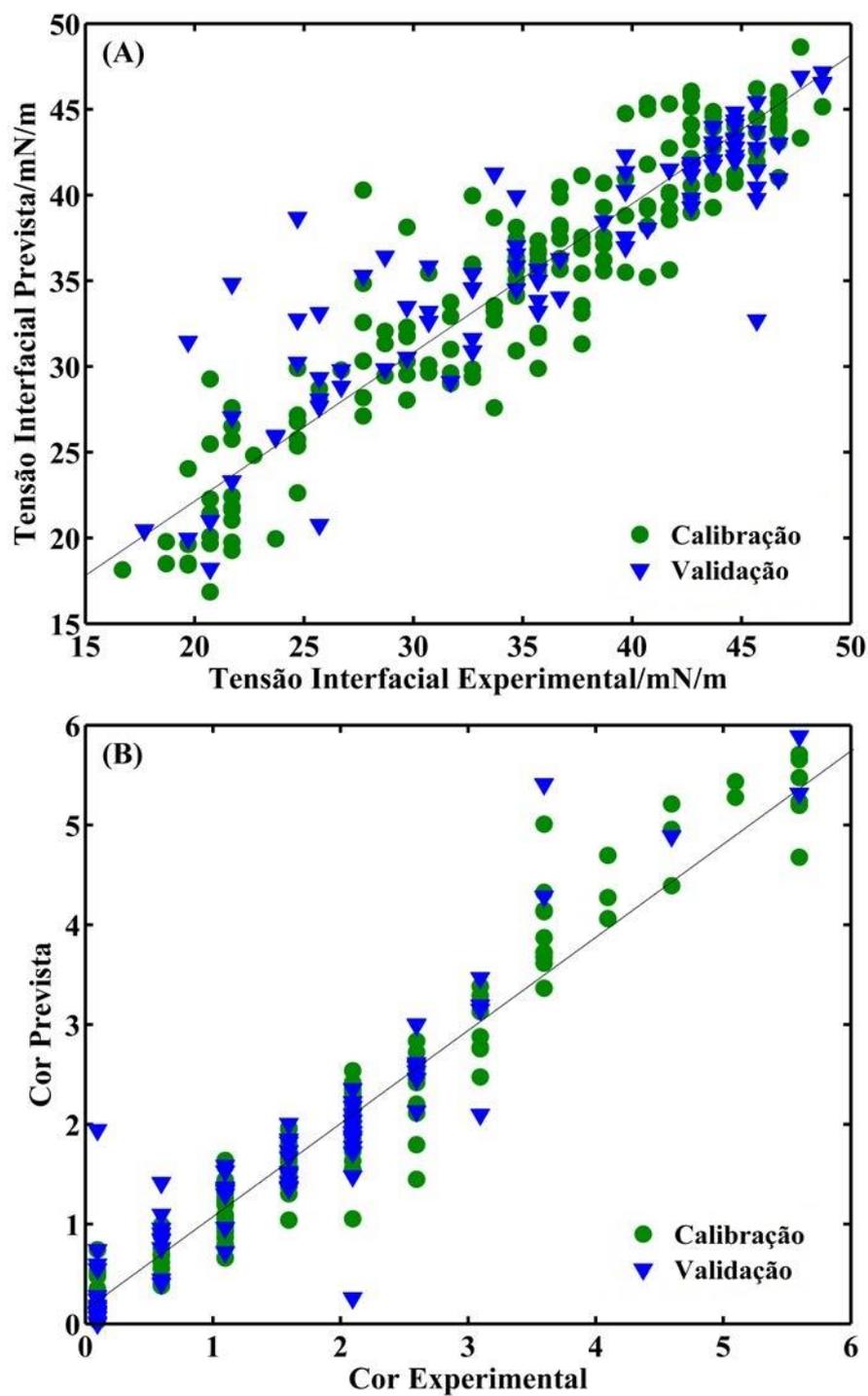


Figura 81. Valores de TI (A) e cor (B) experimentais versus valores previstos pelo modelo N-PLS para as superfícies de Fluorescência.

5.6.3. Modelos *Unfold-PLS* as Amostras de OMI Fornecidas pela CELG D

As superfícies de Fluorescência das 268 amostras de OMI foram organizadas em um arranjo cúbico de 268 x 40 x 216 (amostra x excitação x emissão). Esse arranjo cúbico foi desdobrado de modo a obter uma matriz com dimensão de 268 x 8640 (amostras x excitação-emissão). Foram construídos modelos PLS para a matriz desdobrada com os dados centrados na média. O melhor modelo para previsão para TI explicou 97,06% de variância para os dados de **X** e 86,32% de variância para dados de **Y**. Enquanto que o melhor modelo obtido para previsão do parâmetro cor explicou 97,98% de variância dos dados de **X** e 93,42% de variância de **Y**. Os resultados para este modelo estão dispostos na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados para previsão dos parâmetros TI e cor o modelo *unfold-PLS*.

	TI	Cor
RMSEC (mN/m)	3,0	0,3
RMSECV (mN/m)	3,1	0,4
RMSEP (mN/m)	4,0	0,4
LV	4	5
RE(%) _{cal}	9,2	13,0
RE(%) _{val}	11,7	20,0
RER	7,6	12,0
SEP	4,0	0,4
RPD _{cal}	2,6	3,7
RPD _{val}	2,2	2,6
Bias	0,5393	0,1411
r _{cal}	0,9290	0,9665
r _{val}	0,8890	0,9284

Na Figura 82 pode ser observado o gráfico de correlação entre os valores de TI e cor experimentais e os valores previstos pelo modelo *unfold-PLS*. A correlação entre os valores experimentais e previstos foi de $r=0,8890$ para a TI e de $r=0,9284$ para o parâmetro cor.

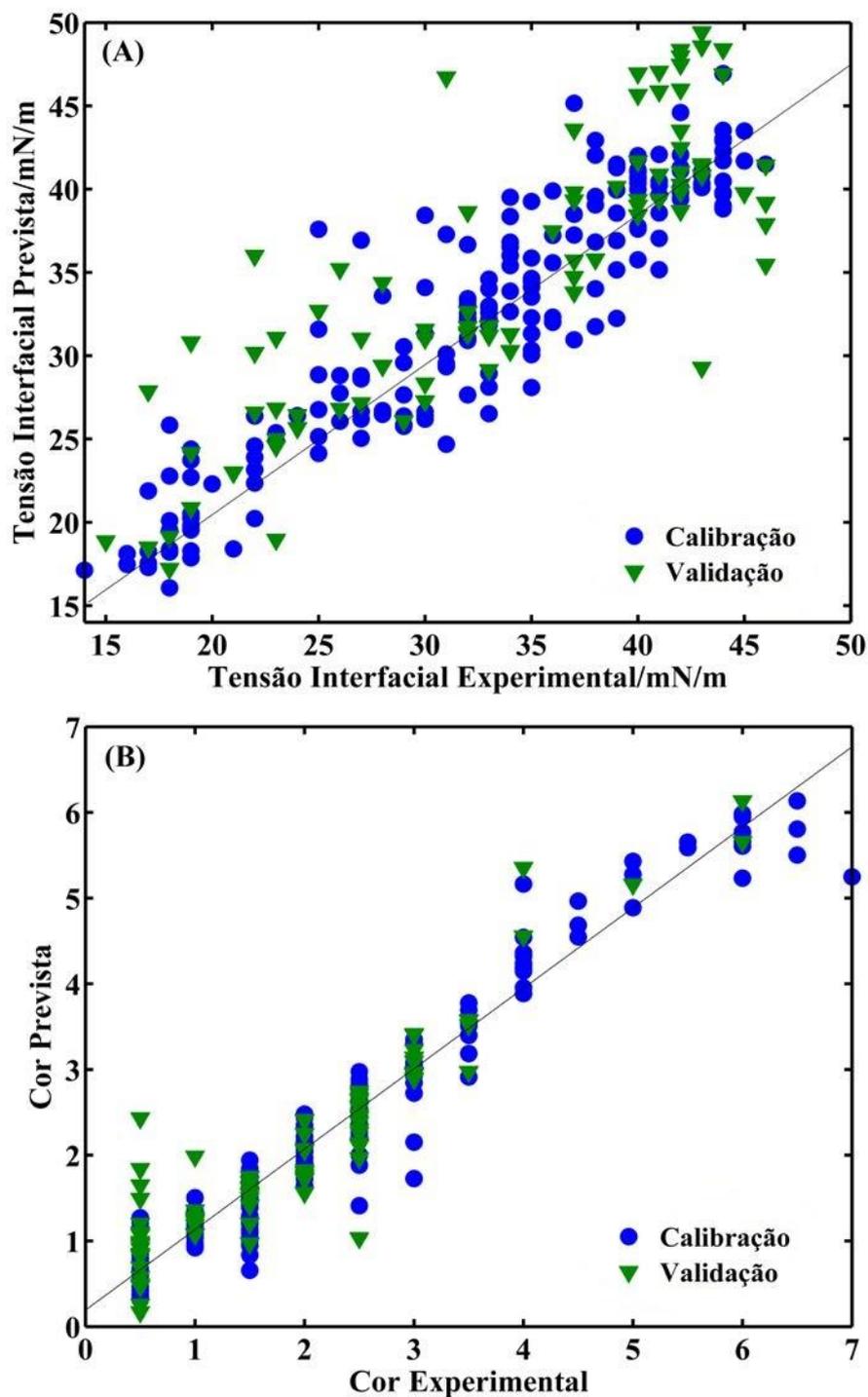


Figura 82. Valores de TI (A) e cor (B) experimentais versus valores previstos pelo modelo *unfold*-PLS para as superfícies de Fluorescência.

Os três modelos (PLS, N-PLS e *unfold*-PLS) apresentados possibilitaram prever os parâmetros TI e cor com RE (%) relativamente baixos (abaixo de 16 e 30% para os

parâmetros TI e cor, respectivamente). Embora seja possível obter resultados satisfatórios com as superfícies de Fluorescência, usando os três métodos propostos, o melhor modelo foi o *unfold*-PLS. Esse modelo forneceu valores de RMSEP e RE (%) para previsão da TI iguais a 4 mN/m e 11,7%, respectivamente, enquanto que para o parâmetro cor, o modelo *unfold*-PLS forneceu valores de RMSEP e RE (%) iguais a 0,4 mN/m e 20%.

5.6.4. Modelos PARAFAC para as Amostras Fornecidas pela CELG D

Modelos PARAFAC foram obtidos com o intuito de avaliar o processo de degradação do sistema isolante usando as superfícies de Fluorescência. Assim, para a obtenção desses modelos PARAFAC foi montado um arranjo de dados cúbicos em ordem decrescente de TI (ordem crescente de degradação), com dimensões $268 \times 40 \times 432$ (amostras $\times \lambda_{\text{excitação}} \times \lambda_{\text{emissão}}$). O melhor modelo PARAFAC foi obtido com 3 fatores usando a restrição de não negatividade nas três dimensões, explicando 98,75% da variância total dos dados. O número de fatores foi selecionado com base no valor de CORCONDIA. O modelo com três fatores apresentou 95,4% de consistência do núcleo, como pode ser observado na Figura 83. Enquanto que o modelo com 4 fatores apresentou consistência do núcleo de 69%, indicando uma perda de trilinealidade.

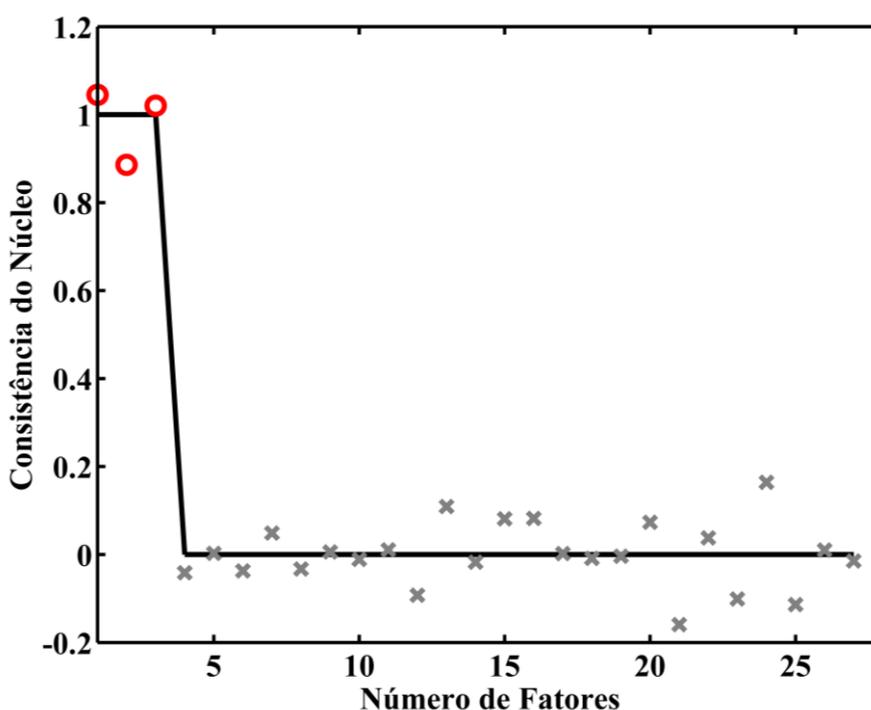


Figura 83. Diagnóstico de consistência do núcleo para o modelo PARAFAC.

Na

Figura 84A estão representados os pesos do modelo PARAFAC na dimensão das amostras, em função do valor da TI. Observa-se que os pesos para os três fatores diminuem com o aumento da degradação (decréscimo do valor da TI), indicando que ocorre a oxidação de compostos fluorescentes presentes no OMI durante o seu processo de degradação no

transformador. Pode ser observado ainda que o primeiro e segundo fatores têm pesos muito elevados. Isso evidencia que os compostos referentes a esses 2 fatores apresentam elevada intensidade de Fluorescência.

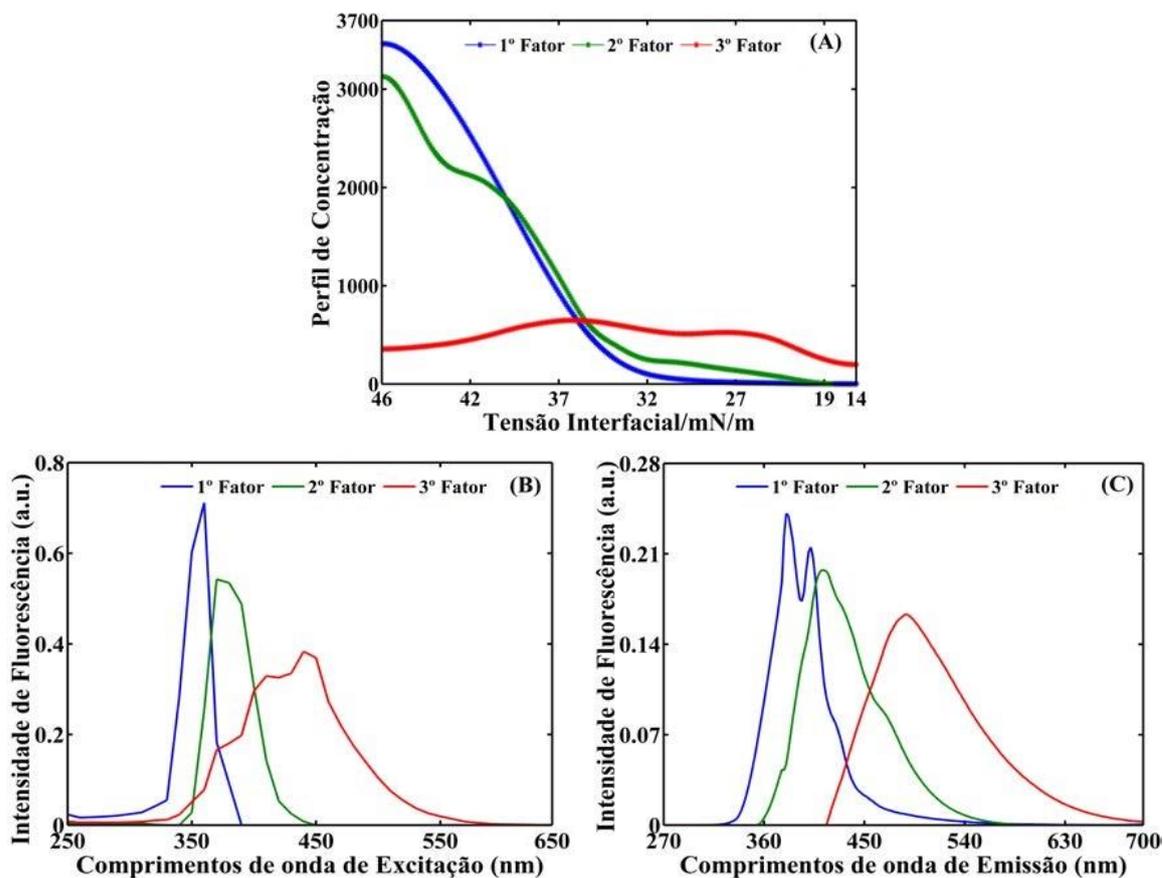


Figura 84. Estimativas dos perfis de concentração para o modelo PARAFAC em função da TI (A); Estimativa dos espectros de Excitação (B); Estimativa dos espectros de Emissão para os 3 fatores do modelo PARAFAC.

Nas

Figura 84B e

Figura 84C podem ser visualizados os pesos para o modelo PARAFAC nas dimensões da excitação e da emissão, respectivamente. Os espectros de emissão e excitação para os 3 fatores referem-se aos compostos presentes no óleo, que são degradados no processo de envelhecimento do transformador. Identificar quais são estes compostos é uma tarefa muito difícil porque, como descreveram Sierota & Rungis [184], OMIs são misturas que apresentam mais de 2900 compostos diferentes, sendo que mais de 25% destes são aromáticos. A maioria

desses aromáticos são os HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos). Esses HPAs precisamente são os compostos fluorescentes que degradam-se durante o envelhecimento do transformador. Apicella et. al. [185] determinaram as concentrações de alguns HPAs usando superfícies de Fluorescência e observaram que esses aromáticos apresentam emissão entre os comprimentos de onda de 350 e 500 nm, que foi a mesma faixa espectral de emissão observada em amostras de OMI não degradadas (Figura 79). Além do que foi descrito, outras dificuldades na identificação de HPAs presentes na matriz de OMI resultam do fato da composição do OMI depender do fornecedor, de forma que OMIs de base parafínica apresentam proporção de aromáticos diferentes de OMIs de base naftênica. A descrição dessa proporção encontra-se na seção 1.8.

Assim, pode ser concluído que modelos PARAFAC, obtidos a partir das superfícies de Fluorescência de OMI apresentam-se como uma boa metodologia para avaliar a degradação dos compostos aromáticos constituintes dos OMIs.

5.6.5. Modelos MCR-ALS para as Amostras de OMI Fornecidas pela CELG D

Com o objetivo de identificar o melhor método e até mesmo propor mais de uma metodologia, para o tratamento das superfícies de Fluorescência de OMIs, foram obtidos modelos MCR-ALS de duas formas diferentes, que serão descritas nas seções seguintes. O primeiro modelo foi obtido no comprimento de onda de excitação de 550 nm, enquanto que o segundo modelo foi obtido usando os comprimentos de onda de emissão fundidos, referentes aos $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 e 550 nm.

5.6.5.1. Modelos MCR obtidos no $\lambda_{\text{excitação}}$ de 550 nm

Foram construídos modelos MCR-ALS para o conjunto de espectros de Fluorescência no comprimento de onda de excitação de 550 nm para as 268 amostras de OMI fornecidas pela CELG D. Essas foram organizadas em ordem decrescente de TI, ou seja, ordem crescente de degradação. Assim, a estimativa inicial para o modelo MCR-ALS foi o valor máximo de TI=46 mN/m. A ordem das amostras na matriz foi a mesma usada para a construção do Modelos PARAFAC. Como descrito na seção 5.6, no comprimento de onda de 550 nm as amostras degradadas apresentam espectros de emissão com elevada intensidade de

Fluorescência. Assim, esse comprimento de onda de excitação foi selecionado para a obtenção dos espectros de emissão. Para a construção dos modelos MCR, foram selecionados os comprimentos de onda de emissão entre 508 e 700 nm. O melhor modelo MCR-ALS para os espectros de emissão no comprimento de onda de excitação de 550 nm foi obtido com 3 PCs e falta de ajuste de 2,85%, com restrição de não negatividade na matriz de concentração e na matriz espectral. A Figura 85 ilustra os perfis de concentração e perfis para os espectros puros resolvidos pelo modelo MCR-ALS.

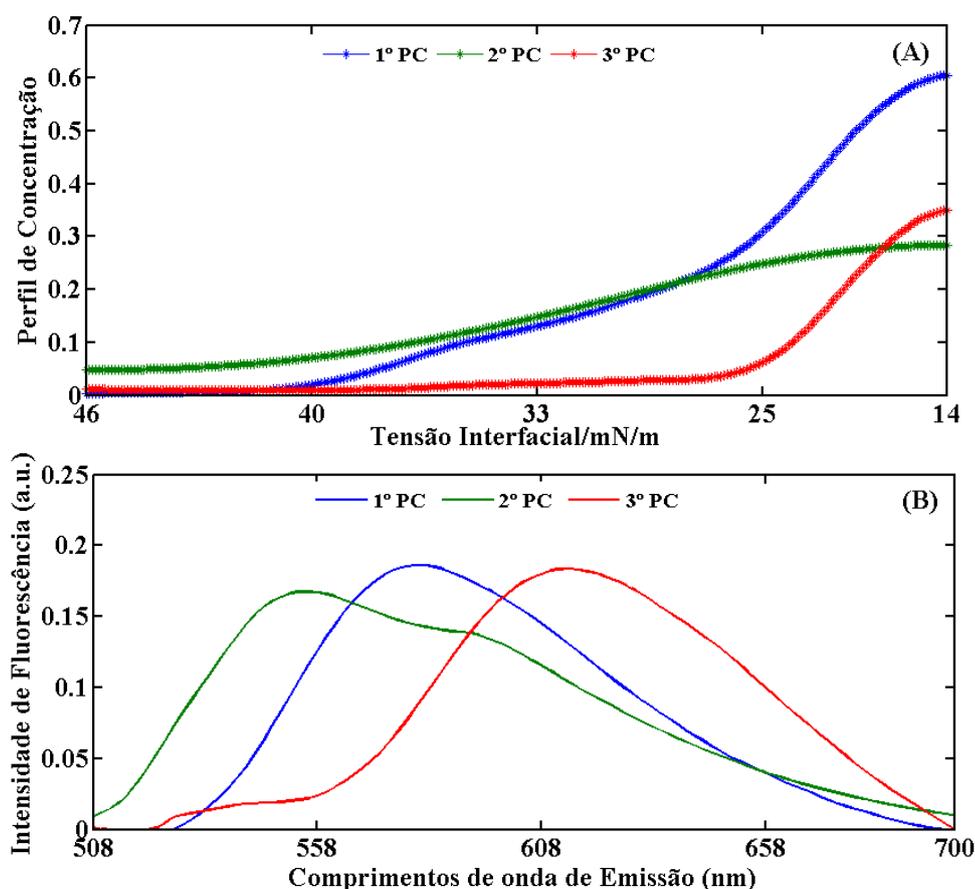


Figura 85. Perfis de concentração (A); espectros puros obtidos pelo modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade (B).

Na Figura 85A pode ser observado que os perfis das concentrações para os 3 PCs aumentam com o decréscimo do valor da TI (aumento da degradação). Isso evidencia que o aumento da degradação, que é indicado pelo decréscimo do valor de TI, leva à formação de compostos que apresentam emissão de Fluorescência no comprimento de onda de 550 nm.

Na Figura 85B podem ser visualizados os espectros puros (espectros resolvidos) obtidos pelo modelo MCR-ALS para os 3 PCs, de modo que o perfil de concentração de cada

PC se refere ao seu perfil espectral. Assim, o perfil de concentração para o primeiro PC (em azul, Figura 85A) refere-se a um composto que tem um perfil espectral para o primeiro PC (em azul, Figura 85B). Considerando que os padrões para os compostos furânicos apresentam emissões nos mesmos comprimentos de onda das amostras degradadas (seção 5.6.1), pode ser inferido que o aumento dos perfis de concentração refere-se à formação de compostos furânicos. Uma das formas de identificar se os espectros puros, obtidos pelo modelo MCR-ALS, referem-se a espectros de compostos reais consiste na aplicação da restrição de seletividade na etapa de construção do modelo. Essa restrição é aplicada usando espectros de padrões de espécies que possivelmente são encontradas na matriz de dados originais. Vale salientar que esta restrição vale apenas quando alguns compostos de interesse presentes na matriz são conhecidos. Diante disso, foi aplicada a restrição de seletividade com intuito de identificar se alguns dos espectros resolvidos referem-se a algum dos compostos furânicos.

5.6.5.2. Aplicação da restrição de seletividade no modelo obtido no $\lambda_{\text{excitação}}$ de 550 nm

Para melhorar a resolução das curvas e identificar se algum dos espectros resolvidos apresenta alta correlação com os espectros dos padrões dos compostos furânicos foi aplicada a restrição de seletividade na matriz de concentração. Para isso, foi adicionado na matriz de dados, de dimensões, 268x192 (amostras x comprimentos de onda de emissão), o espectro do padrão do MF (amostra 269) para o cálculo de um novo modelo MCR-ALS. Após a inclusão do espectro do padrão do MF na matriz de dados e do cálculo do novo modelo, foi criada uma matriz de restrição que será chamada neste trabalho de matriz C_{sel} (matriz de restrição de seletividade). Esta matriz deve ter as mesmas dimensões da matriz de concentração obtida pelo modelo MCR após a inclusão do espectro do padrão (matriz de concentração é a matriz C , ver seção 2.6.1), ou seja, a matriz C_{sel} deve ter dimensões de 269x3 (amostras x PCs). Valores não definidos, representados pela notação NaN, foram atribuídos aos perfis de concentração dos 3 PCs da matriz C_{sel} , para as 268 amostras. Para a amostra 269 (espectro do padrão do MF) foram atribuídos valores NaN para o primeiro PC, e valores zero para o segundo e o terceiro PCs. Dessa forma, o modelo será recalculado considerando que o primeiro PC é o padrão do MF. Caso este PC não apresente correlação com o espectro adicionado na matriz, o novo modelo terá uma falta de ajuste muito grande. A escolha do primeiro PC foi feita preliminarmente com base nos perfis espectrais dos modelos MCR sem

restrição de seletividade. Após a inclusão dessa restrição, o novo modelo MCR-ALS foi obtido. A Tabela 15 apresenta os resultados para os valores de falta de ajuste e variância explicada para os modelos obtidos com 3 PCs sem a aplicação da restrição de seletividade e com restrição.

Tabela 15. Falta de ajuste (LOF_{mcr}) e variância explicada (VE) para o MCR-ALS sem aplicação de restrição e após aplicação da restrição de seletividade

	Sem restrição	Restrição seletividade
LOF_{mcr} (%)	2,8584	3,7239
VE (%)*	99,9183	99,8613

*Variância Explicada

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 15, pode ser observado que a falta de ajuste para o modelo MCR aumentou de 2,8% para 3,7%. Esse aumento de apenas 0,9% indica que o modelo restrito é melhor, podendo ainda ser inferido que a solução obtida é mais próxima da realidade (verdadeira). Isso porque a restrição de seletividade, praticamente, elimina os problemas de ambiguidade rotacional. Os perfis de concentração e espectrais para o modelo restrito são apresentados na Figura 86.

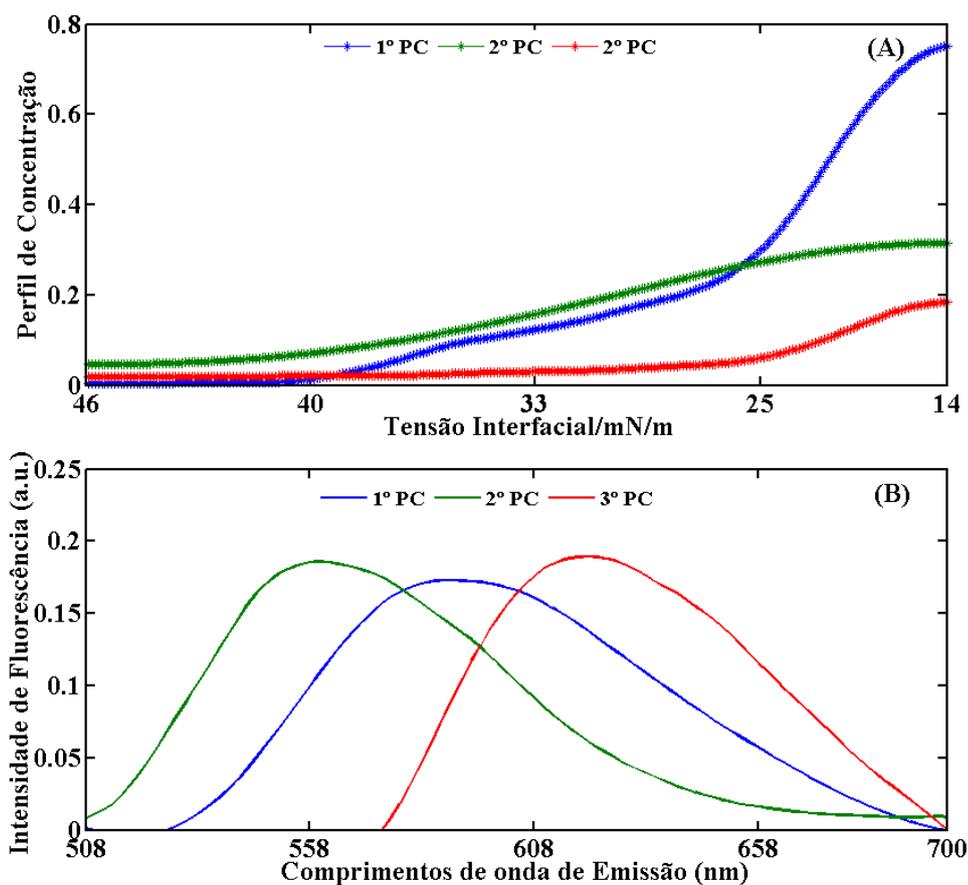


Figura 86. Perfis de concentração (A); espectros puros obtidos pelo modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade e seletividade (B).

Os resultados obtidos para o modelo restrito são melhores, uma vez que é possível inferir que o espectro resolvido para o primeiro PC refere-se ao espectro do MF. Além de ser possível observar que a concentração para este PC (em azul) aumentou muito com o aumento da degradação das amostras. Isso pode ser confirmado ao observar a alta intensidade de Fluorescência do MF em relação aos demais compostos furânicos (ver Figura 76). As demais conclusões e discussões para este modelo são as mesmas descritas para o modelo sem restrição de seletividade e com isso não serão repetidas, uma vez que as alterações nos perfis de concentração e nos perfis espectrais foram pequenas. Na

Figura 87 pode ser observado o gráfico de correlação entre o espectro resolvido pelo modelo MCR-ALS e o espectro do padrão do MF, com $r=0,9990$ e ângulo de ortogonalidade entre os espectros de $2,6^\circ$ graus.

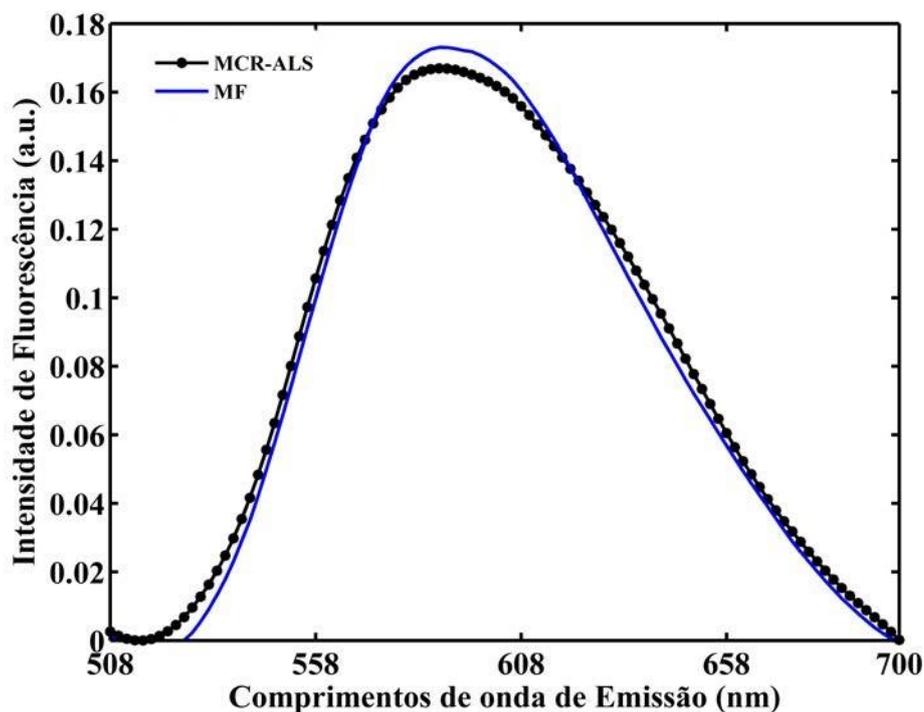


Figura 87. Correlação entre o espectro resolvido pelo modelo MCR-ALS para o primeiro PC e o espectro do padrão do MF.

5.6.5.3. Espectros de Emissão Fundidos (350+550 nm)

De forma similar à obtenção dos modelos PARAFAC e MCR-ALS (no $\lambda_{\text{excitação}}$ 550 nm) as amostras foram organizadas em ordem decrescente de TI e, posteriormente, foram selecionados os espectros de emissão referentes aos $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 e 550 nm. Os espectros nesses comprimentos de onda foram fundidos em uma só matriz de dados e, posteriormente, foram obtidos modelos MCR-ALS de 1 a 5 PCs, como pode ser observado na Tabela 16.

Tabela 16. Falta de ajuste (LOF_{mcr}) e variância explicada (VE) para o modelo MCR-ALS de 1 a 5 PCs para a matriz de Fluorescência com os $\lambda_{excitação}$ fundidos (350 + 550 nm).

	1 PC	2 PC	3 PC	4 PC	5 PC
LOF_{mcr} (%)	41,517	11,610	7,283	3,892	3,887
VE (%) *	82,7	98,6	99,4	99,8	99,8

*Variância Explicada

De acordo com os resultados da falta de ajuste dos modelos, apresentados na Tabela 16, e com a observação dos espectros resolvidos para cada PC, foram selecionados 3 PCs para a obtenção do melhor modelo. Esse modelo foi obtido com a restrição de não negatividade nas duas dimensões. Na Figura 88 podem ser observados os perfis de concentração e os perfis espectrais obtidos para o modelo MCR-ALS para os $\lambda_{excitação}$ fundidos.

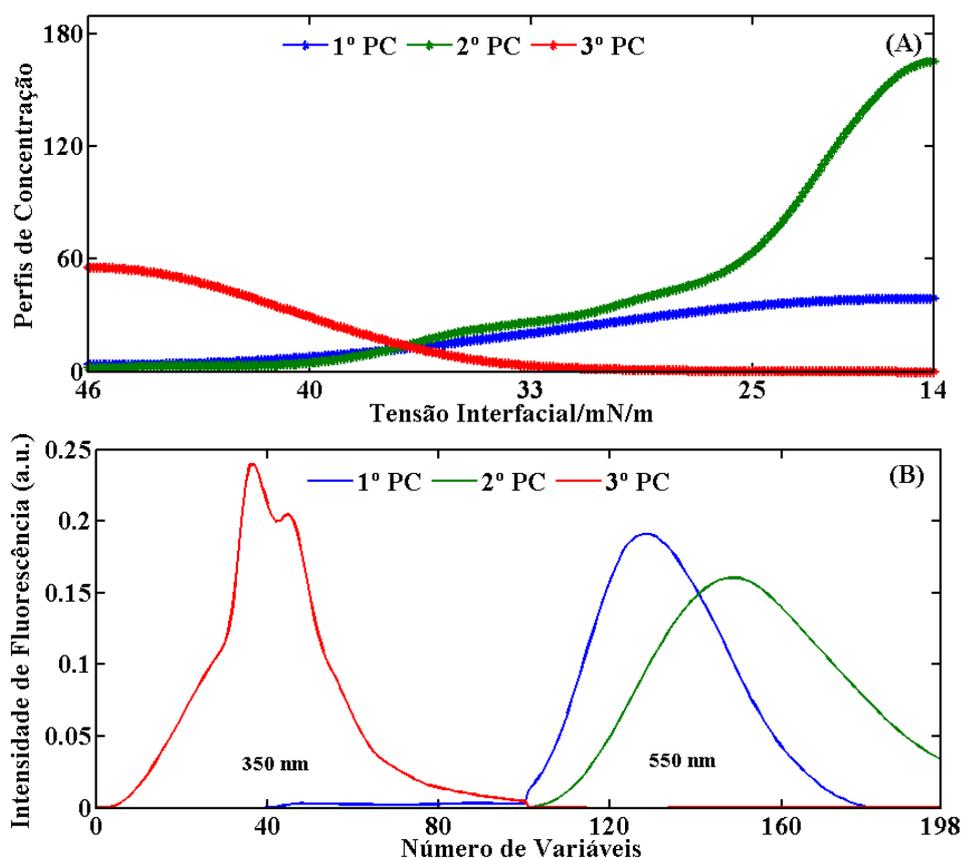


Figura 88. Perfis de concentração (A); espectros puros (B) obtidos pelo modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade para o conjunto de espectros de emissão obtidos nos $\lambda_{\text{excitação}}$ de 550 nm.

De acordo com os perfis de concentração apresentados na Figura 88, pode ser observado que os perfis para o primeiro e para o segundo PCs aumentaram com decréscimo do valor da TI, indicando que compostos furânicos são formados durante o processo de degradação do sistema isolante. Ainda nessa figura, pode ser observado que o perfil de concentração para o terceiro PC diminui com o aumento da degradação, indicando que compostos fluorescentes presentes nas amostras de OMI sofrem degradação. As conclusões obtidas para esse modelo em relação terceiro PC e ao primeiro e segundo PCs são as mesmas obtidas para o modelo PARAFAC descrito na seção 5.6.4 e para os modelos MCR-ALS (obtido no $\lambda_{\text{excitação}}$ de 550 nm). Possivelmente, os compostos que sofrem oxidação são os HPAs e os compostos que são formados são os furânicos, produzidos em decorrência da degradação das moléculas de celulose que constituem o papel tipo Kraft. A fusão dos $\lambda_{\text{excitação}}$ apresenta-se com uma boa metodologia para avaliação da degradação do sistema isolante,

pois permite avaliar os perfis de concentração dos compostos formados e degradados no OMI usando um só modelo. Vale salientar que a principal vantagem do modelo usando a fusão dos espectros foi a obtenção de resultados com interpretação similar aos resultados obtidos pelo modelo PARAFAC usando um modelo de primeira ordem, que tem a vantagem de ser mais simples.

5.6.6. Amostras Degradadas Aceleradamente

Em uma tentativa de avaliar a degradação acelerada, foram obtidos modelos PLS, PARAFAC e MCR-ALS para o conjunto de superfícies de Fluorescência obtidas a partir de 24 amostras de OMI degradadas aceleradamente. Esses modelos permitem comparar o processo de degradação natural do transformador de potência, que é lento, com o processo acelerado e com isso verificar a possibilidade de se propor metodologias alternativas e mais viáveis para avaliar o processo de envelhecimento do transformador elétrico, uma vez que o monitoramento dessa degradação é um fator crucial para que a distribuição de energia elétrica não seja interrompida de forma inesperada.

5.6.7. Modelos PLS para as Amostras Degradadas Aceleradamente

Na Figura 89A podem ser observados os espectros de emissão no $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 nm para as 24 amostras de OMI degradadas aceleradamente, enquanto que na Figura 89B podem ser visualizados os espectros de emissão, para o mesmo conjunto de amostras, no $\lambda_{\text{excitação}}$ de 550 nm. Nesses espectros, e nos mapas de contornos apresentados na Figura 90, é possível observar que durante o processo de oxidação ocorre uma mudança no perfil espectral de forma que amostras pouco degradadas apresentam maiores intensidades de Fluorescência entre os $\lambda_{\text{emissão}}$ de 320 a 510 nm; enquanto que as amostras degradadas apresentam maior intensidade de Fluorescência entre os $\lambda_{\text{emissão}}$ de 520 a 700 nm. Essa mudança nos espectros de emissão, que também pôde ser visualizada nos mapas de contornos (Figura 90) é muito similar ao observado nos espectros e mapas de contornos obtidos para as amostra fornecidas pela CELG D. Vale salientar que o envelhecimento de um transformador é um processo de oxidação lento, que ocorre em sistema fechado e influenciado por outros fatores (sobrecargas, maiores teores de umidade e de acidez, dentre outros), que afetam direta e indiretamente no

processo de oxidação do sistema isolante. Dessa forma, pode ser proposto que o processo de degradação de um transformador novo pode ser acompanhado e monitorado através dos mapas de contornos das superfícies de Fluorescência e até mesmo pelos espectros de emissão nos $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 e 550 nm.

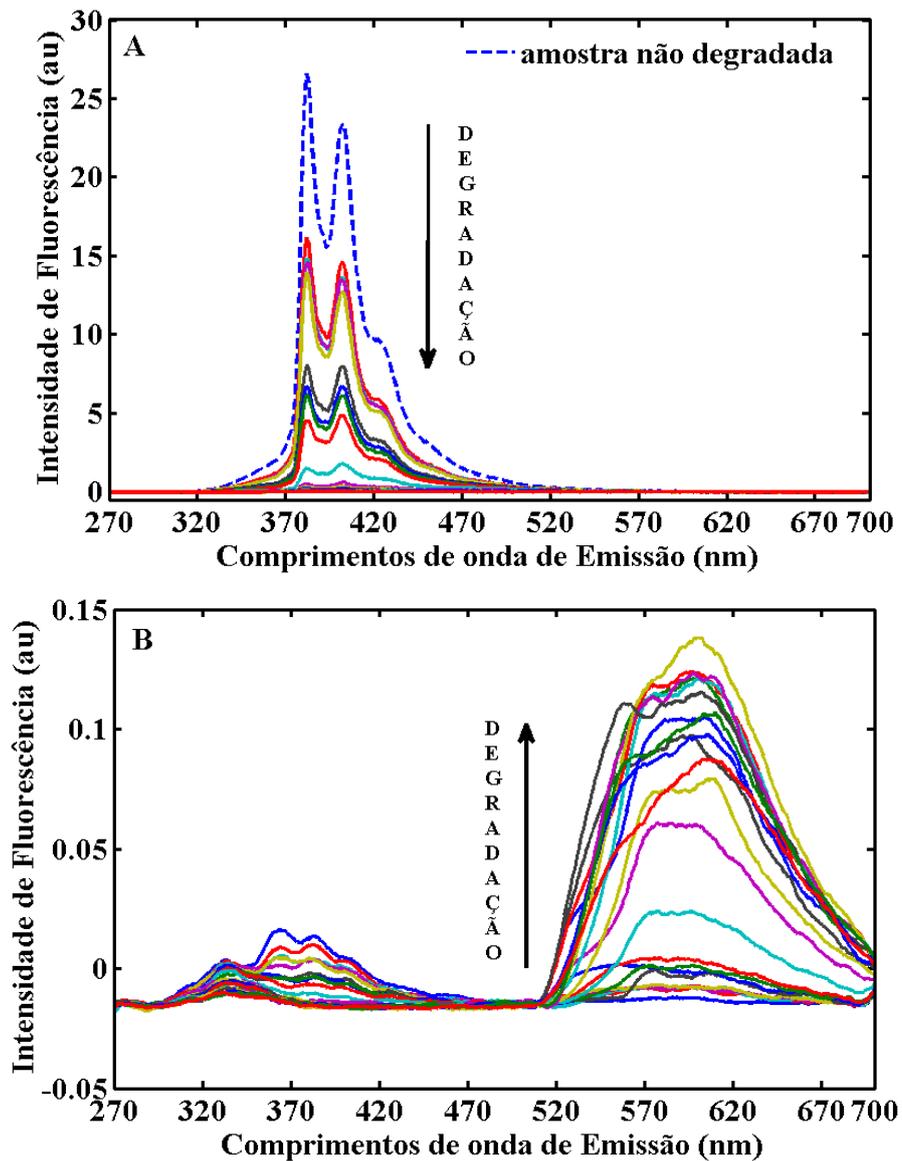


Figura 89. Espectros de emissão das 24 amostras de OMI degradadas aceleradamente, no $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 nm (A); 550 nm (B).

Os mapas de contornos (Figura 90) ilustram as mudanças nas superfícies de Fluorescência durante o processo de oxidação do sistema isolante.

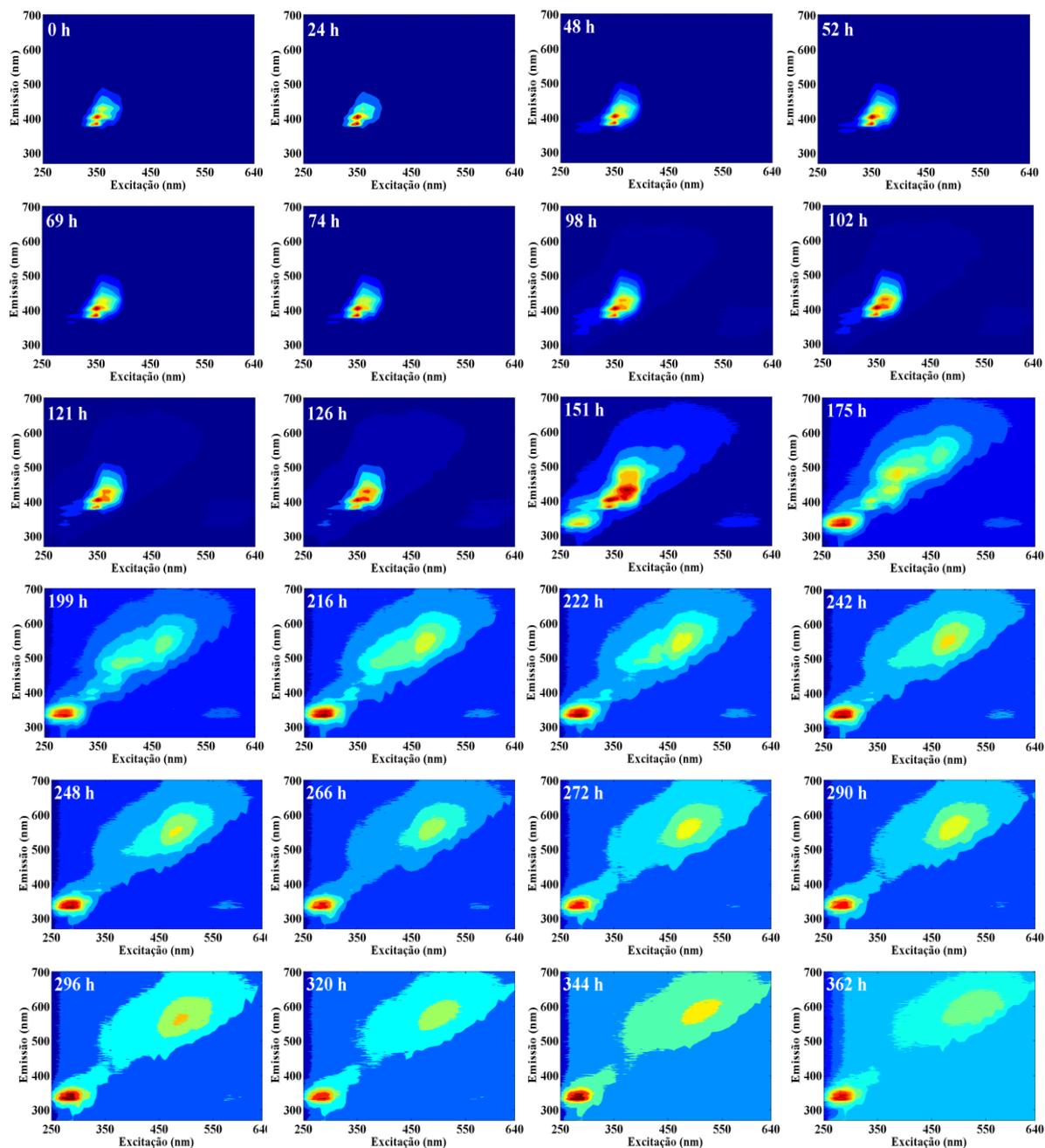


Figura 90. Mapas de contorno das superfícies de Fluorescência para as 24 amostras de OMI degradadas aceleradamente.

Modelos PLS foram obtidos a fim de correlacionar o tempo de degradação em horas com os espectros de emissão nos $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 nm e 550 nm. O melhor modelo PLS para o $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 nm explicou 99,99% da variância dos dados de **X** e 97,97% da variância dos

dados de **Y**. Enquanto que o modelo obtido no $\lambda_{\text{excitação}}$ de 550 nm explicou 99,41% da variância do bloco **X** e 99,67% da variância do bloco **Y**.

Na Tabela 17 podem ser observados os resultados para os dois modelos PLS, sendo que o modelo obtido no $\lambda_{\text{excitação}}$ de 550 nm apresenta o valor de RE =6%, enquanto que o modelo obtido no $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 nm forneceu um valor de RE=43%. Além dos menores valores para os erros de previsão, o modelo obtido no $\lambda_{\text{excitação}}$ de 550 nm apresentou uma maior correlação com tempo de degradação.

Tabela 17. Resultados dos modelos PLS para previsão do tempo de degradação nos $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 e 550 nm.

	350 nm	550 nm
RMSEC (h)	15,0	6,0
RMSECV (h)	20,0	11,0
RMSEP (h)	94,0	11,0
LV	3	3
RE(%) _{cal}	7,0	2,6
RE(%) _{val}	43,0	6,0
RER	2,6	29,0
SEP	101,0	9,0
RPD _{cal}	5,4	10,0
RPD _{val}	1,0	8,7
Bias	-9,4166	7,4659
r _{cal}	0,9898	0,9984
r _{val}	0,8624	0,9962

Dessa forma, pode ser concluído que o melhor modelo para a previsão do tempo de degradação foi obtido para os espectros de emissão no $\lambda_{\text{excitação}}$ de 550 nm. No gráfico da Figura 91 pode ser visualizada a correlação entre o tempo de degradação medido e o tempo de degradação previsto pelo modelo PLS para o $\lambda_{\text{excitação}}$ de 550 nm, com $r=0,9962$.

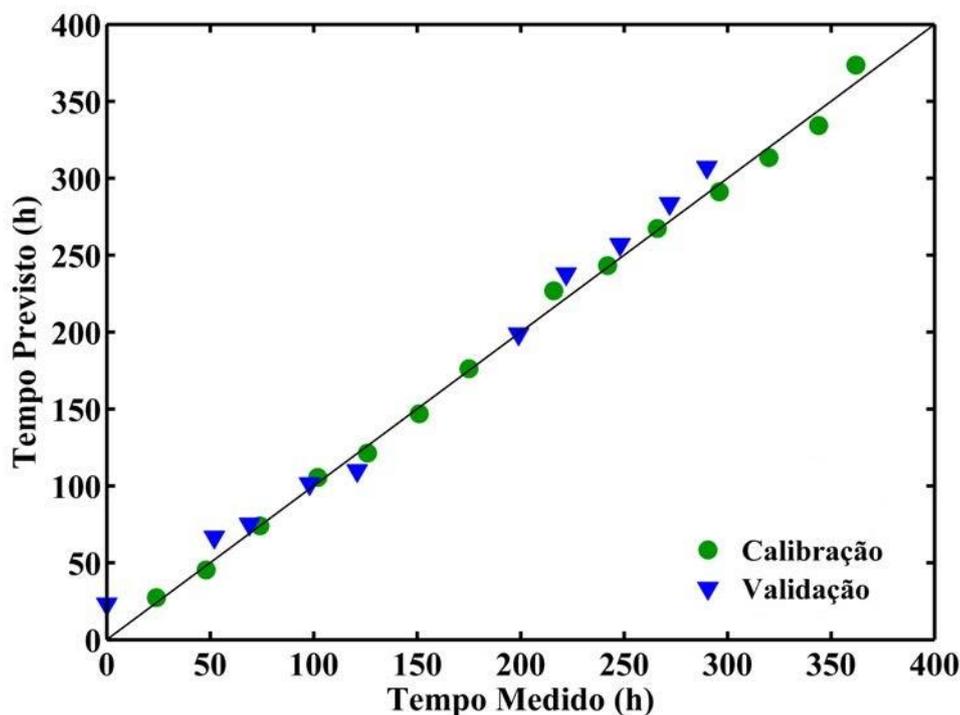


Figura 91. Tempo de degradação medido versus tempo de degradação previsto pelo modelo PLS para os espectros de emissão de Fluorescência no $\lambda_{\text{excitação}}$ de 550 nm de excitação.

5.6.8. Modelos MCR-ALS para as Amostras Degradadas Aceleradamente

De forma similar ao tratamento das superfícies de Fluorescência das amostras de OMI fornecidas pela CELG D, usando os métodos de resolução de curvas, foram construídos modelos PARAFAC e MCR-ALS para o conjunto de 24 amostras degradadas aceleradamente. Estes modelos foram obtidos com intuito de avaliar os perfis de concentração em função do tempo de degradação e, posteriormente, correlacionar os perfis espectrais obtidos com os espectros dos padrões de dois compostos furânicos. Além disso, a comparação entre os modelos obtidos com amostras degradadas aceleradamente e com amostras em que a degradação ocorreu naturalmente (fornecidas pela CELG D) permite afirmar que a técnica espectroscópica em conjunto com os métodos de resolução de curvas são eficientes para avaliar o processo de envelhecimento de transformadores elétricos.

5.6.8.1. Comprimento de Onda de Excitação de 550 nm

Primeiramente, foram obtidos modelos MCR-ALS para os $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 nm e 550 nm. Para o $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 nm foram selecionados os $\lambda_{\text{emissão}}$ entre 300 e 520 nm; enquanto que para o $\lambda_{\text{excitação}}$ de 550 nm, foram selecionados os $\lambda_{\text{emissão}}$ entre 486 e 700 nm. Um modelo MCR-ALS com 3 PCs com falta de ajuste de 2,10% foi construído. Esse modelo foi obtido com restrição de não negatividade, explicando 99,9% da variância dos dados, sendo que o primeiro componente explicou 66% da variância. Após a obtenção do modelo MCR-ALS sem restrições, foi construído um segundo modelo aplicando as restrições de não negatividade, *closure* e seletividade. A restrição de seletividade foi aplicada para garantir que a solução obtida pelo modelo seja uma solução única, não havendo ambiguidade rotacional nos resultados obtidos. A descrição da aplicação da restrição de seletividade foi feita na seção 5.6.5.2.

O modelo MCR-ALS usando as restrições de não negatividade, seletividade e *closure* foi obtido com 3 PCs, explicando 99,9% da variância dos dados e falta de ajuste de 3,1%. Como o aumento na falta de ajuste do modelo sem restrição de seletividade e com a aplicação da restrição foi de 0,6%, pode ser concluído que o modelo restrito é mais adequado e os espectros puros obtidos para o primeiro PC e para o terceiro PC podem ser os compostos furânicos MF e 2-furaldeído. Na Figura 92 podem ser observados os perfis de concentração e os espectros puros obtidos para o modelo com restrição de seletividade.

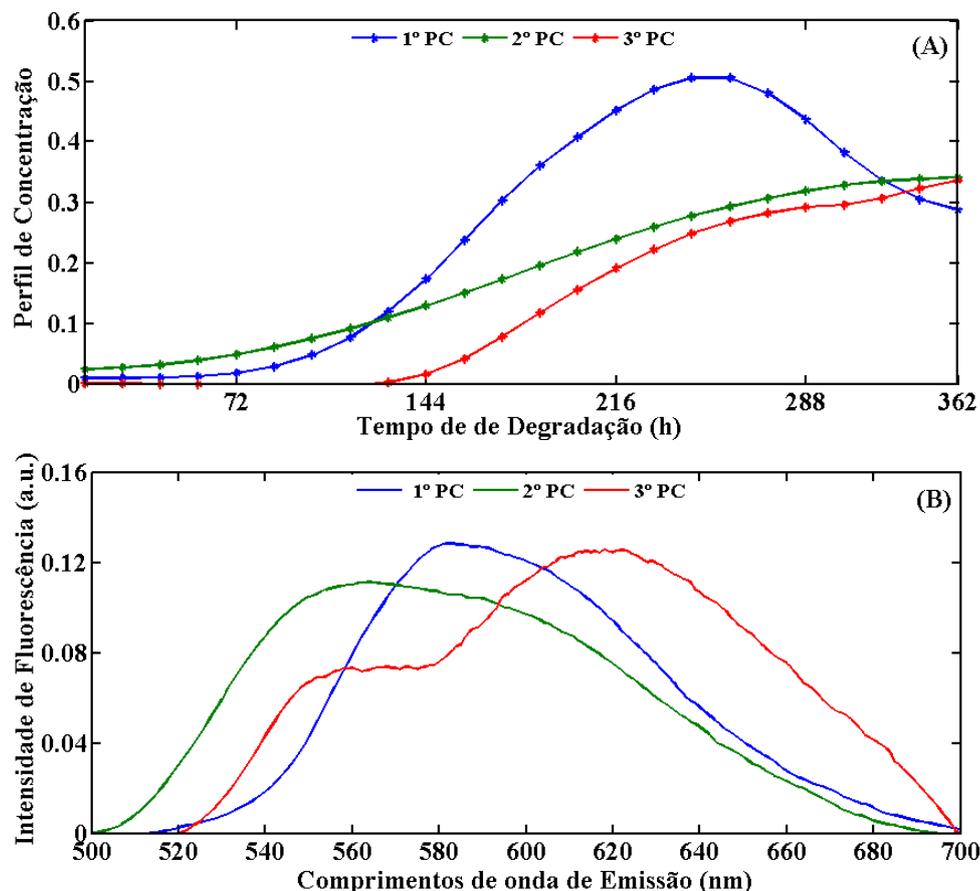


Figura 92. Perfis de concentração (A); espectros puros (B) obtidos pelo modelo MCR-ALS com as restrições de não negatividade, *closure* e seletividade para o comprimento de onda de excitação em 550 nm (B).

Nos gráficos da Figura 92 podem ser visualizados o aumento dos 3 PCs em função do tempo de degradação do sistema isolante. Dessa forma, pode-se inferir que são formados compostos fluorescentes com o aumento do tempo de oxidação do sistema isolante. Assim, o primeiro espectro puro pode ser atribuído ao MF, enquanto que o 3° espectro puro ao 2-furaldeído. Na

Figura 93 podem ser visualizados os gráficos de correlação entre os espectros dos padrões do MF e 2-furaldeído, e os espectros resolvidos pelo modelo MCR-ALS. A correlação entre o espectro puro do 1° PC e o do MF foi de $r=0,9997$ e o ângulo de ortogonalidade foi de $1,4^\circ$ graus, enquanto que a correlação entre o 3° CP e o espectro do padrão do 2-furaldeído foi de $r=0,9970$ com um ângulo de ortogonalidade de $4,4^\circ$ graus.

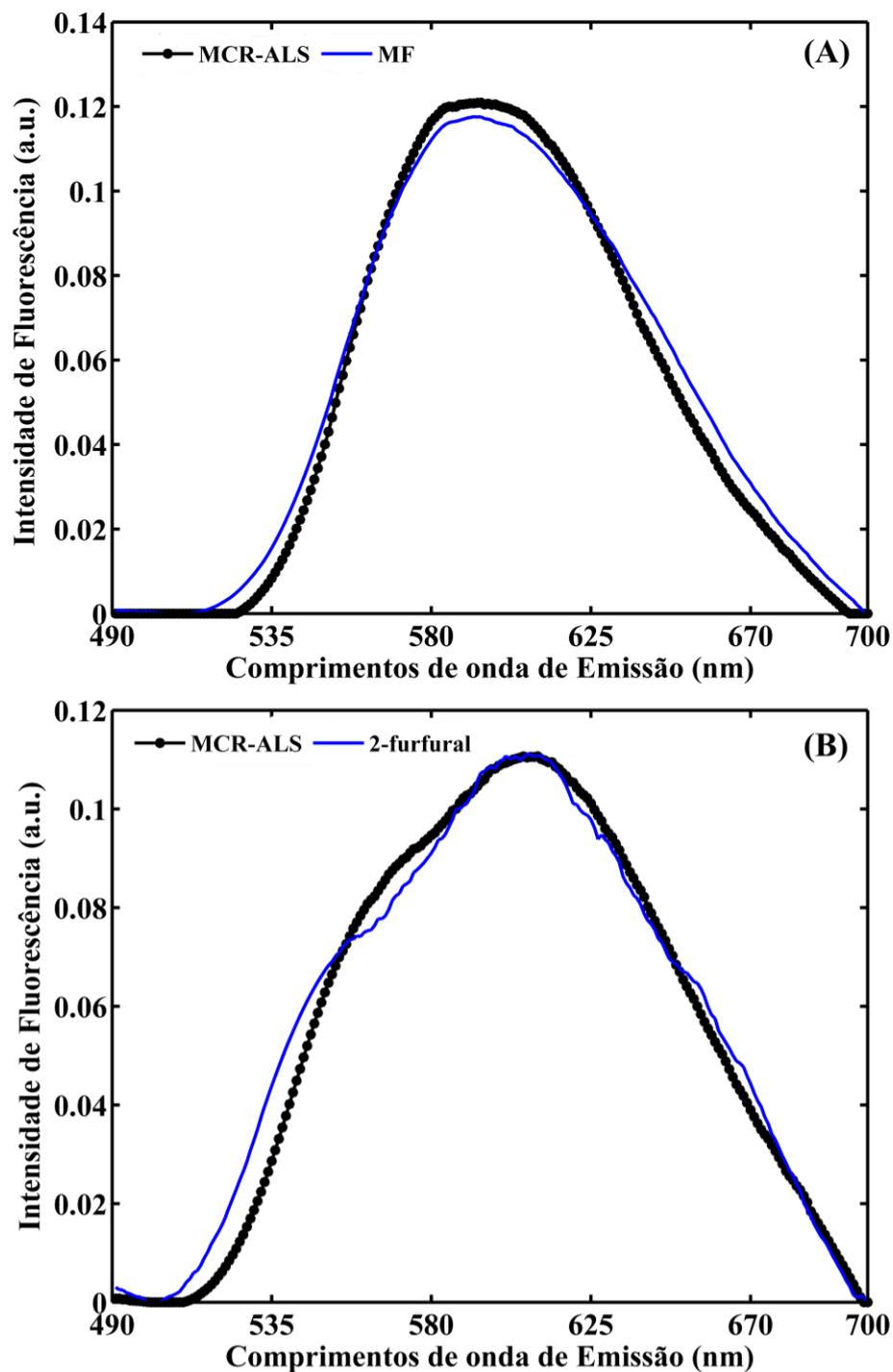


Figura 93. Gráfico de correlação entre os espectros puros e os resolvidos pelo modelo MCR-ALS e o MF (A); 2-furaldeído (B).

5.6.8.2. Comprimentos de Onda de Excitação Fundidos (350+550 nm)

Modelos MCR-ALS foram obtidos para uma matriz com espectros de emissão fundidos para as 24 amostras degradadas aceleradamente, nos $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 e de 550 nm. Os comprimentos de onda de emissão selecionados foram: 300 -520 nm (para 350 nm de excitação) e 270-700 nm (para 550 nm de excitação). Na Figura 94 podem ser observados os espectros de emissão fundidos para as 24 amostras de OMI degradadas.

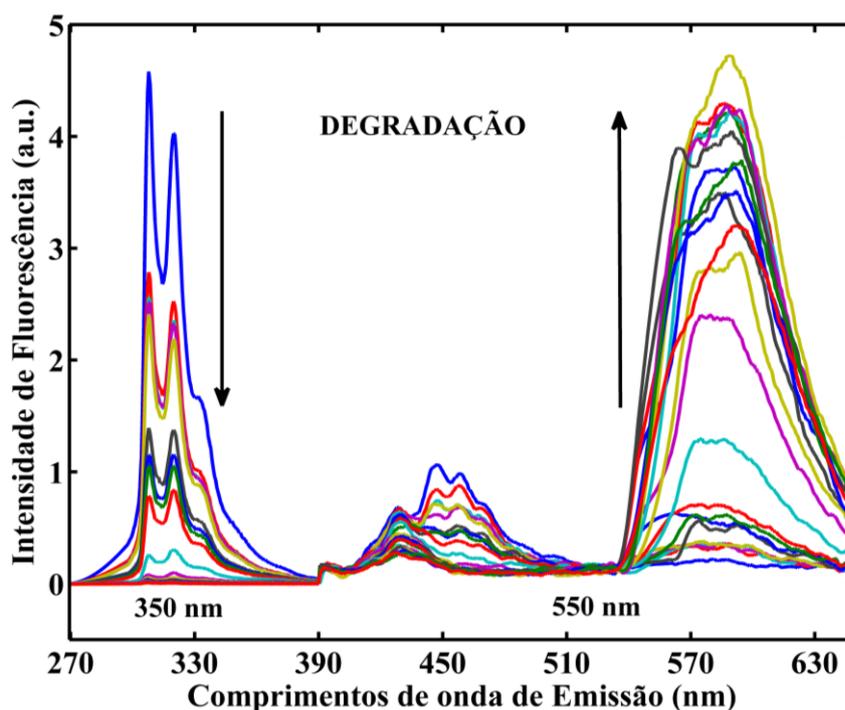


Figura 94. Espectros de emissão nos $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 e 550 nm para as 24 amostras de OMI degradadas aceleradamente.

Na Tabela 18 são apresentados os valores da falta de ajuste e a variância explicada para modelos MCR-ALS usando de um a quatro PCs, obtidos com a restrição de não negatividade. De acordo com esses resultados, foram selecionados 3 PCs para a construção do modelo.

Tabela 18. Falta de ajuste (LOF_{mcr}) e variância explicada (VE) para modelo MCR-ALS de 1 a 4 PCs para a matriz de Fluorescência com os comprimentos de onda de emissão fundidos.

	1 PC	2 PC	3 PC	4 PC
$LOF_{mcr}(\%)$	32,203	9,013	5,969	4,262
VE (%) [*]	89,6292	99,1876	99,6437	99,8183

^{*}Variância Explicada

Nos gráficos da Figura 95 podem ser observados os perfis de concentração e os perfis espectrais obtidos no modelo MCR-ALS para os espectros de emissão fundidos, para o conjunto de 24 amostras de OMI degradadas.

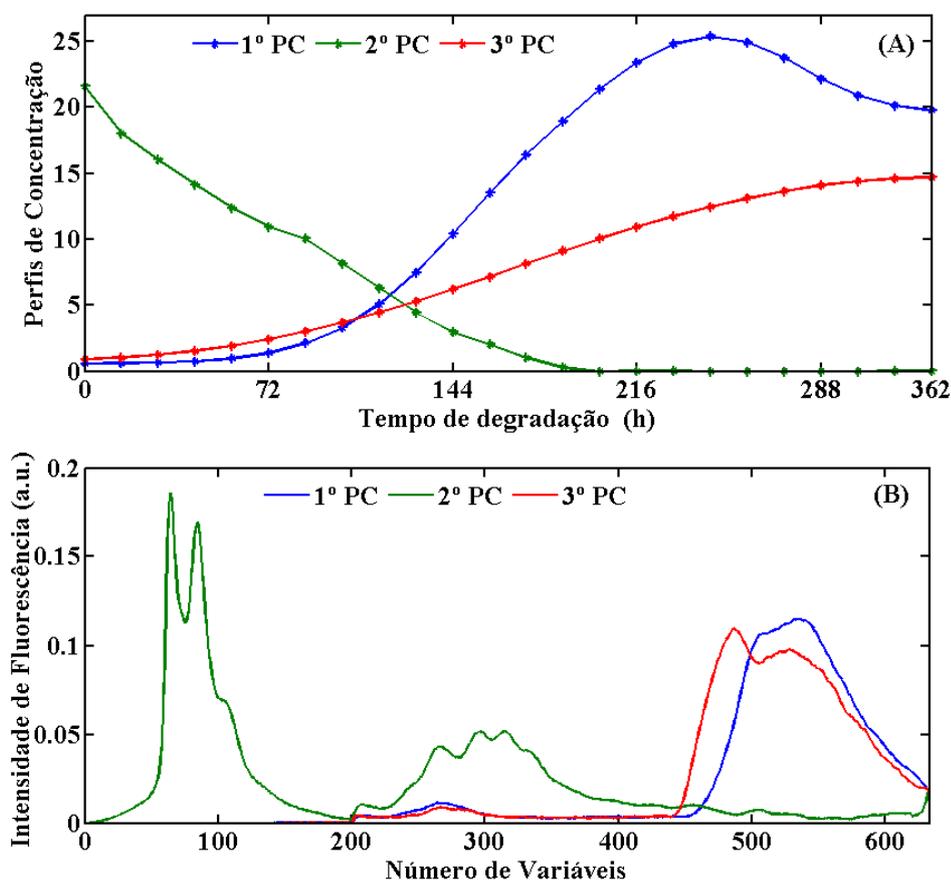


Figura 95. Perfis de concentração (A); espectros puros (B) obtidos pelo modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade.

Na Figura 95A pode ser observado que o 2º PC (em verde) diminuiu drasticamente com o aumento do tempo de degradação do OMI, chegando a zero a partir do tempo de 220 h de degradação. O espectro puro para esse PC é similar ao espectro da amostra não degradada,

como pode ser visualizado na Figura 96. Mais uma vez, pode ser concluído que no decorrer do processo de oxidação do sistema isolante ocorre a degradação dos HPAs presentes no OMI não degradado. Ainda na Figura 95A, pode ser observado que os perfis de concentração para o primeiro e o terceiro PC aumentam como o aumento do tempo de degradação do sistema. Isso indica que durante o processo de oxidação do OMI ocorre a formação de compostos fluorescentes que possivelmente são os compostos furânicos, uma vez que esses resultados são similares aos resultados obtidos pelo modelo MCR nas mesmas condições para as amostras fornecida pela CELG D (ver seção 5.6.5.3). Na Figura 96, pode ser observado o espectro de emissão para a amostra de óleo não oxidada (em verde) no comprimento de onda de excitação de 350 nm, e os espectros de emissão dos padrões do MF (em azul) e do 2-furaldeído (em vermelho), no comprimento de onda de excitação de 550 nm.

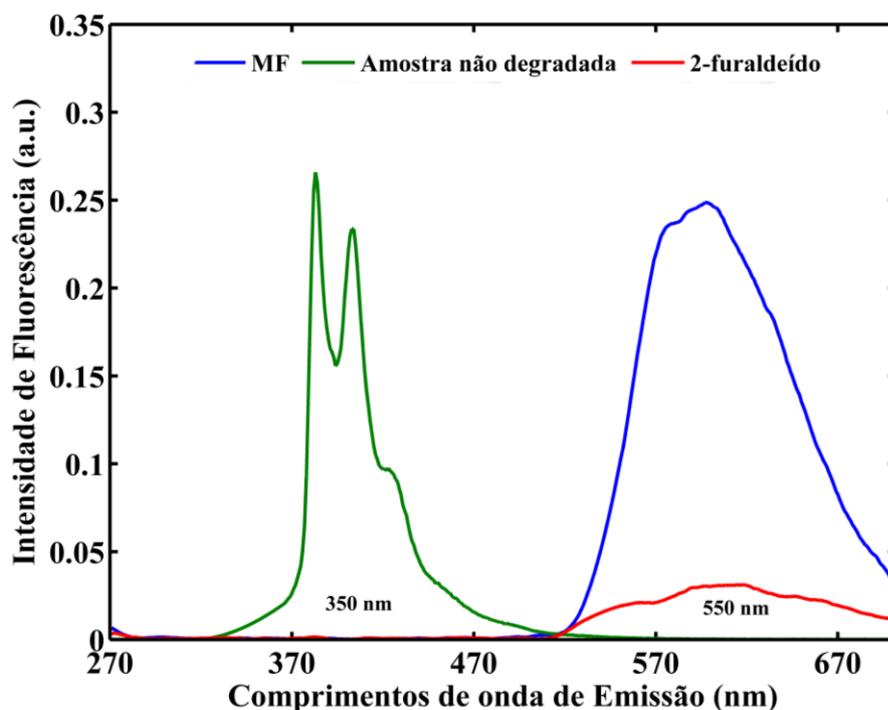


Figura 96. Espectros de emissão para os padrões do MF, 2-furaldeído e para amostra de óleo não degradada nos comprimentos de onda de excitação 350nm (verde) e 550 nm (azul).

Ao comparar os espectros da amostra degradada e do padrão do MF, apresentados na Figura 96, com espectros puros obtidos pelo modelo MCR-ALS, para o primeiro PC e para o segundo PC, apresentados na Figura 95B,z pode ser visualizado uma evidente similaridade.

5.6.8.3. Modelo MCR-ALS com Matrizes Aumentadas.

A fim de provar as possibilidades de resolução de curvas e encontrar os melhores modelos para a avaliação da degradação do sistema isolante, foram obtidos modelos MCR-ALS aumentando as matrizes (superfícies) de Fluorescência das 24 amostras degradadas no sentido dos $\lambda_{\text{excitação}}$. Dessa forma, cada matriz de dimensão 40x432 (excitação x emissão) foi colocada uma abaixo da outra, como pode ser observado na equação (63), em comando do Matlab®.

$$\mathbf{X}_{\text{aum_excitação}} = [\mathbf{A}_1; \mathbf{A}_2 \dots; \mathbf{A}_{24}] \quad (63)$$

O melhor modelo MCR-ALS para a matriz aumentada de dimensão 960 x 432, foi obtido com 3 PCs e com restrição de não negatividade nas duas dimensões e restrição de trilinealidade. Na Figura 97A, pode ser observado o perfil de concentração das amostras em função do tempo de degradação em horas. Enquanto que nas Figura 97B e Figura 97C podem ser visualizados os perfis dos espectros de excitação e emissão, respectivamente, resolvidos pelo modelo MCR-ALS. Na Figura 97A, pode ser observado que os perfis de concentração para os três PCs tendem a zero com o avanço no processo de oxidação do sistema isolante. Esse resultado é similar ao obtido pelo modelo PARAFAC para o conjunto de amostras fornecidas pela CELG D. Isso comprova que é possível simular o processo de degradação do sistema isolante, uma vez que os resultados para as amostras reais são similares aos resultados obtidos para as amostras degradadas aceleradamente.

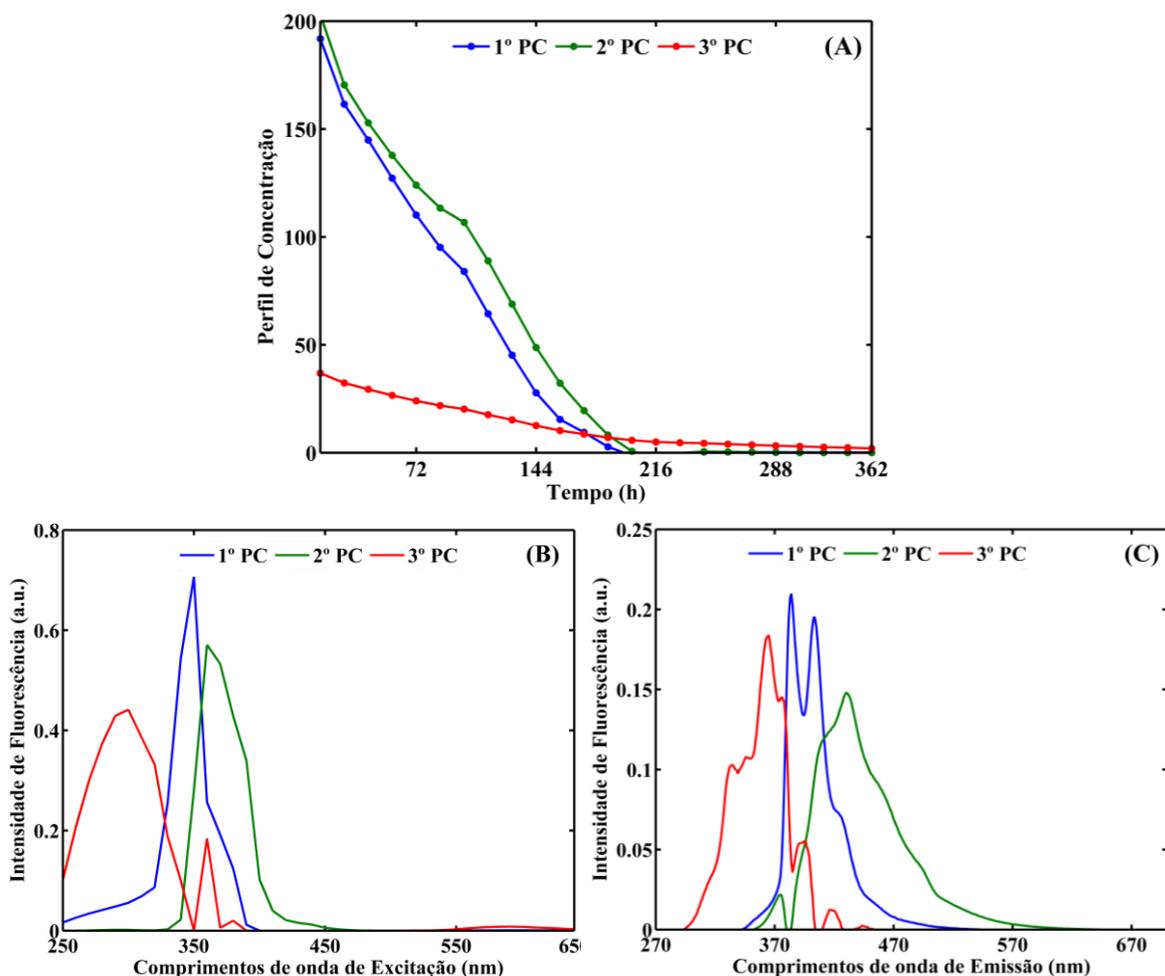


Figura 97. Perfis de variação da intensidade de fluorescência com o tempo de degradação obtidos pelo MCR-ALS para as matrizes de Fluorescência aumentadas.

Como pode ser visualizado na Figura 97C, o espectro de emissão obtido pelo modelo MCR-ALS para o primeiro PC é similar ao espectro de emissão de amostras de óleo não degradadas. Dessa forma, a correlação entre o espectro da amostra nova (não degradada) com o perfil espectral do PC pode ser visualizada no gráfico da Figura 98. A correlação entre os dois espectros foi de $r=0,9843$ e o ângulo de ortogonalidade foi $10,1^\circ$.

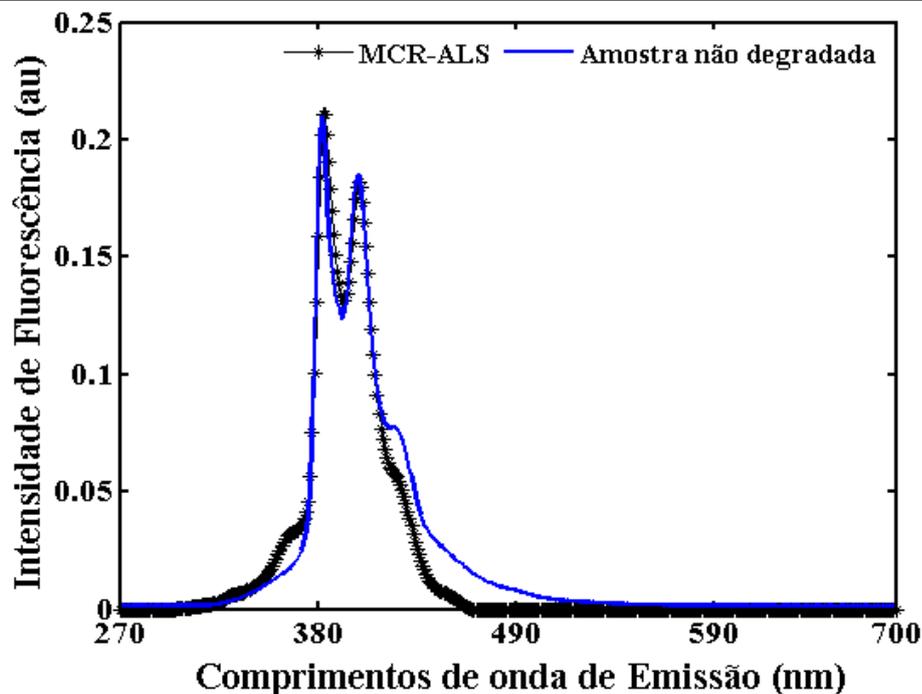


Figura 98. Correlação entre o espectro puro resolvido pelo modelo MCR-ALS e o espectro da amostra de OMI não degradada.

5.6.9. Modelos PARAFAC para as Amostras Degradadas Aceleradamente

Para a construção do modelo PARAFAC foi montado um arranjo cúbico de dados com dimensões $24 \times 40 \times 432$ (amostras $\times \lambda_{\text{excitação}} \times \lambda_{\text{emissão}}$). O melhor modelo PARAFAC foi obtido usando a restrição de não negatividade nas três dimensões. A Tabela 19 mostra o percentual de variância explicada e o valor da consistência do núcleo para os modelos PARAFAC construídos de 1 a 4 fatores.

Tabela 19. Variância explicada e consistência do núcleo para o modelo de 1 a 4 fatores.

Número de Fatores	1	2	3	4
VE (%) [*]	89,4	97,5	98,8	99,0
Consistência do núcleo	100	93,9	89,5	39,6

^{*}Variância Explicada

De acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 19, o melhor modelo foi obtido com três fatores, pois o modelo com 4 fatores apresenta um decréscimo no valor da

consistência do núcleo, indicando que houve a perda de trilinearidade do modelo. Na Figura 99 pode ser observado o gráfico da consistência no núcleo em função do número de fatores.

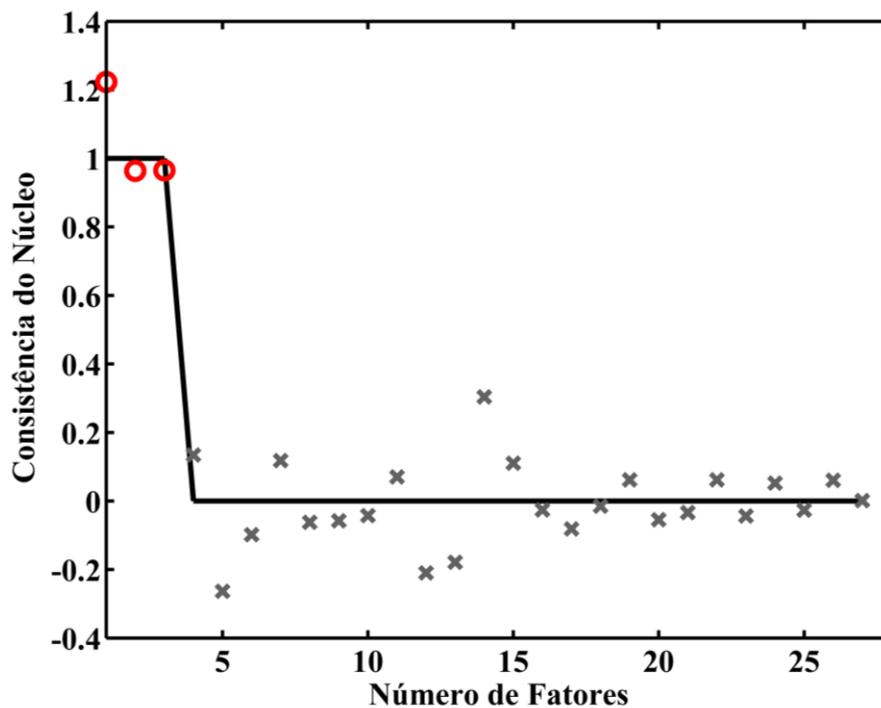


Figura 99. Gráfico da consistência do núcleo em função do número de fatores para o modelo PARAFAC obtido para o conjunto de 24 amostras degradadas aceleradamente.

Nos gráficos das Figura 100A, Figura 100B e Figura 100C podem ser observados os perfis de concentração (pesos do modelo PARAFAC na 1ª dimensão), perfis dos espectros de excitação e perfis dos espectros de emissão obtidos pelo modelo PARAFAC para o conjunto de 24 amostras de OMI degradadas aceleradamente. Nesses gráficos pode-se constatar que os resultados para o modelo PARAFAC são iguais aos resultados obtidos para o modelo MCR ALS para as matrizes aumentadas.

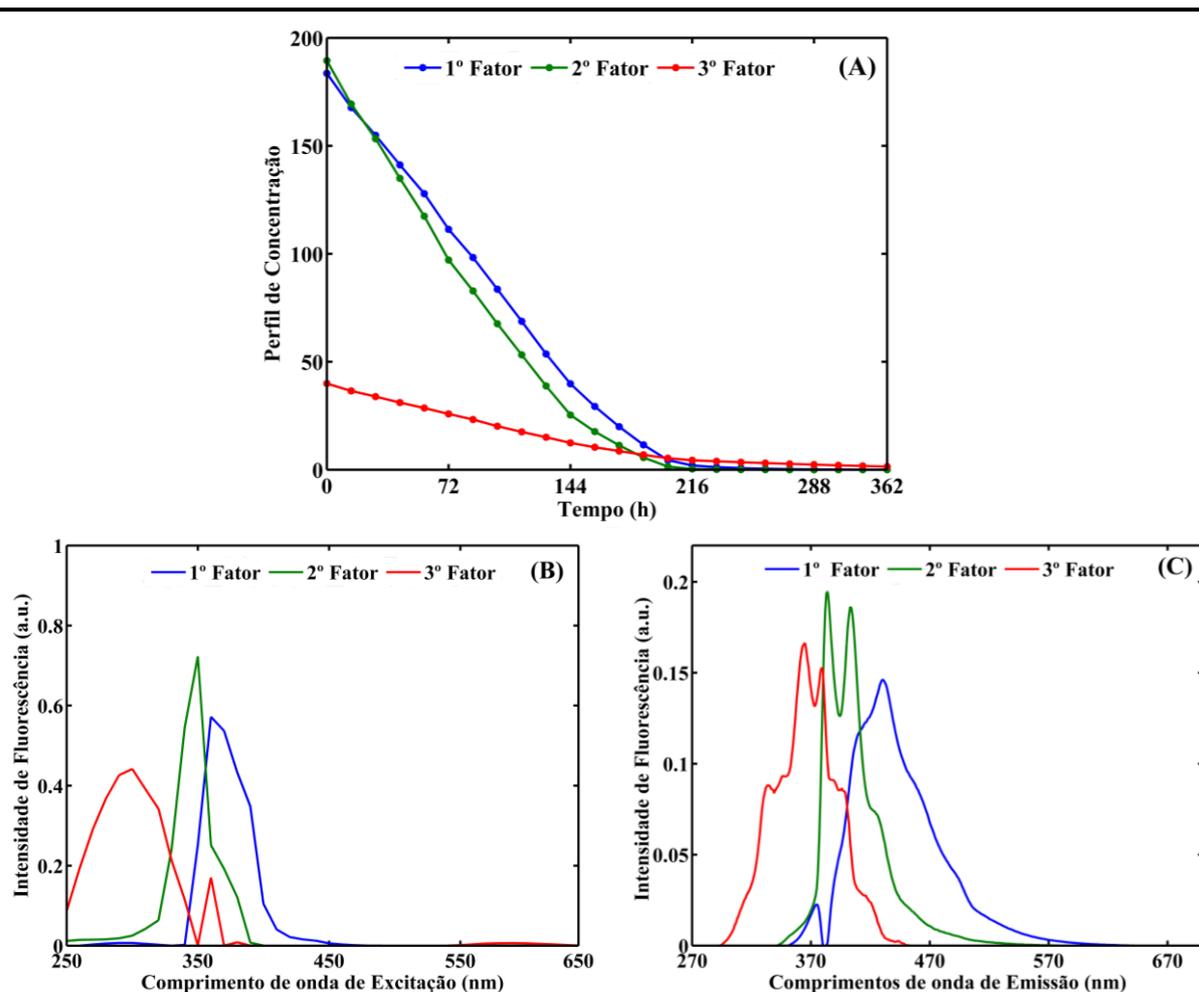


Figura 100. Estimativas dos pesos obtidos para o modelo PARAFAC na dimensão das amostras em função do tempo de degradação (A); Estimativa dos espectros de Excitação (B); Estimativa dos espectros de Emissão (C).

Comparando-se o modelo MCR-ALS com o modelo PARAFAC, pode ser visualizada no gráfico da Figura 101 a correlação entre o espectro de emissão resolvido pelo modelo PARAFAC para o segundo fator e o espectro de emissão de uma amostra não degradada. A correlação entre os dois espectros foi de 0,9941 e o ângulo de ortogonalidade foi $6,2^\circ$. Vale considerar que o modelo PARAFAC embora seja mais rígido que modelo MCR-ALS, apresentou uma maior correlação entre o espectro resolvido e o espectro real.

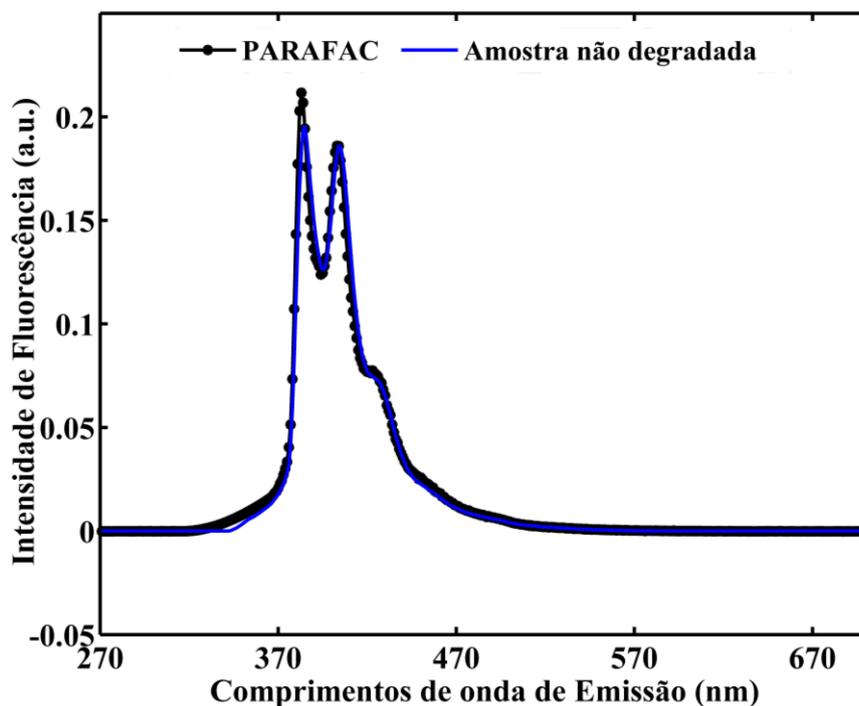


Figura 101. Correlação entre o espectro de emissão puro resolvido pelo modelo PARAFAC para o primeiro fator e o espectro de emissão da amostra de OMI (no $\lambda_{\text{excitação}}=350$ nm) não degradada.

Na Figura 102 é possível observar o gráfico de correlação entre o perfil de concentração para o primeiro PC obtido pelo modelo MCR-ALS e o perfil de concentração (pesos) na dimensão das amostras do modelo PARAFAC para o segundo fator, em função do tempo de degradação em horas. A correlação entre os dois espectros foi de 0,9998 e o ângulo de ortogonalidade foi $1,2^\circ$. Neste gráfico, pode ser observado que as diferenças entre os perfis de concentração para os dois modelos foram muito pequenas. Essa comparação entre os resultados dos dois modelos reforça que a solução obtida pelo modelo MCR-ALS é única, uma vez que no modelo PARAFAC não há problemas de ambiguidade rotacional.

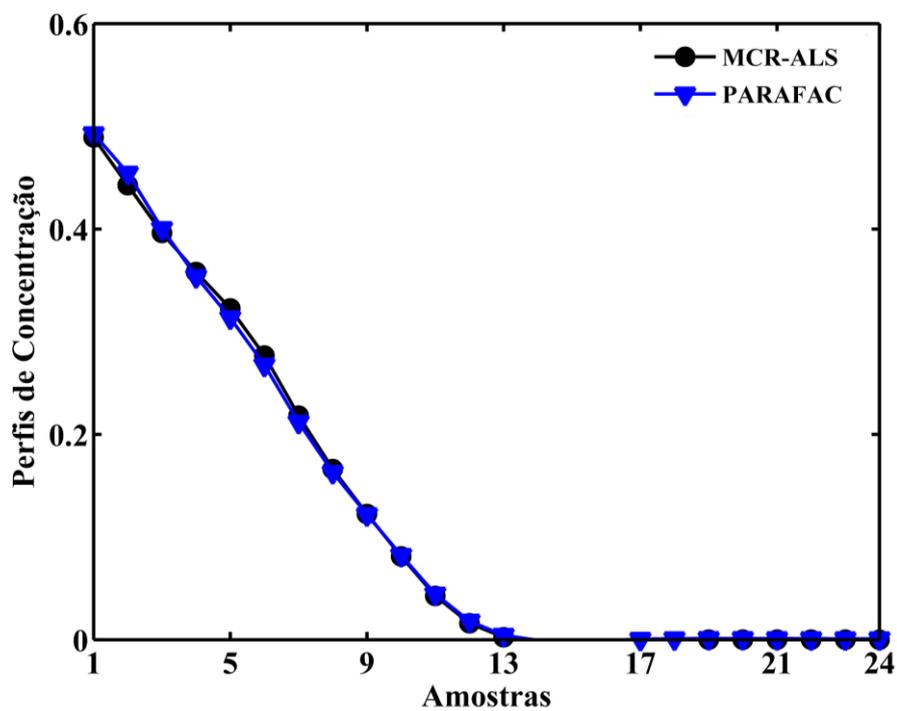


Figura 102. Gráfico dos perfis de concentração em função do tempo de degradação para os modelos MCR-ALS e PARAFAC.

Além disso, vale salientar que embora os modelos PARAFAC apresentem bons resultados, o MCR-ALS apresenta as vantagens de permitir trabalhar com os espectros de primeira ordem obtendo modelos mais simples.

5.7. Conclusões

A Espectrofluorimetria apresentou-se como uma excelente metodologia para avaliar o processo de degradação do sistema isolante. Foi possível construir modelos de calibração usando PLS, NPLS e *unfold*-PLS para previsão dos parâmetros tensão interfacial e cor em amostras reais. Os resultados de previsão para estes modelos foram muito satisfatórios, pois eles se encontram dentro da margem de erro esperado, uma vez que o método de referência apresenta erros de até 10%. Considerando os RMSEPs e os REs, o melhor modelo foi obtido desdobrando as matrizes de emissão e excitação, ou seja, o modelo *unfold*-PLS. Além da previsão dos parâmetros físico-químicos, foi possível avaliar o processo de degradação através de métodos de resolução de curvas, como MCR-ALS e PARAFAC. Os resultados para esses modelos mostraram que durante o processo de oxidação do sistema isolante, ocorre a degradação de alguns compostos fluorescentes e a formação de outros compostos com menor intensidade de fluorescência. Dentre os possíveis compostos formados, podem ser citados o MF e o 2-furaldeído. O espectro resolvido para o modelo MCR apresentou uma alta correlação com o espectro do padrão de MF. Resultados similares foram obtidos nos modelos MCR-ALS para o conjunto de amostras degradadas aceleradamente. Assim, a Fluorescência Molecular pode ser implementada com uma metodologia para avaliação do processo de degradação, pois é uma técnica analítica simples, não destrutiva, não invasiva, com curto tempo de aquisição e relativo baixo custo.

Capítulo 6: UV-Visível e MEV

6. ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

6.1. Espectroscopia UV-Visível

A espectrofotometria UV-Vis é uma das técnicas analíticas mais usadas nas determinações analíticas em diversas áreas. Ela é aplicada para determinação de compostos orgânicos e inorgânicos [186], com base na identificação dos grupos funcionais na molécula. Mais importante, entretanto, são as aplicações para a determinação quantitativa de compostos químicos.

A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 e 800 nm. As energias correspondentes a essas regiões estão ao redor de 150 a 72 kcal mol⁻¹ na região ultravioleta, e 72 a 36 kcal mol⁻¹ na região visível. Energias dessa magnitude correspondem, muitas vezes, às diferenças entre estados eletrônicos de muitas moléculas [187,188].

A absorção na região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada.

A absorção pelos compostos orgânicos e inorgânicos está relacionada à deficiência de elétrons na molécula. Nos inorgânicos, o comprimento de onda de absorção das transições “*d-d*” depende do metal envolvido, do número de grupos coordenados, da basicidade, dos átomos doadores e da geometria dos grupos coordenados.

Nos compostos orgânicos, os que possuem dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta remoto. Os compostos que possuem ligações simples e duplas alternadamente, chamadas de ligações conjugadas, produzem absorção em comprimentos de ondas maiores. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda absorvidos, podendo chegar à região do visível.

6.2. Transições Eletrônicas

De um modo geral, o nível energético dos elétrons não ligantes situa-se entre os níveis dos orbitais ligantes e antiligantes, sendo que as transições eletrônicas são do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. As diferenças de energias envolvidas nos vários tipos de transição seguem a seguinte ordem: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* \ll \sigma \rightarrow \sigma^*$.

6.2.1. Transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$

As transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ antiligante requerem uma grande quantidade de energia para acontecer. Compostos como os hidrocarbonetos saturados absorvem somente na região do ultravioleta de vácuo, porque estes não possuem elétrons não ligantes “n”, contando apenas com ligações σ . Por exemplo, o propano ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) possui um máximo de absorção em 135 nm.

6.2.2. Transições $n \rightarrow \sigma^*$

As transições $n \rightarrow \sigma^*$ antiligante ocorrem em compostos saturados contendo átomos com elétrons não ligantes. Estas transições podem ocorrer pela absorção de radiação em comprimentos de ondas entre 150 e 250 nm, estando a maioria dos máximos de absorção abaixo de 200 nm. Como exemplo, podem-se citar o cloreto de metila ($\lambda_{\text{máx}} = 173 \text{ nm}$) e o metanol ($\lambda_{\text{máx}} = 183 \text{ nm}$).

6.2.3. Transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$

Para que as transições $n \rightarrow \pi^*$ antiligante ocorram, há necessidade da presença de um grupo funcional insaturado para fornecer os orbitais π necessários. As energias envolvidas nestas transições são tais que os máximos de absorção estendem-se na faixa de 200 a 700 nm.

6.3. *Microscopia Eletrônica de Varredura*

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) [189] permite entender as correlações micro estruturais e também predizer as propriedades de um material quando essas correlações são estabelecidas. A MEV permite alcançar aumentos muito superiores ao da microscopia óptica. Dependendo do material, pode-se atingir aumentos até 900000 vezes, mas para a análise de materiais normalmente o aumento é da ordem de 10000 vezes. Para a obtenção da imagem (micrografias) por MEV a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.)

Na MEV os sinais de maior interesse para a formação da imagem provêm dos elétrons secundários e dos retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, esses sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem uma imagem da topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução; já os retroespalhados fornecem imagens características de variação de composição.

6.4. Experimental

6.4.1. Obtenção dos Espectros de UV-Visível

Espectros de UV-Vis das 24 amostras degradadas e dos padrões do MF e do 2-furaldeído foram obtidos usando um espectrômetro UV-vis Agilent 8453. Esses espectros foram registrados diretamente, sem diluição, na faixa de 190 a 1100 nm usando uma cubeta de quartzo de 1 mm de caminho óptico. Para a obtenção dos espectros foi utilizada acetona, em uma primeira etapa e, posteriormente, o óleo não degradado como brancos. A utilização da acetona como branco foi uma tentativa de diminuir a intensidade de absorbância das ligações envolvendo as transições eletrônicas do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ presentes em uma grande quantidade de compostos insaturados que fazem parte da composição do OMI, uma vez que o objetivo foi fazer determinações diretas sem diluição da amostra no solvente. Em uma segunda etapa, foram obtidos espectros usando o próprio OMI não degradado como branco. Esses espectros foram obtidos com o objetivo de quantificar somente os compostos formados durante o processo de degradação do OMI.

6.4.2. Obtenção das Micrografias do Papel tipo Kraft por MEV

As amostras de papel degradadas aceleradamente e as amostras fornecidas pela CELG D foram metalizadas por sublimação de ouro em aparelho *sputtering* (Denton Vacuum, Desk V). Posteriormente, elas foram observadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM-6610, equipado com sistema de energia dispersiva (EDS), Thermo Scientific NSS Spectral Imaging, operando a 2,5 kV.

6.5. Resultados e Discussão

6.5.1. Modelos PLS para os espectros de UV

Espectros de UV-Vis para as 24 amostras degradadas foram obtidos usando, em um primeiro momento, acetona como branco. Esses espectros foram pré-processados usando alisamento *Savitzky–Golay* com janela de 15 pontos e ajuste quadrático. Os espectros pré-processados podem ser visualizados na Figura 103. Nessa figura podem ser observadas duas regiões de absorção. A primeira entre 200 e 250 nm e a segunda entre 300 e 360 nm. Essa primeira região resulta da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ característica da presença de ligações duplas C=C dos hidrocarbonetos insaturados do óleo isolante. A segunda banda de absorção pode ser atribuída aos compostos aromáticos [190-193]. É possível, também, observar que as intensidades das absorbâncias aumentam com o aumento do tempo de degradação. Esse aumento é mais pronunciado entre 300 e 350 nm. Nessa região ocorrem transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ que podem ser em decorrência da formação dos aldeídos furânicos. Dessa forma, pode ser inferido que compostos aromáticos são formados durante o processo de degradação do sistema isolante.

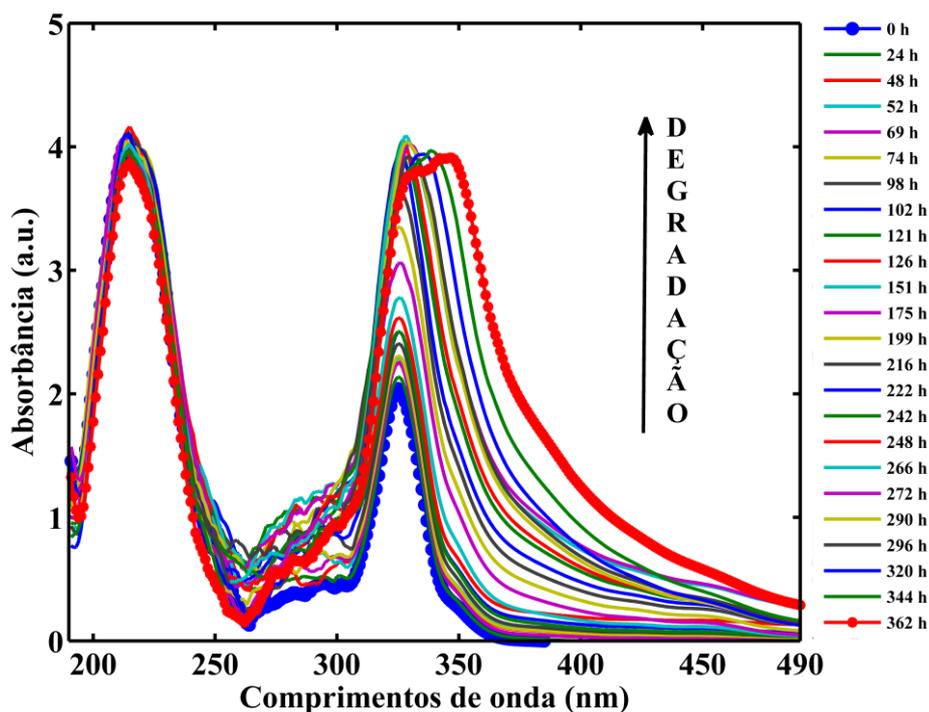


Figura 103. Espectros UV-Vis das 24 amostras de óleo degradadas aceleradamente usando acetona como branco.

Espectros de UV-Vis para o 2-furaldeído, MF e OMI não degradado são apresentados na Figura 104, na qual é possível observar uma absorção intensa entre 300 e 390 nm. As amostras mais degradadas apresentaram maiores intensidades nessa faixa espectral. É possível inferir que os compostos responsáveis pelo aumento da absorção no UV-Vis durante o processo de degradação são os compostos aldeídos aromáticos formados durante o envelhecimento do sistema isolante.

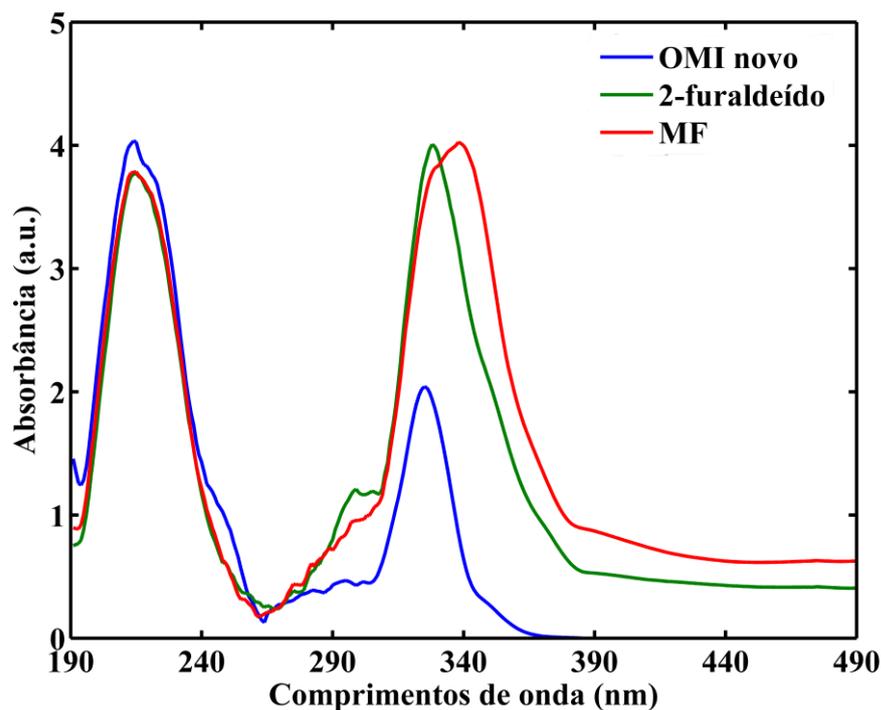


Figura 104. Espectros UV-Vis dos padrões dos compostos furânicos, 2-furaldeído e MF, e a amostra de OMI não degradada usando acetona, como branco.

Em uma tentativa de encontrar a melhor metodologia para avaliar a degradação do sistema isolante usando espectroscopia UV-Vis e também de identificar os compostos formados durante esse processo, foram obtidos espectros das mesmas amostras de OMIs degradadas usando o óleo novo como branco. De forma similar, os espectros foram pré-processados usando alisamento *Savitzky-Golay* com janela de 25 pontos e ajuste quadrático. Esse resultado é apresentado na

Figura 105, na qual pode ser observado que durante o processo de degradação ocorre a formação de compostos que apresentam altas intensidades de absorvância entre 320 e 360 nm.

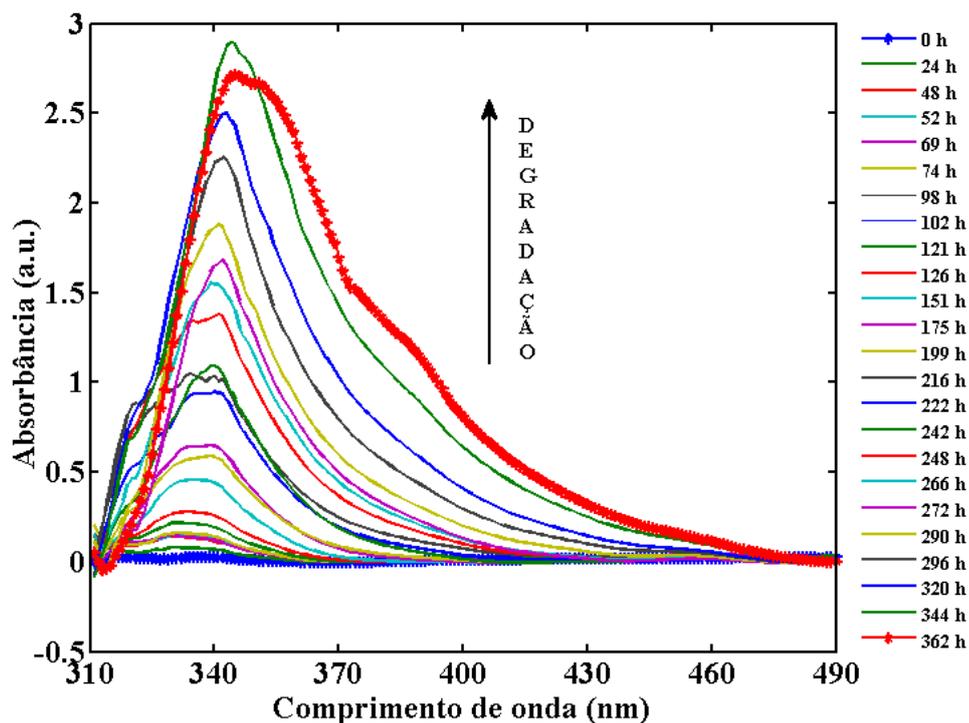


Figura 105. Espectros UV-Vis das 24 amostras de óleo isolante degradadas aceleradamente usando o óleo isolante não degradado como branco.

Modelos PLS foram obtidos para prever o tempo, em horas, de degradação. Para a construção desses modelos foram selecionadas 14 amostras para o conjunto de calibração e 10 amostras para o conjunto de validação. O melhor modelo foi obtido com duas variáveis latentes, que explicaram 96,74% da variância do bloco **X** (espectros) e 98,68% de variância

do bloco Y (horas de degradação). No gráfico da

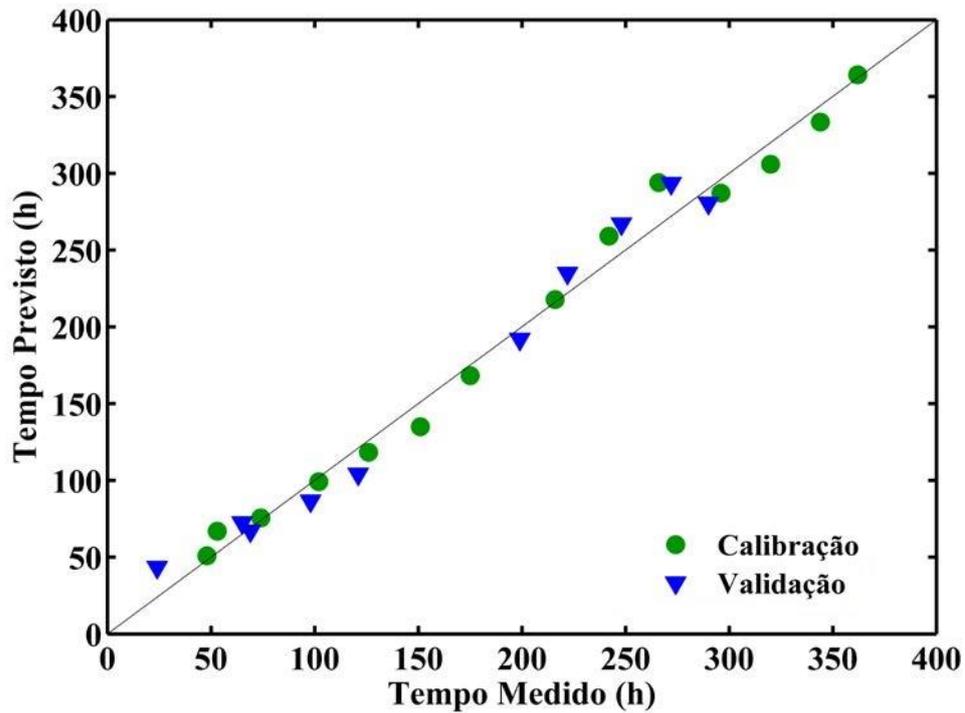


Figura 106 é possível verificar a correlação entre o tempo de degradação medido e o tempo de degradação previsto pelo modelo PLS. O valor do coeficiente de correlação obtido para o conjunto de calibração foi $r=0,9934$ e para o conjunto de previsão foi $r=0,9895$.

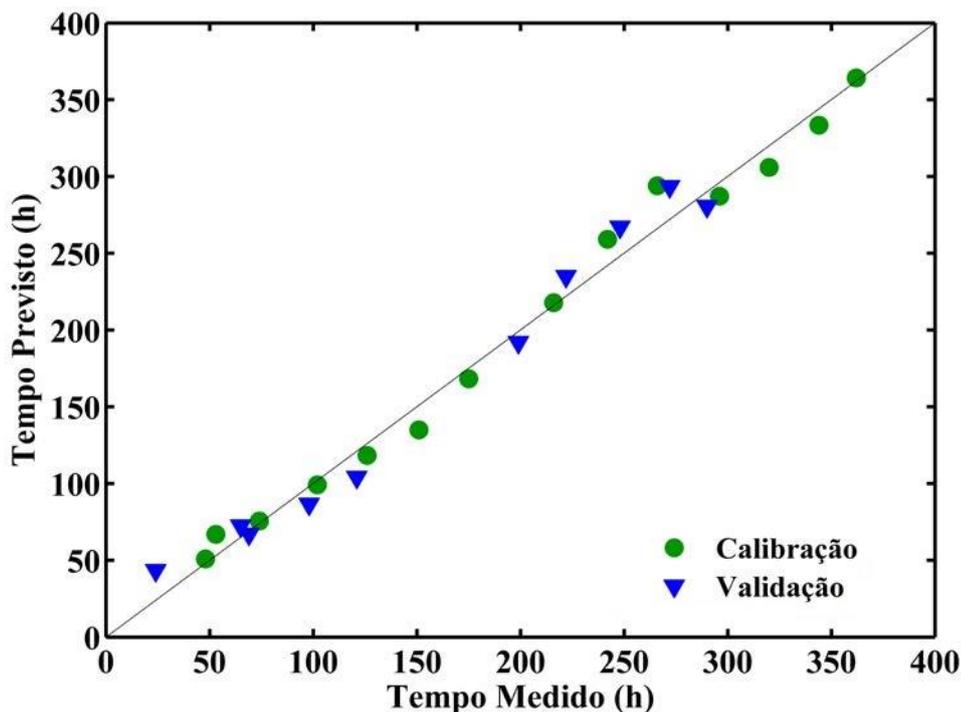


Figura 106. Tempo de degradação medido versus tempo de degradação previsto pelo modelo PLS para os dados de UV-Vis.

6.5.2. Modelos MCR-ALS para os Espectros de UV-Vis

6.5.2.1. Espectros obtidos usando a acetona como branco

Foram obtidos modelos MCR-ALS para os espectros UV-Vis das 24 amostras de óleo isolante degradadas aceleradamente. O melhor modelo MCR-ALS foi obtido com 3 PCs e com aplicação das restrições *closure* e não negatividade, tanto para os perfis de concentração quanto nos perfis espectrais. A falta de ajuste para esse modelo foi de 5,0% e a variância explicada foi de 99,74%. A Figura 107 mostra os perfis de concentração e os espectros puros resolvidos para o modelo MCR-ALS.

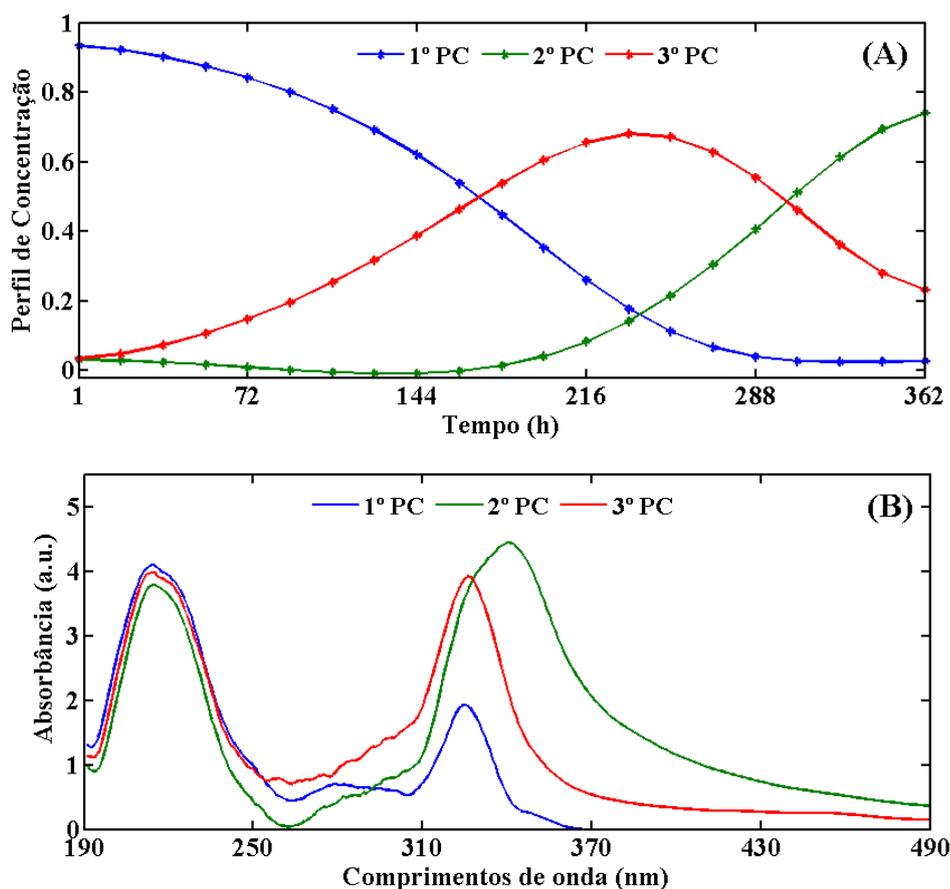


Figura 107. Perfis de concentração para modelo MCR-ALS com restrições de não negatividade e (A); Espectros puros (B).

Na Figura 107A, o perfil para o primeiro PC (em azul) diminui com o aumento do tempo de degradação das amostras. O espectro resolvido para este PC é similar ao espectro de uma amostra no estágio inicial de degradação, como pode ser observado na Figura 104. Sabendo que alguns dos compostos furânicos presentes no óleo apresentam absorvância na faixa espectral de 290-340 nm, foi aplicada a restrição de seletividade. Para a aplicação dessa restrição foram adicionados ao conjunto de dados espectrais os espectros dos padrões dos compostos furânicos MF e 2-furaldeído e, posteriormente, foi construída uma matriz **Csel** contendo a informação de NaN para todas as amostras e zero para os PCs referentes à cada padrão adicionado conforme descrito na seção 5.6.8.

Modelos MCR com a aplicação das restrições de seletividade e não negatividade foram construídos. O melhor modelo foi obtido com 3 PCs, explicando 99,7% da variância dos dados e falta de ajuste de 6,7%. Comparando os resultados dos modelos antes e após a aplicação das restrições, pode ser observado um aumento na falta de ajuste de apenas 1,7%,

ou seja, aplicando as duas restrições a falta de ajuste aumentou de 5,0% para 6,7%. Isso indica que a solução obtida pelo modelo MCR pode ser única e conseqüentemente os espectros resolvidos podem ser atribuídos aos compostos furânicos.

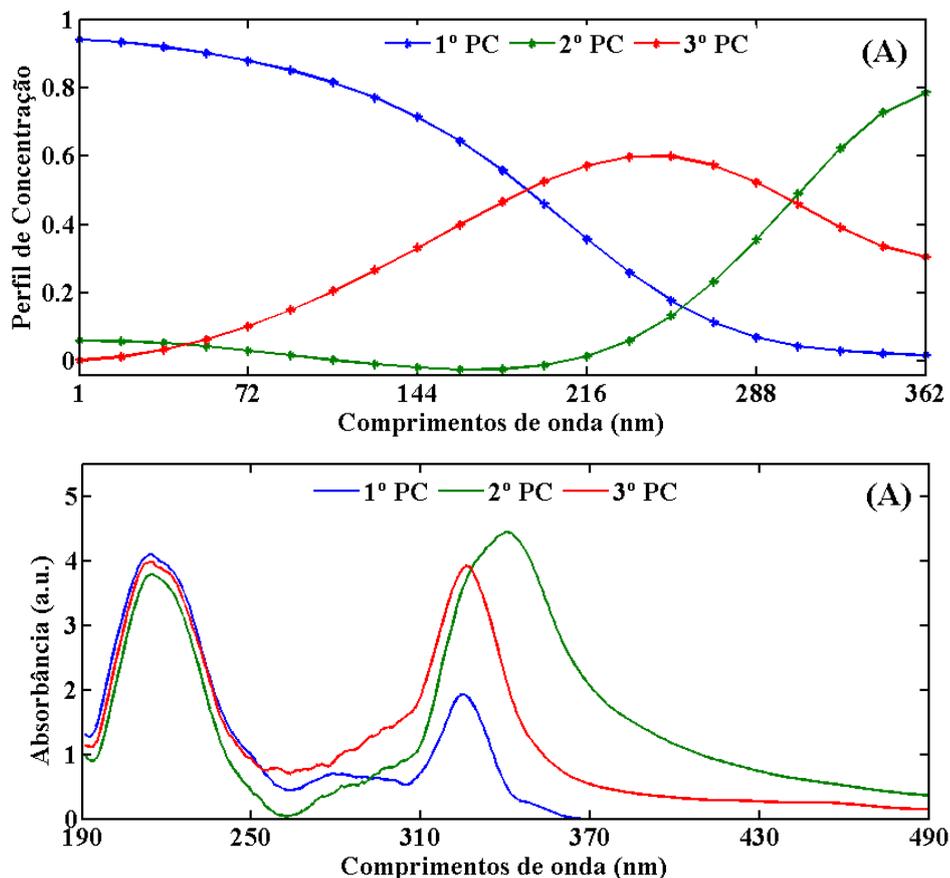


Figura 108. Perfis de concentração para modelo MCR com restrições de não negatividade e seletividade (A); Espectros puros (B).

Na Figura 109 podem ser visualizados os gráficos de correlação entre os espectros resolvidos pelo modelo MCR e os espectros dos padrões dos compostos furânicos. A correlação entre o espectro resolvido para o 2º PC e o espectro do padrão do MF foi de 0,9956, enquanto que a correlação entre o espectro resolvido pelo modelo MCR para o 3º PC e o espectro do padrão do 2-furaldeído foi de 0,9715.

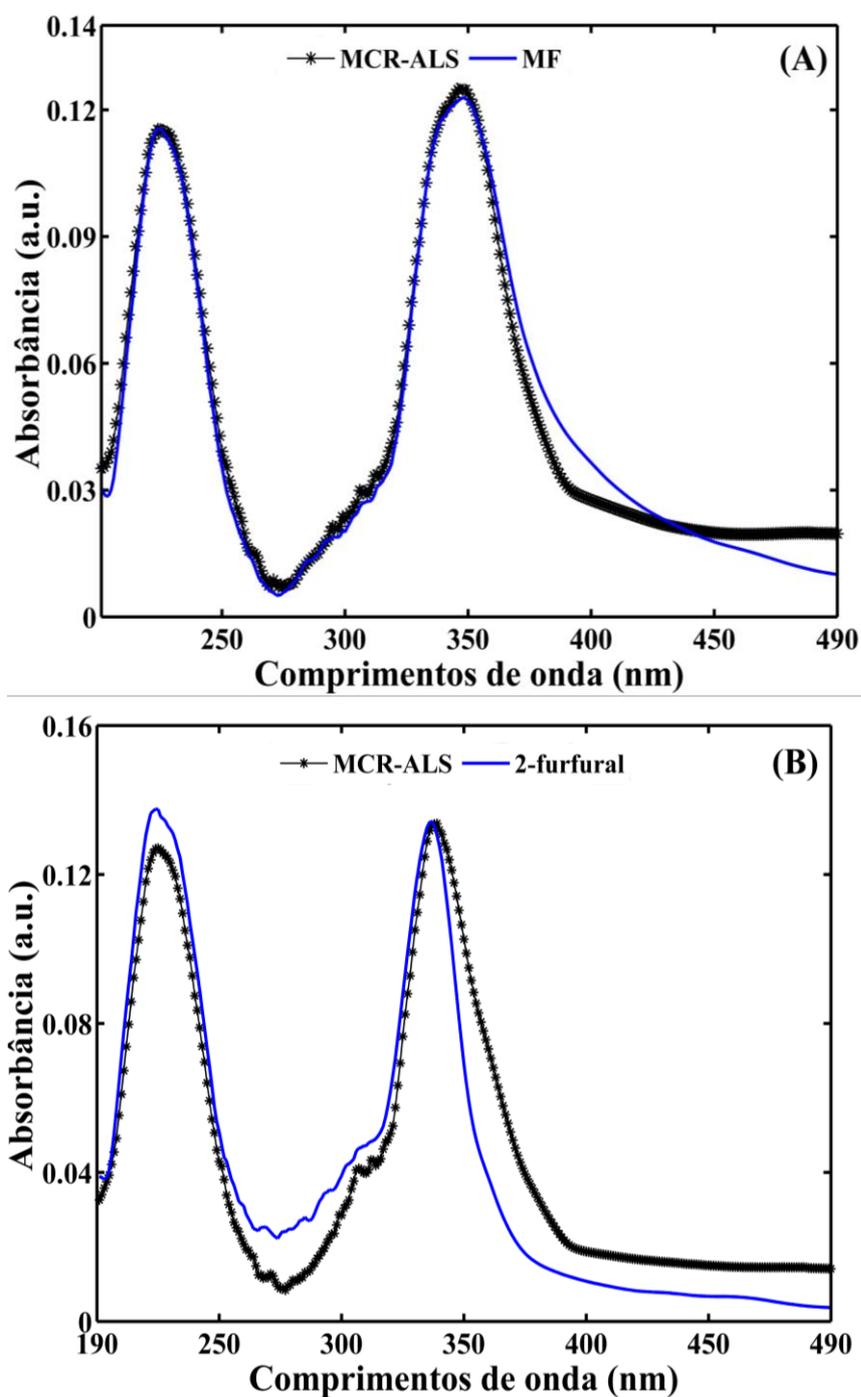


Figura 109. Gráficos de correlação entre os espectros resolvidos pelo modelo MCR-ALS e os espectros dos padrões de MF (A); e 2-furaldeído (B).

6.5.2.2. Espectros obtidos usando Óleo Isolante não Degradado como Branco

Em decorrência da diversidade de compostos presentes nas amostras de OMI, foram obtidos modelos MCR para o conjunto de espectros UV-Vis usando o óleo isolante não degradado como branco. Nesse modelo é possível observar somente os compostos formados durante a oxidação do sistema isolante. O melhor modelo MCR foi obtido com 3 PCs, com falta de ajuste de 3,6% e variância explicada de 99,8%. Na Figura 110 são apresentados os gráficos dos perfis de concentração e os espectros resolvidos pelo modelo MCR-ALS. No gráfico dos perfis de concentração para este modelo, Figura 110A, é possível observar que o perfil para os 3 PCs aumenta durante o processo de oxidação do sistema isolante, indicando que durante esse processo ocorre a formação de compostos. Pode ser observado ainda que o 2º PC aumenta de forma considerável a partir do tempo de 290 h de degradação.

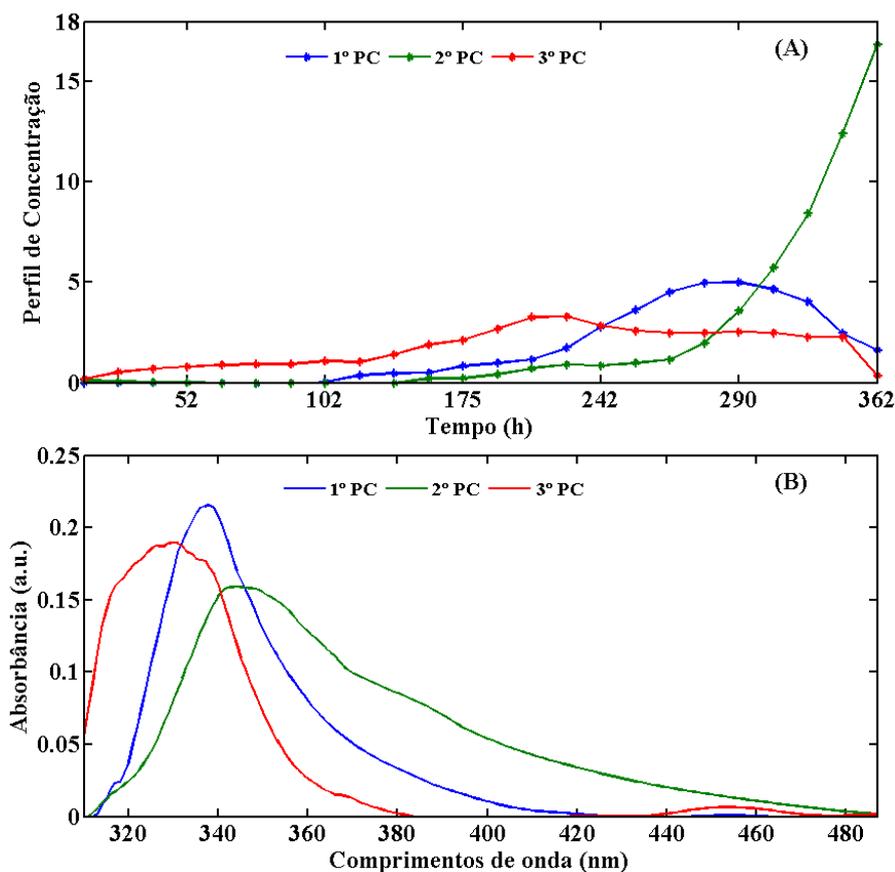


Figura 110. Perfis de concentração para modelo MCR-ALS com restrições de não negatividade (A); Espectros puros obtidos pelo modelo (B).

6.5.3. *Micrografias do Papel tipo Kraft Degradado*

6.5.3.1. Amostras Degradadas Aceleradamente

Para caracterizar as amostras de papel tipo Kraft submetidas ao processo de degradação acelerada foram obtidas imagens por MEV de 10 amostras degradadas. Na Figura 111 podem ser observadas as micrografias com aproximação de 350x, e na Figura 112 com aproximação de 5000x. Nestas imagens pode ser verificado que o papel menos degradado, 24 h, apresenta fibras de celulose emaranhadas em uma rede sem deformação, enquanto que as amostras com maior tempo de degradação apresentam uma superfície mais lisa, com menor nitidez das fibras [194,195].

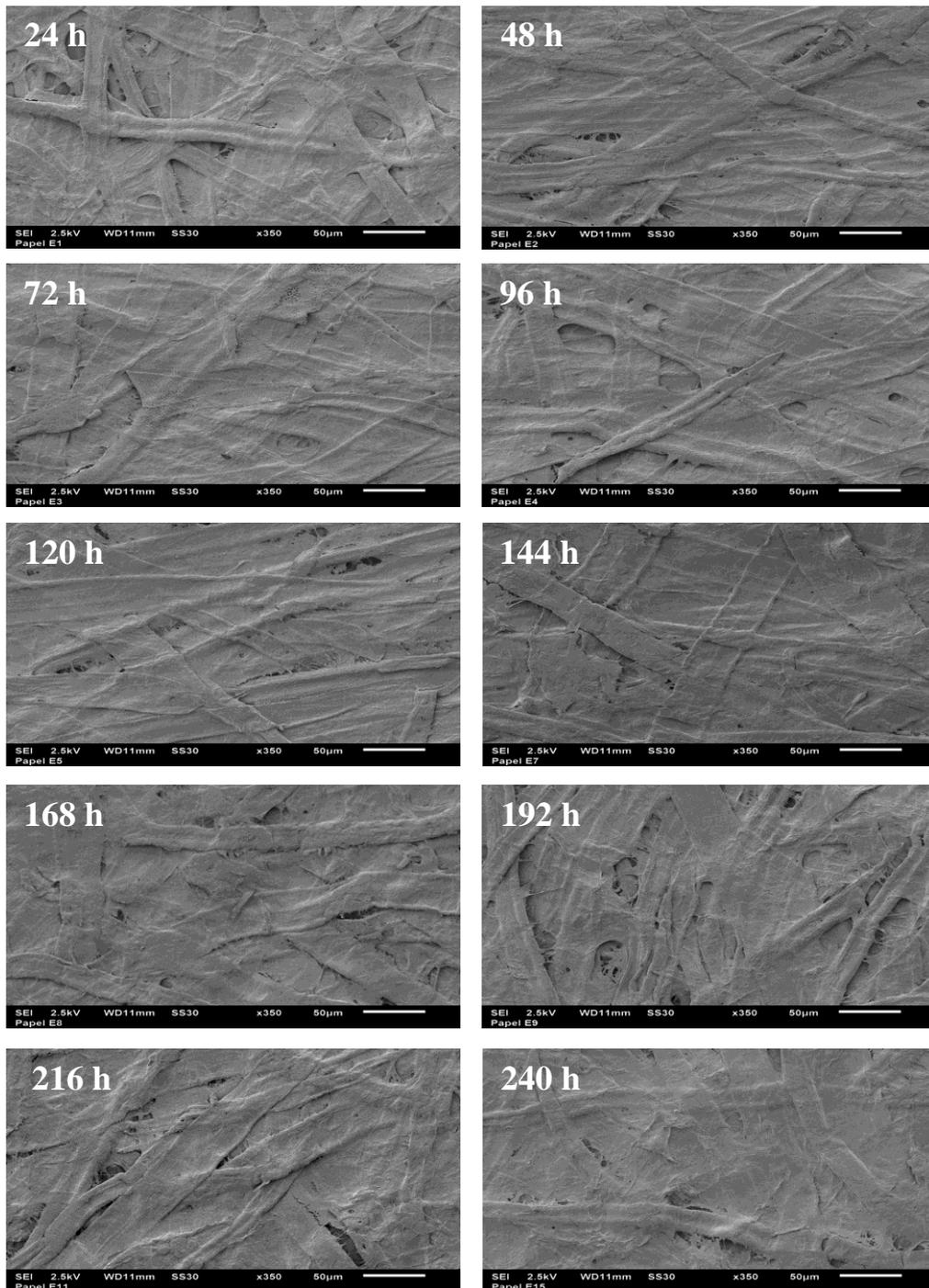


Figura 111. Micrografias das 10 amostras de papel tipo Kraft degradadas aceleradamente entre 24 e 240 h, com aproximação de 350x.

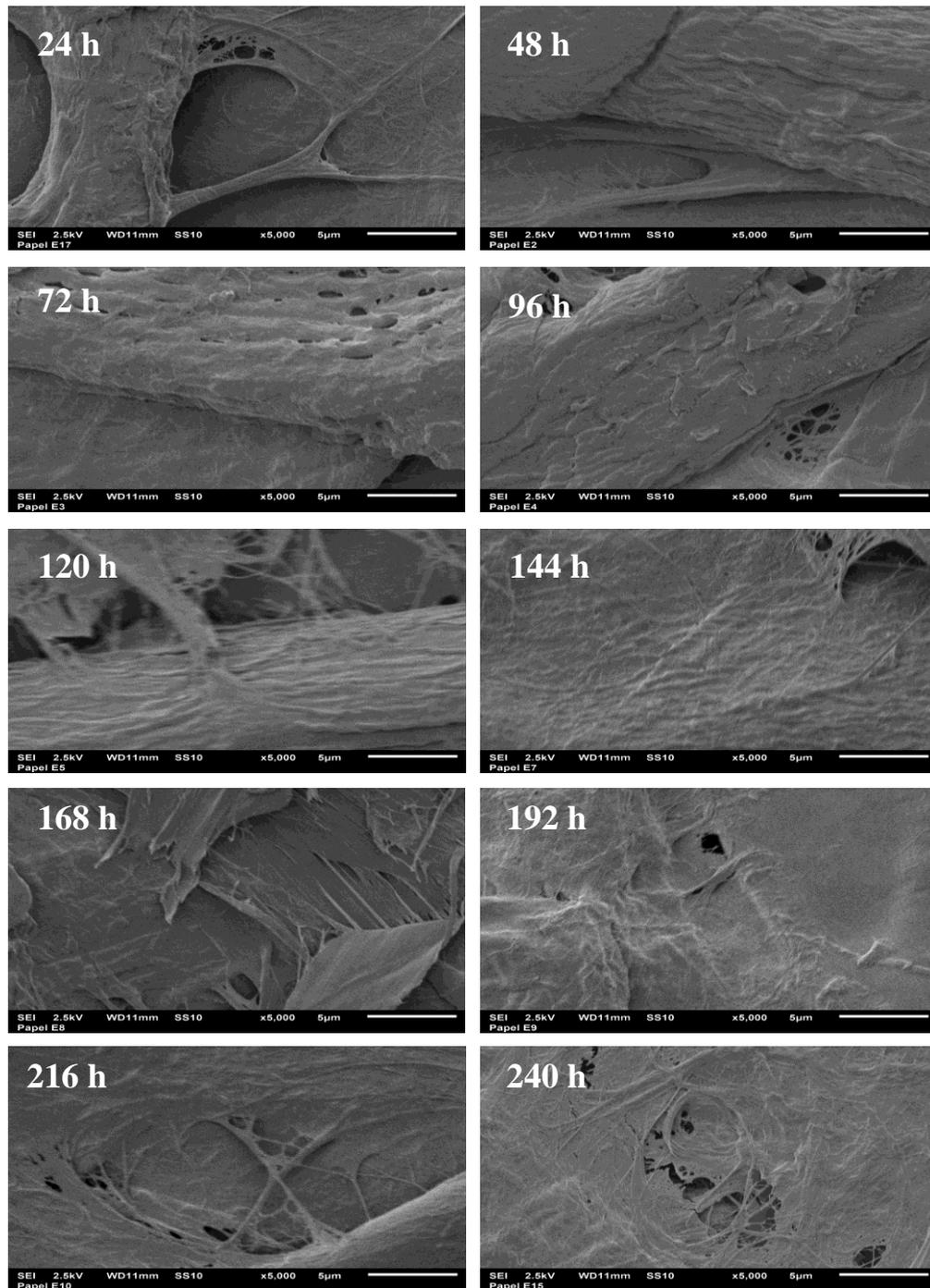


Figura 112. Micrografias das 10 amostras de papel tipo Kraft degradadas aceleradamente entre 24 e 240 h, com aproximação de 5000x.

As micrografias com aproximação de 5000x, Figura 112, permitem visualizar o aumento na rugosidade do papel com o aumento do tempo de degradação. Além disso, pode ser identificado um aumento considerável nas deformações e nas fraturas das fibras de celulose com o aumento do tempo de degradação.

6.5.3.2. Amostras de Papel tipo Kraft Fornecidas pela CELG D

Foram obtidas junto à CELG D algumas amostras reais, ou seja, amostras de papel tipo Kraft retiradas de transformadores. O Grau de Polimerização (GP) é um parâmetro que avalia o número médio de moléculas de glicose presente na estrutura da celulose e é normalmente avaliado pelo LMI CELG D nas amostras de papel. Quanto maior o GP, menos degradada se encontra a amostra. Em função disso, imagens de MEV para uma amostra não degradada, GP =1301, e de uma amostra um pouco mais degradada, GP = 954, foram obtidas. As micrografias com aproximação de 350x para essas duas amostras são apresentadas na Figura 113. De forma similar aos resultados obtidos para as amostras de papel degradadas aceleradamente, seção 6.5.3.1, pode ser visualizado que a amostra com maior valor de GP apresenta uma superfície com maior saliência das fibras, enquanto que a amostra com menor valor de GP, e conseqüentemente mais degradada, apresenta uma superfície mais lisa.

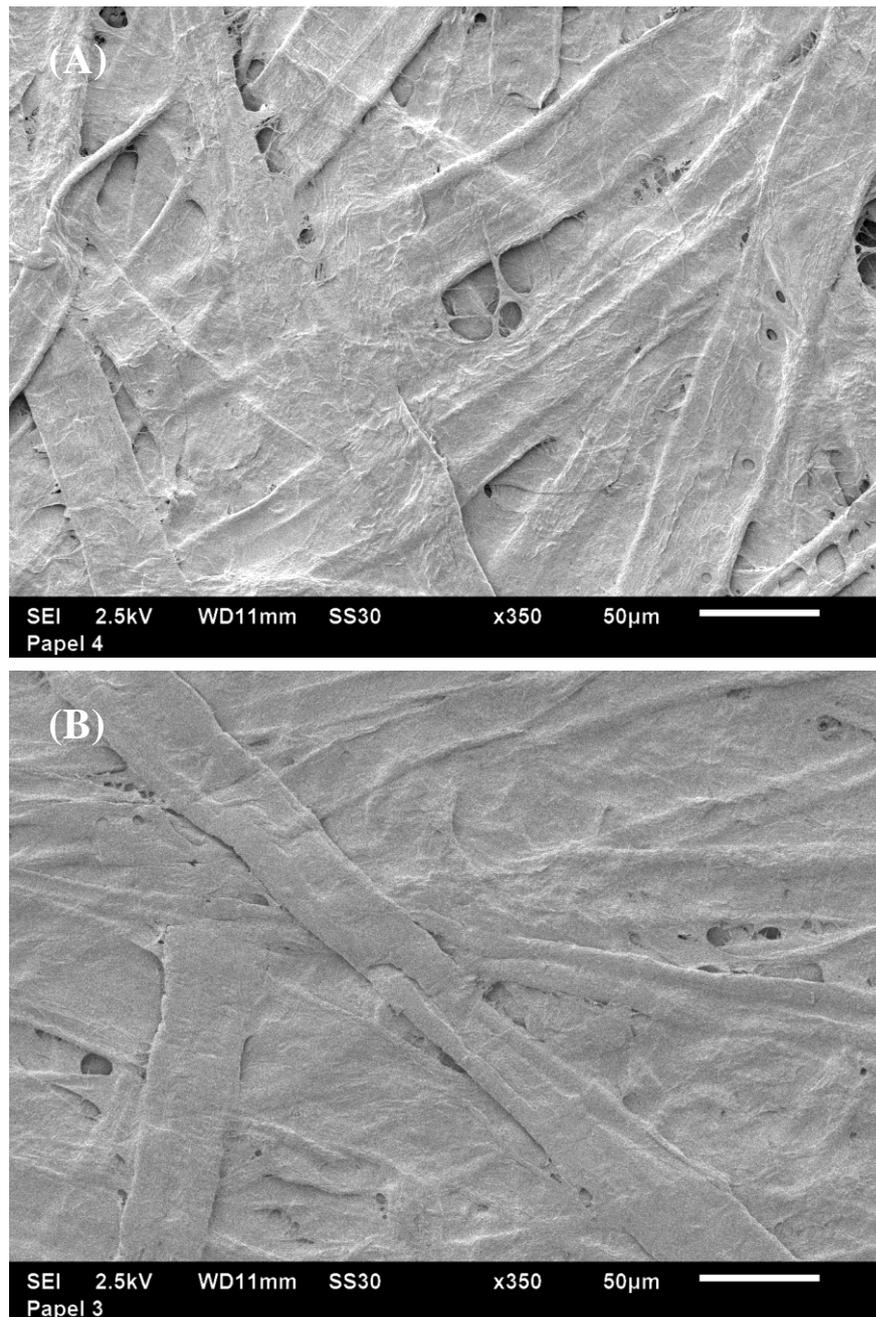


Figura 113. Micrografias com aproximação de 350x para amostras de papel Kraft com GP=1301 (A); GP=954 (B).

Já na Figura 114 são apresentadas as micrografias com aproximação de 5000x para as mesmas amostras da Figura 113. É possível observar nestas imagens maiores fraturas nas fibras de celulose do papel para a amostra mais degradada (Figura 114B) e com menor GP.

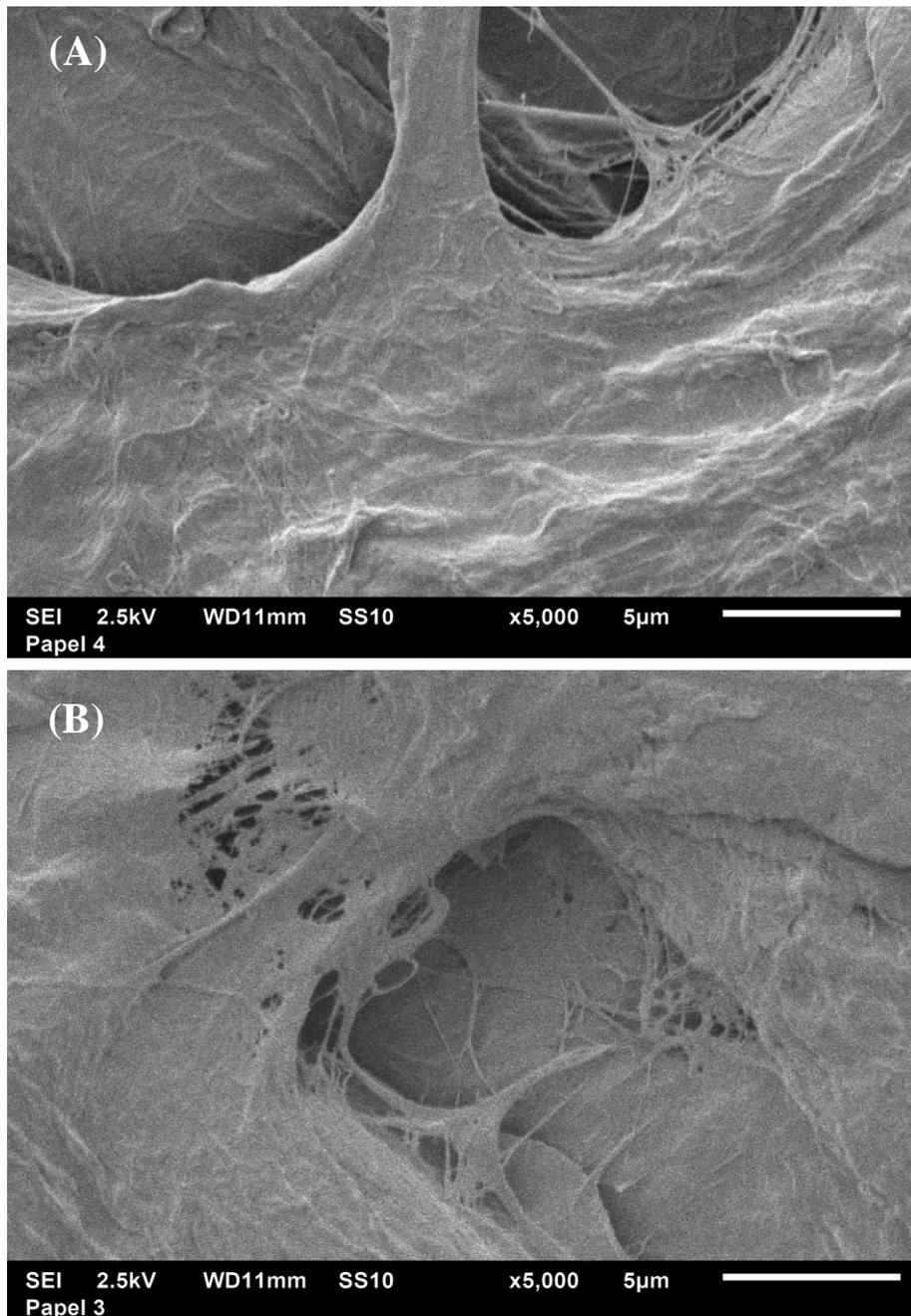


Figura 114. Micrografias com aproximação de 5000x para amostras de papel Kraft com GP=1301 (A); GP=954 (B).

6.6. Conclusões

A espectrofotometria UV-Vis permitiu a construção de modelos de calibração para prever o tempo de degradação em amostras de óleo isolante degradadas aceleradamente. Além dos modelos de calibração foi possível avaliar o processo de oxidação do sistema isolante através do MCR-ALS. Esses modelos possibilitaram a identificação de possíveis compostos formados durante a degradação do sistema isolante. Dentre esses compostos podem ser destacados o 2-furaldeído e o MF, com alta correlação entre os espectros resolvidos por MCR-CLS e os espectros dos dois furaldeídos ($r=0,9956$ para correlação com o MF e $r=0,9715$ para correlação com 2-furaldeído).

A espectroscopia na região UV-Vis pode ser implementada em laboratórios de controle de qualidade para avaliar a degradação do sistema isolante em transformadores de potência. Ela é uma técnica analítica de baixo custo, não invasiva, não destrutiva, com curto tempo de aquisição espectral, produzindo espectros sem ruídos e fáceis de manipular.

As micrografias obtidas por MEV permitiram visualizar as mudanças que ocorrem nas fibras de celulose do papel tipo Kraft durante o seu processo de degradação acelerado. Assim, essa técnica poder ser utilizada para avaliar qualitativamente a degradação do papel tipo Kraft.

Capítulo 7: Fusão de Dados

7. FUSÃO DE DADOS

Fusão de dados é um método que surgiu em 1980 e consiste na combinação de informações de diferentes fontes para a construção de um único modelo [196,197]. Historicamente, os métodos de fusão de dados foram desenvolvidos, principalmente, para aplicações militares. No entanto, nos últimos anos, esse método tem sido aplicado em diversas áreas como robótica, medicina, processamento de imagens, engenharia e nos últimos anos em diversas áreas da Química, principalmente na Química Analítica. A aplicação de fusão de dados, ou multi sensores, apresenta muitas vantagens, dentre as quais é possível destacar:

- Maior relação sinal-ruído;
- Maior robustez e confiabilidade;
- Melhor qualidade de resolução;
- Redução da incerteza;
- Aumento da confiança.

A fusão de dados é classificada em 3 níveis: baixo, médio e alto [198].

7.1. *Fusão de Baixo Nível*

A fusão de baixo nível é a estratégia de tratamento de dados mais simples, na qual os dados obtidos pelas diferentes fontes são concatenados diretamente em uma matriz. Os espectros fundidos são chamados de meta-espectros [199]. Antes de concatenar os espectros, é necessário efetuar um pré-processamento espectral adequado para cada técnica analítica.

No presente trabalho foi aplicada a fusão de baixo nível em dados espectroscópicos para prever TI e cor, parâmetros físico-químicos quantificados em OMIs. A Figura 115 ilustra o fluxograma de baixo nível utilizado nesse trabalho para a construção dos modelos PLS e MCR-ALS com os dados espectroscópicos fundidos.

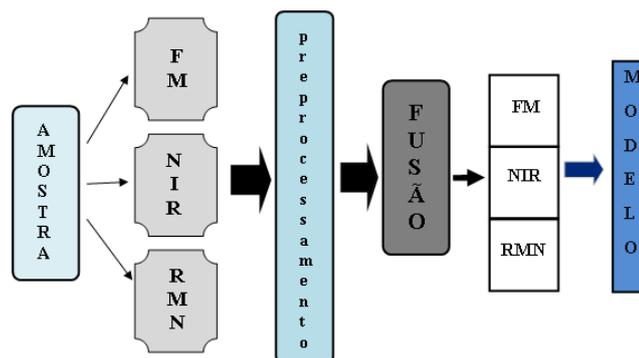


Figura 115. Fluxograma de fusão de dados de baixo nível utilizando dados de Fluorescência Molecular, NIR e RMN de ^1H .

7.2. Fusões de Nível Médio e Alto

A fusão de nível médio consiste em extrair as características de cada conjunto de dados antes de efetuar sua concatenação. A primeira etapa da fusão é a seleção das variáveis [200]. Essa seleção pode ser realizada usando algoritmo genético, *wavelets* ou qualquer outro procedimento de seleção de variáveis. Após essa etapa, as variáveis selecionadas são fundidas de modo a formar um único sinal, gerando um meta-espectro. Já a fusão de alto nível envolve a construção de modelos separados para cada conjunto de dados e, posteriormente, é efetuada a fusão dos modelos de modo a obter um modelo final com melhor resultado do que os modelos obtidos separadamente.

7.3. Resultados e Discussão

7.3.1. Amostras Fornecidas pela CELG D

Fusão de baixo nível foi empregada em espectros de FT-NIR, FM e RMN de ^1H de 100 amostras de OMIs fornecidas pela CELG D. Essas 100 amostras foram retiradas do conjunto de 268 amostras analisadas nos capítulos anteriores. Antes de efetuar a fusão dos dados espectrais, foram realizadas as etapas de pré-processamento descritas nas seções 4.4.1, 4.4.2 e 5.6.1, e posteriormente foram obtidos modelos PLS e MCR-ALS. Na Figura 116 consta os meta-espectros gerados a partir da fusão dos espectros de NIR, FM e RMN de ^1H .

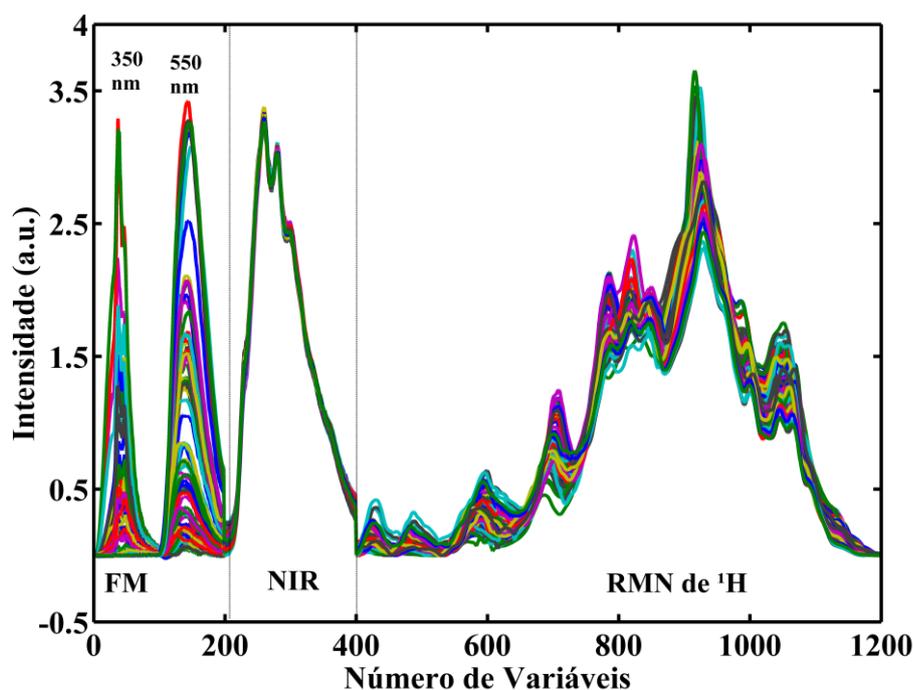


Figura 116. Meta-espectros para 100 amostras de OMIs.

7.3.2. Modelo PLS-VIPs para Dados Fundidos

Modelos PLS foram gerados para a previsão de TI e cor. Em um primeiro momento, foram obtidos modelos PLS1 para previsão desses parâmetros usando os espectros fundidos com todas as variáveis incluídas e, posteriormente, foi feita uma seleção de variáveis usando o método baseado na projeção de importância das variáveis (VIP). Dessa forma, do conjunto de

1200 variáveis foram selecionadas 270. A Figura 117 apresenta os meta-espectros com as variáveis selecionadas por VIPs.

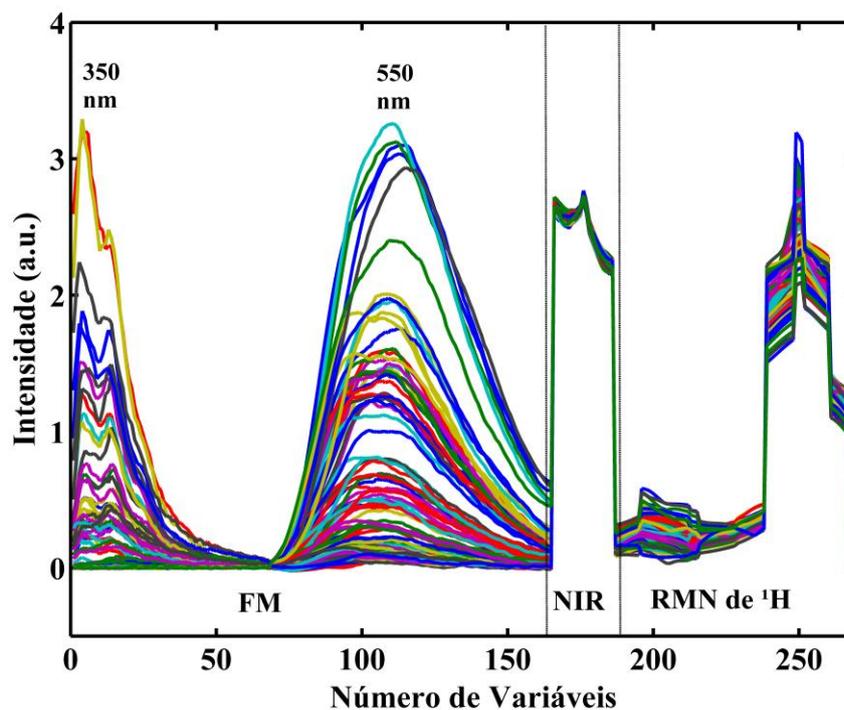


Figura 117. Meta-espectros com as variáveis selecionadas por VIPs.

Após a seleção das variáveis por VIPs foram obtidos modelos PLS1 e PLS2 para previsão da TI e da cor. Para a construção desses modelos foram selecionadas 70 amostras para o conjunto de calibração e 30 para o conjunto de validação. Os modelos foram obtidos com os dados autoescalados, uma vez que se trata de variáveis com pesos diferentes. Embora os modelos PLS1 e PLS2 para as variáveis selecionadas por VIPs não tenham apresentado diferenças significativas, pode ser concluído que o modelo PLS2 foi melhor, uma vez que é possível prever os dois parâmetros com um só modelo. A justificativa para aplicar o modelo PLS2 foi a alta correlação encontrada entre a TI e cor. Essa correlação foi de $r=0,8263$. Assim, o modelo PLS2 obtido explicou 79,38% da variância para os dados de \mathbf{X} e 88,86% da variância de \mathbf{Y} . Os resultados para os três modelos são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Resultados dos modelos PLS para previsão da TI usando os espectros fundidos de FM, NIR e RMN de ^1H após a seleção por VIPs.

	Tensão Interfacial			Cor		
	completo	Fusão de dados		completo	Fusão de dados	
		VIPs PLS1	VIPs PLS2		VIPs PLS1	VIPs PLS2
RMSEC	3,2	2,9	2,9	0,4	0,4	0,3
RMSECV	3,9	3,4	3,3	0,4	0,4	0,4
RMSEP	3,2	2,9	2,9	0,4	0,4	0,3
LV	4	3	3	2	4	3
RE(%) _{cal}	9,5	8,6	7,9	16,0	17,0	14,0
RE(%) _{val}	8,8	7,6	7,5	20,0	22,0	18,0
RER	9,2	10,0	10,0	14,0	13	16,0
SEP	3,2	2,6	2,6	0,4	0,3	0,3
Bias	-1,499	0,9716	-1,016	-0,098	-0,1161	-0,114
RPD _{cal}	2,1	2,6	2,6	2,8	3,0	3,0
RPD _{val}	1,8	2,1	2,1	2,6	2,6	2,9
r _{cal}	0,9245	0,9384	0,9356	0,4	0,9345	0,9560
r _{val}	0,8797	0,8953	0,8956	0,4	0,9304	0,9538

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 20, pode ser observado que o modelo PLS2 foi o que apresentou o menor RMSEP tanto para a TI quanto para a cor. Assim, a fusão de dados aliada à seleção de variáveis por VIPs mostrou ser a melhor metodologia para a construção de modelos de calibração. Na Figura 118 podem ser observados os valores de TI e cor experimentais versus os valores previstos pelo modelo PLS2 obtido após seleção de variáveis por VIPs.

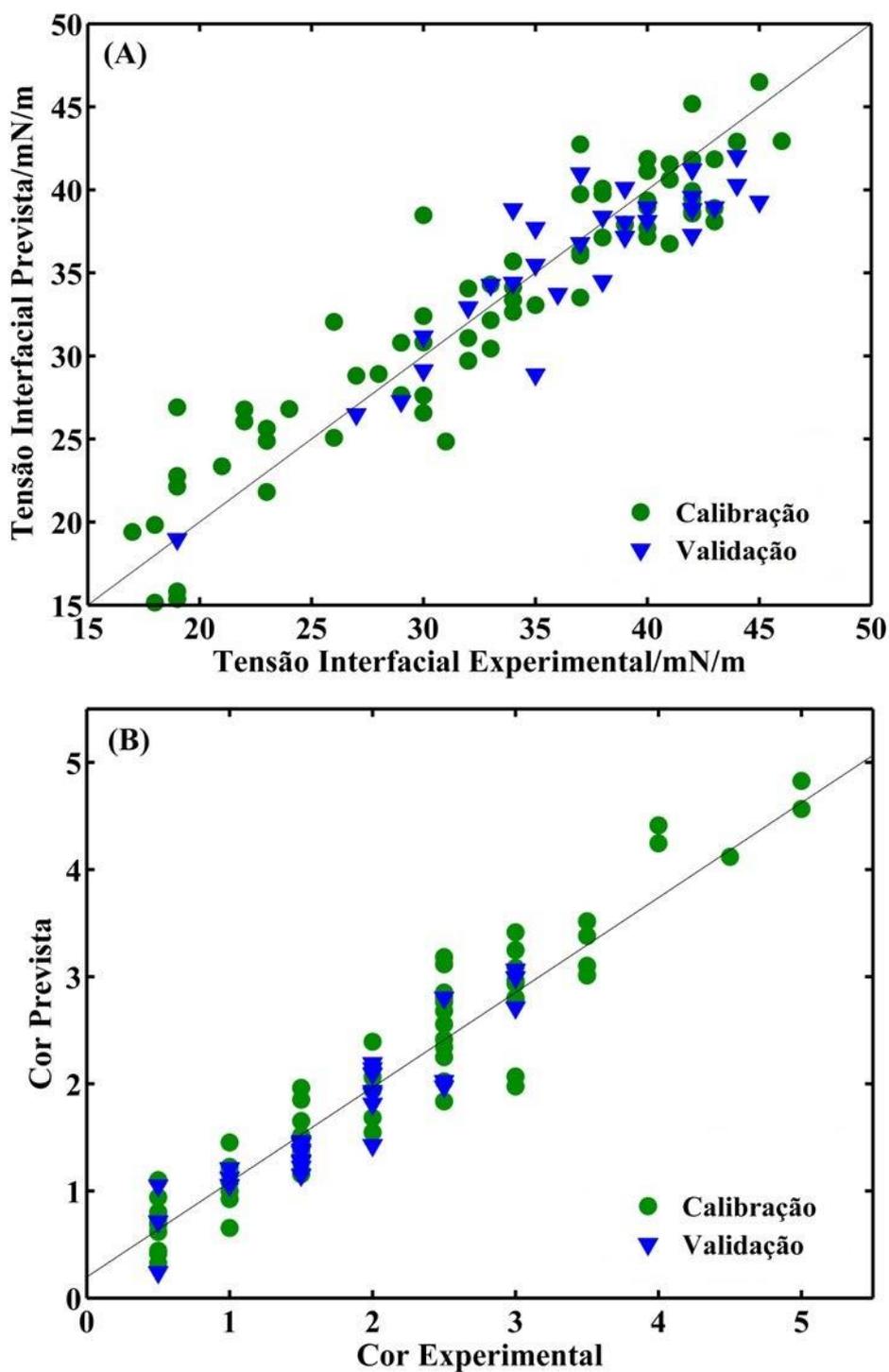


Figura 118. Valores experimentais versus valores previstos pelo modelo PLS após a seleção de variáveis usando VIPs.

7.3.3. Modelo PLSDA-VIPs para Dados Fundidos

Foi obtido um modelo PLS-DA usando seleção de variáveis por VIPs. E dados espectroscópicos fundidos. O vetor \mathbf{y} foi construído considerando como pertencente à classe 1 as amostras com TI acima de 25 mN/m (amostras não degradadas); e à classe 2 as amostras com TI abaixo de 25 mN/m (amostras degradadas). O melhor modelo PLS-DA foi obtido com 6 variáveis latentes, explicando 90,97% da variância dos dados de \mathbf{X} e 70,05% da variância dos dados de \mathbf{Y} . Os parâmetros de qualidade para o modelo PLS-DA podem ser visualizados na Tabela 21, na qual é possível observar que houve 100% de acerto na previsão das amostras da classe 2 (amostras degradadas) e 95% de acerto para a classe 1 (amostras não degradadas).

Tabela 21. Sensibilidade e Especificidade para o modelo PLSDA-VIPs com os dados fundidos.

Modelos PLSDA-VIPs	Classe 1	Classe 2
	(amostras não degradadas)	(amostras degradadas)
Sensibilidade (calibração)	0,96	1,0
Especificidade (calibração)	1,0	0,96
Sensibilidade (previsão)	0,95	1,0
Especificidade (previsão)	1,0	0,95

Na Figura 119 são apresentados os gráficos das amostras previstas pelo modelo PLS-DA para a classe 1 (amostras não degradadas) e classe 2 (amostras degradadas). Nesta figura, é possível observar que 100% das amostras pertencentes à classe 2 (amostras degradadas) foram classificadas corretamente, tanto para o conjunto de calibração quanto para o conjunto de previsão. Para a classe 1 pode ser observado que 96 % das amostras não degradadas foram devidamente classificadas.

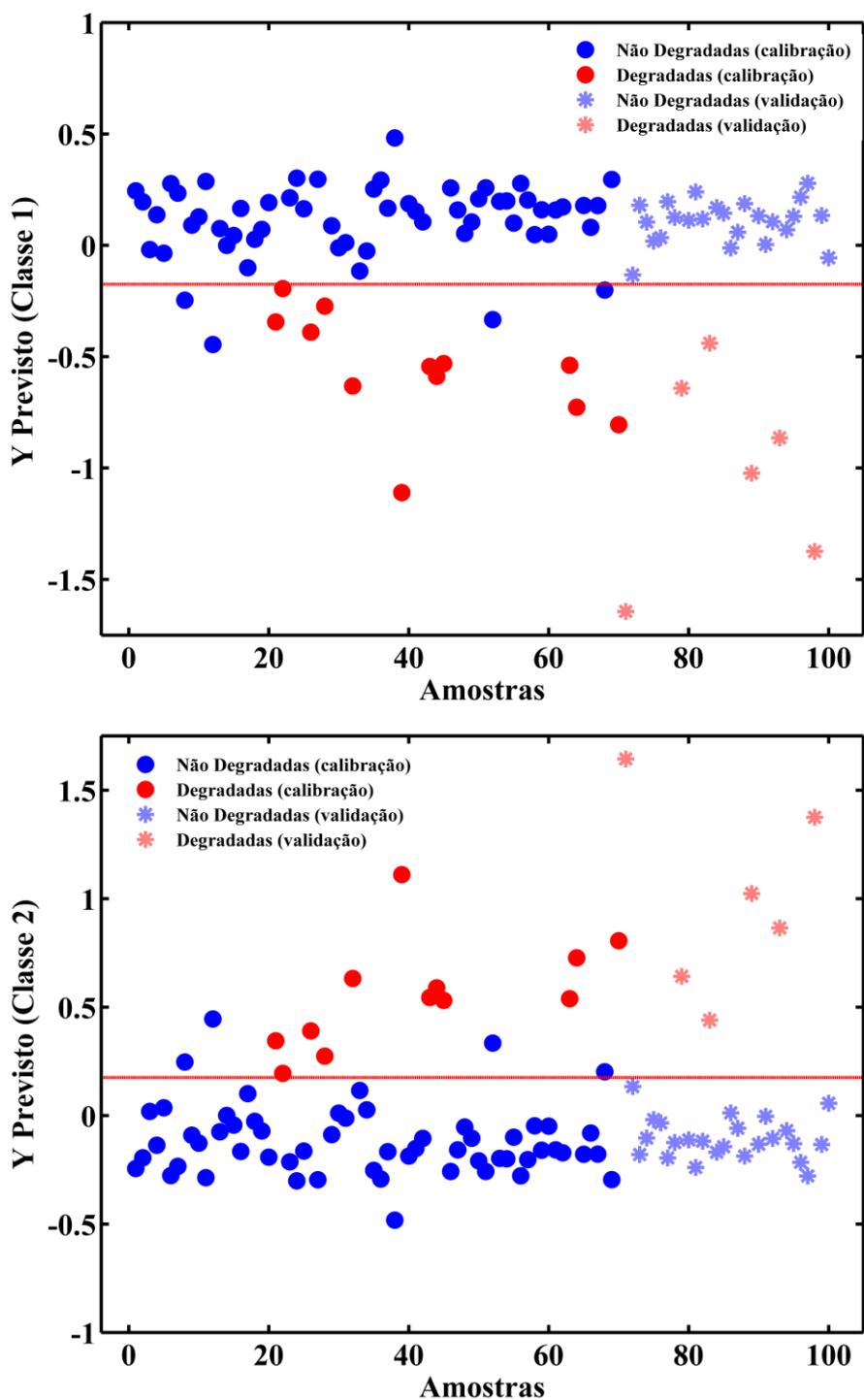


Figura 119. Modelo PLS-DA para as variáveis selecionadas por VIPs para os dados fundidos.

Uma das formas de avaliar os parâmetros obtidos em um modelo PLS-DA, sensibilidade e especificidade, é através da análise da curva ROC. Para o modelo PLS-DA foram obtidos as curva ROC para as classes 1 e 2, apresentadas na Figura 120.

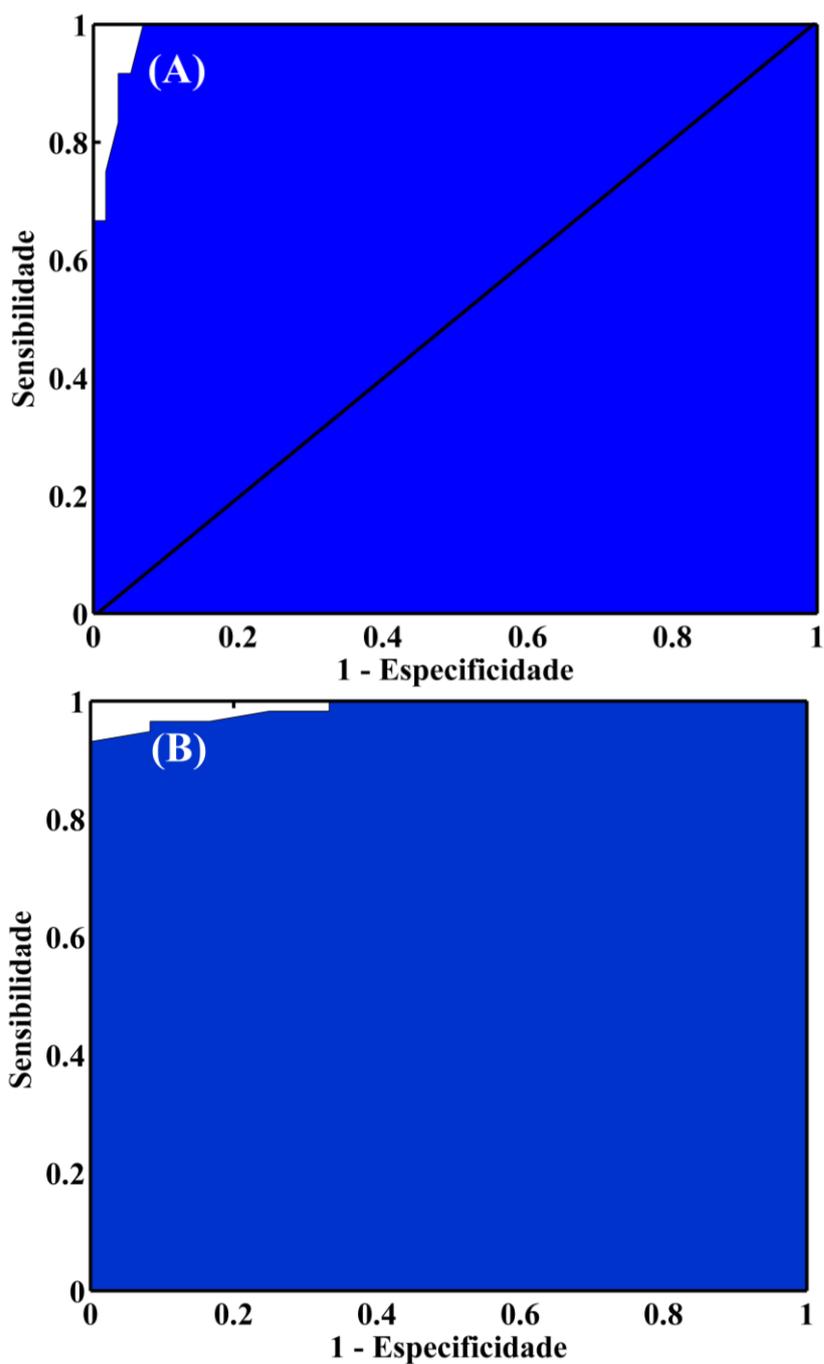


Figura 120. Curvas ROC para a Classe 1 (A); Classe 2 (B).

Nesse gráfico (Figura 120) pode ser visualizado o bom desempenho do modelo PLS-DA para a classificação das amostras nas classes degradadas (classe 2) e não degradadas (classe 1). A curva ROC permite que a capacidade preditiva do modelo seja avaliada de forma que quanto maior a área sob a curva melhor será o modelo. Isso significa que quanto mais próximo de 1, melhor é o desempenho da classificação.

7.3.4. Modelos MCR-ALS para os Dados Fundidos

Para construção do modelo MCR-ALS fundiram-se os espectros de NIR, Fluorescência (350 e 550 nm de excitação) e RMN de ^1H de 100 amostras de OMIs. As amostras foram organizadas em ordem crescente de degradação (ordem decrescente de tensão interfacial). O modelo MCR-ALS foi obtido utilizando as restrições de não negatividade e *closure*, tanto no perfil espectral quanto na matriz de concentração. Foram selecionados 3 PCs. Essa seleção foi feita com base na falta de ajuste dos modelos calculados de 1 a 4 PCs, e os dados constam da Tabela 22.

Tabela 22. Falta de ajuste (LOF_{mcr}) e variância explicada para os modelos MCR-ALS com os espectros fundidos de 1 a 4 PCs com restrições de não negatividade e *closure*.

	1 PC	2 PC	3 PC	4 PC
LOF_{mcr} (%)	14,656	7,642	5,452	4,349
VE (%) [*]	97,852	99,416	99,6813	99,8108

^{*}Variância Explicada

O melhor modelo MCR-ALS, com 3 PCs, apresentou uma falta de ajuste de 5,5%. Os perfis de concentração e os espectrais obtidos para esse modelo são apresentados na Figura 121

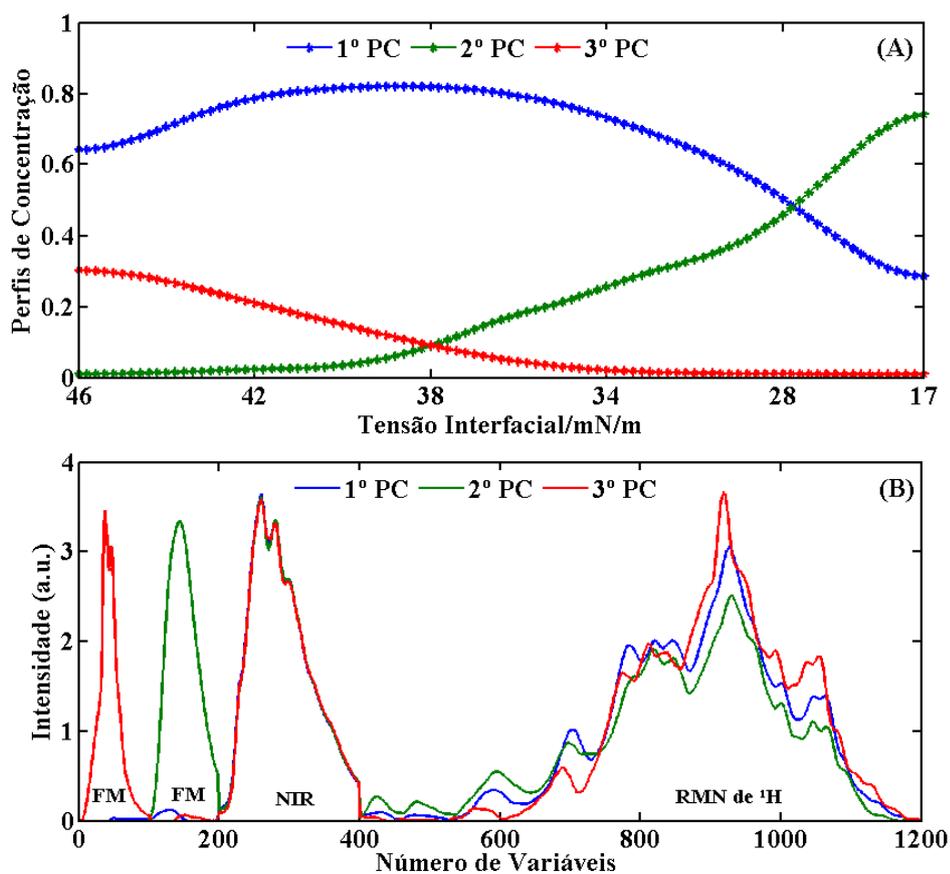


Figura 121. Perfis de concentração para modelo MCR-ALS com restrições de não negatividade e *closure* (A); Espectros resolvidos pelo modelo (B).

No gráfico dos perfis de concentração, Figura 121A, pode ser observado que o primeiro PC (em azul) diminui com o aumento da degradação, ou seja, com a diminuição da TI abaixo de 38 mN/m. O perfil de concentração para esse PC não apresenta emissões de fluorescência, como pode ser visualizado no gráfico dos perfis espectrais, Figura 121B. Já o perfil de concentração para o segundo PC (em verde) aumenta drasticamente com o decréscimo da TI e, conseqüentemente, o aumento da degradação, indicando que os compostos correspondentes a esta concentração são formados durante o processo de oxidação do sistema isolante. O espectro puro para esse PC apresenta emissões no comprimento de onda de excitação de 550 nm, sendo que esse é o comprimento de onda que apresenta emissões em amostras degradadas (seção 5.6.1). O perfil de concentração para o terceiro PC (em vermelho) diminui com o decréscimo do valor da TI (aumento da degradação). O espectro resolvido para esses componentes apresentam emissões de Fluorescência no comprimento de onda de excitação de 350 nm. Esse comprimento de onda de excitação

corresponde às altas emissões em amostras não degradadas. Como discutido na seção 5.6.5, o comprimento de onda de excitação de 350 nm corresponde a emissões de compostos HPA's que fazem parte da composição do OMI.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 121 pode ser concluído que a fusão de dados forneceu um modelo MCR-ALS mais completo, uma vez que o primeiro espectro puro (em azul), obtido pelo modelo não fluoresce, mas absorve na região do infravermelho e apresenta ^1H com deslocamento químico na faixa de 7,5-6,4 ppm.

7.3.5. Amostras Degradadas Aceleradamente

Foram fundidos três conjuntos de dados obtidos a partir das 24 amostras de óleo degradadas aceleradamente: histogramas médios de frequências para os canais R G e B, espectros UV-Vis e espectros de emissão de Fluorescência nos comprimentos de onda de excitação de 350 e 550 nm. Na Figura 122 são apresentados os meta-espectros resultantes.

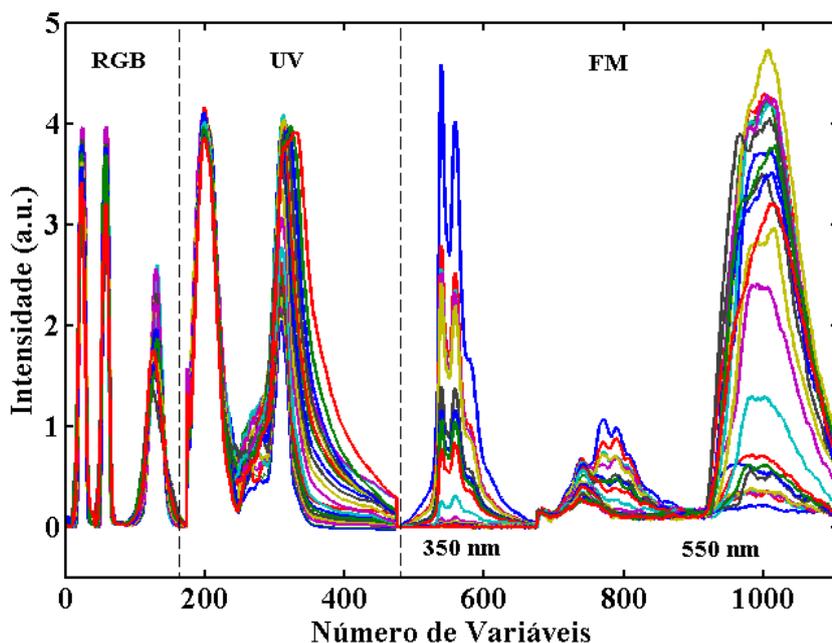


Figura 122. Meta-espectros das imagens digitais (histogramas médios de frequência), espectros de UV-vis e espectros de emissão de Fluorescência nos $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 e 550 nm para as 24 amostras de óleo degradadas aceleradamente.

Foram construídos modelos MCR-ALS para os dados fundidos de imagens digitais (histogramas médios de frequência para os canais R, G e B), espectros de UV-Vis e espectros

de emissão de Fluorescência nos $\lambda_{\text{excitação}}$ de 350 e 550 nm. Para a seleção do número de PCs foram construídos modelos com 2, 3 e 4 PCs, no entanto o modelo com 3 PCs foi o mais adequado, com falta de ajuste de 10,1% e variância explicada de 99,98%. Esse modelo foi obtido somente com restrição de não negatividade na matriz espectral e na matriz de concentração.

Na Figura 123 podem ser observados os perfis de concentração e os perfis espectrais para o modelo fundido com restrição de não negatividade.

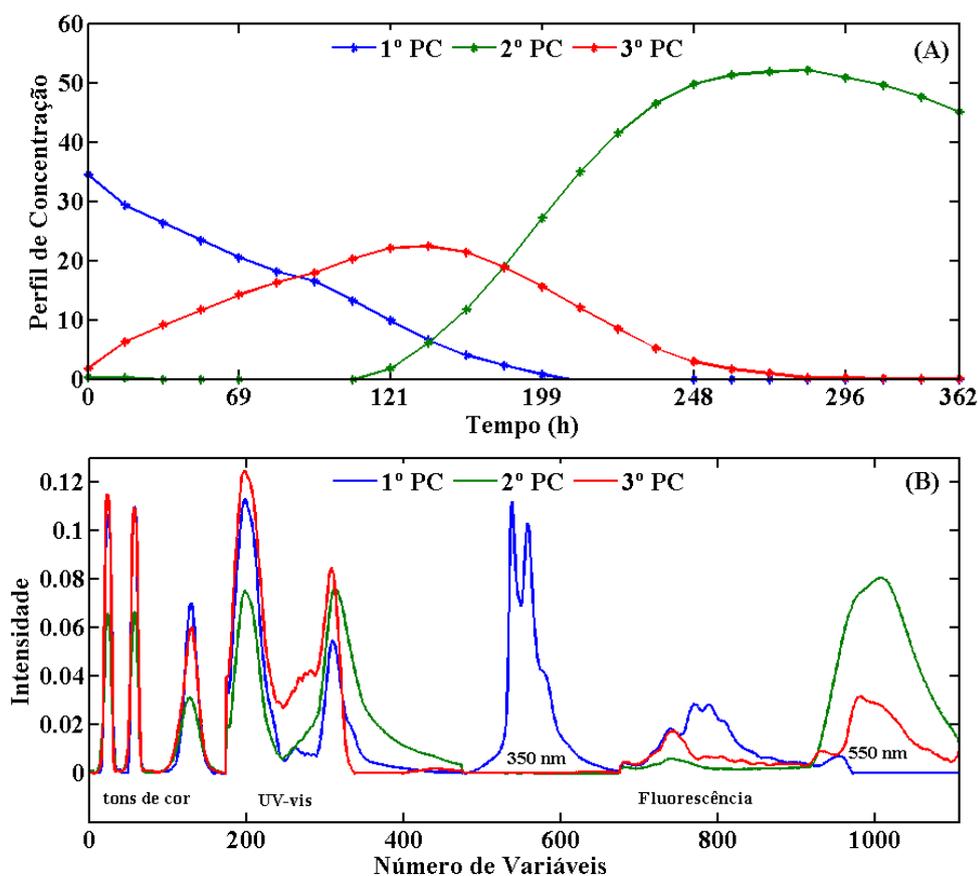


Figura 123. Perfis de concentração para modelo MCR-ALS com restrição de não negatividade (A); Espectros resolvidos pelo modelo (B).

No gráfico das estimativas da concentração e dos espectros puros apresentados na Figura 123 pode ser observado que o perfil de concentração para o primeiro PC diminui com o aumento do tempo de degradação das amostras. Como já mencionado, esse PC refere-se aos compostos aromáticos presentes no OMI. O perfil de concentração para o segundo PC aumenta com o aumento do tempo de degradação, indicando que ocorre a formação de compostos fluorescentes durante o processo oxidativo. Já o perfil de concentração para o

terceiro PC aumenta e aproximadamente no tempo de 150 h inicia o declínio. Isso pode ser explicado pelo fato de alguns compostos serem formados e posteriormente degradados em decorrência da temperatura de oxidação ser um pouco elevada (140 °C).

Após a obtenção desse modelo inicial, foi obtido um segundo modelo MCR-ALS para os dados fundidos aplicando as restrições de não negatividade e *closure*. A falta de ajuste desse modelo foi de 10,8% (aumento de 0,9% em relação ao modelo sem aplicação de *closure*) e variância explicada de 98,83%. Como o aumento na falta de ajuste do modelo foi menor que 1% após a aplicação de *closure*, o modelo restrito torna-se o mais adequado. A estimativa dos perfis de concentração e dos espectros puros para o modelo com restrições de não negatividade e *closure* podem ser visualizados na Figura 124. A interpretação dos perfis de concentração e dos espectros puros é a mesma discutida para o modelo sem restrição de *closure*. Isso porque não houve mudanças nos perfis de concentração e nos perfis espectrais.

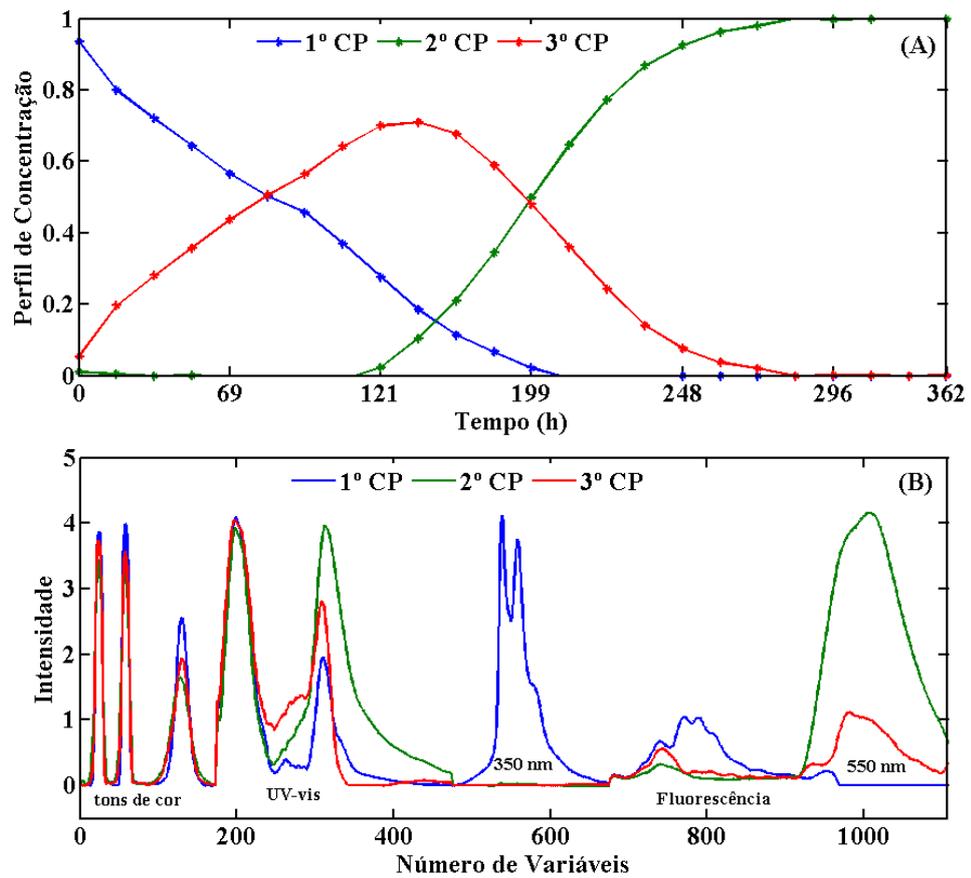


Figura 124. Estimativa dos Perfis de concentração para modelo MCR-ALS com restrições de não negatividade e *closure* (A); Estimativa dos espectros resolvidos pelo modelo (B).

7.4. Conclusões

A Fusão de Dados espectroscópicos permitiu a obtenção dos melhores modelos de calibração tanto para a previsão da TI quanto para a previsão do parâmetro cor nas amostras de OMI fornecidas pela CELG D. Modelos de resolução de curvas usando MCR-ALS para o dados fundidos apresentaram resultados satisfatórios, e também permitiram identificar espectros puros de possíveis compostos degradados e formados durante o processo de oxidação do sistema isolante.

Dessa forma, a fusão de dados, aliada aos métodos de calibração multivariada e resolução de curvas apresentou-se como uma excelente ferramenta para o tratamento de dados espectroscópicos.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Avaliar o processo de degradação do sistema isolante de transformadores de transmissão é de grande importância para as empresas de energia elétrica. Esse monitoramento evita que o transformador chegue ao fim de sua vida útil de forma inesperada, evitando possíveis gastos com a compra de energia e a troca do transformador. Os métodos físico-químicos e as técnicas analíticas empregadas nesse processo de avaliação apresentam as desvantagens de serem destrutivas, invasivas, utilizar reagentes químicos, serem de alto custo (técnicas cromatográficas) e alguns métodos físico químicos fornecem erros relativamente altos, como a medida da TI. Em contrapartida, as técnicas espectroscópicas e a análise de imagens RGB apresentam as vantagens de serem de baixo custo, rápidas, não destrutivas e não invasivas, além da possibilidade de algumas delas serem implementadas no monitoramento *on-line*, como as espectroscopia por UV, NIR, Fluorescência e Análise de Imagens. Os resultados apresentados mostraram ser possível prever dois parâmetros físico químicos usando todas as técnicas analíticas propostas individualmente (Imagens RGB, NIR, RMN de ^1H e FM) e conjuntamente, com a utilização de Fusão de Dados. Essa metodologia aliada à calibração multivariada forneceu o melhor modelo de previsão tanto para a TI, quanto para o parâmetro cor. No entanto, a Fluorescência Molecular foi a técnica analítica individual que forneceu o melhor modelo de calibração.

Além dos modelos de calibração multivariada, a FM permitiu observar uma drástica mudança nas superfícies de Fluorescência de amostras degradadas e não degradadas, tornando estas superfícies discriminantes. Os modelos de resolução de curvas usando MCR-ALS e PARAFAC permitiram avaliar o processo de degradação do sistema isolante em amostras reais (degradadas naturalmente) e amostras degradadas aceleradamente. Os perfis de concentração obtidos pelos modelos de resolução de curvas apresentam resultados similares tanto para as amostras reais quanto para as amostras degradadas aceleradamente. Além disso, o modelo MCR-ALS para os dados fundidos (FM, NIR e RMN de ^1H) permitiu identificar 3 possíveis compostos envolvidos no processo de degradação do sistema isolante. Dentre os três possíveis compostos, apenas dois deles são fluorescentes. Assim, a RMN e o NIR apresentaram-se como técnicas que se complementam, tornando a fusão de dados um método eficiente. Os espectros dos padrões de dois compostos furânicos apresentaram alta correlação com os espectros resolvidos pelos modelos MCR-ALS para os dados de Fluorescência e UV-

Vis. Ao aplicar as restrições de seletividade nos modelos de resolução de curvas, foi possível inferir que um dos compostos formados é o 5-metil-2-furaldeído. Este foi o composto furânico com maior intensidade de Fluorescência. A Análise de imagens RGB permitiu construir modelos de calibração em quatro formatos diferentes e em vários espaços de cor, além da aplicação de filtros lineares passa-baixo. Os modelos exploratórios usando PCA em histogramas de imagens permitiram discriminar amostras degradadas de amostras não degradadas em alguns canais de cores. Em outros canais, foi possível observar o perfil das amostras de acordo com seu estado de degradação.

Dessa forma, todas as técnicas analíticas propostas, individualmente ou conjuntamente, apresentam resultados relevantes, abrindo perspectivas para um possível monitoramento *on-line* de OMIs.

9. PERSPECTIVAS FUTURAS

Inferir que o composto majoritário presente no óleo isolante seja o MF, e não o 2-furaldeído, é contradizer o que vários artigos descrevem, uma vez que o 2-furaldeído de fato é o composto quantificado em maior concentração em amostras de óleo degradadas. Isso porque o 2-furaldeído é o composto furânico mais polar quantificado em amostras de OMI, enquanto que o MF é miscível no óleo, sendo desta forma mais apolar. Assim, o método padrão para quantificação destes aromáticos (Análise por Cromatográfica Líquida) envolve uma etapa inicial de extração utilizando solvente polar e a quantificação é feita no extrato obtido. Se o composto é mais apolar, logo a sua concentração no extrato será menor. Além disso, o mecanismo de formação do 2-furaldeído a partir de carboidratos é muito conhecido e estabelecido, enquanto que o mecanismo de formação do MF é pouco discutido na literatura, sendo que ambos são formados a partir de unidades monoméricas das hemiceluloses presentes no papel (xilose e ramnose). Investigar o processo de formação destes compostos aromáticos em amostras de óleo e até mesmo quantificá-los parece ser uma boa perspectiva para a continuação deste trabalho, uma vez que o MF apresenta alta intensidade de Fluorescência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- [1] Allan, D. J. "Power transformers-the second century". *Power Engineering Journal*, 1991, 5, 5.
- [2] Halacsy, A. A.; Von Fuchs, G. H. "Transformer invented 75 years ago." *Electrical Engineering*, 1961, 80, 404.
- [3] Asztalos, P. "Centenary of the transformer." *Electrical Engineering and Computer Science*, 1986, 30, 3.
- [4] Prevost, T. A.; Oommen, T. V. "Cellulose insulation in oil-filled power transformers: Part I-History and development." *Electrical Insulation Magazine*, 2006, 22, 28.
- [5] Jeszenszky, S. "History of transformers." *Power Engineering Review*, 1996, 16, 9.
- [6] Chairul, I. S.; Ghani, S. A.; Khiar, M. S. A.; Thayoob, Y. H. M.; Ghazali, Y. Z. Y. "Kraft paper insulation's life assessment and effects of oxygen and moisture to paper insulation's deterioration rate." *IEEE International Conference on Power and Energy*, 2012, 1, 728.
- [7] Tang, C.; Liao, R.; Yang, L.; Huang, F. "Research on the dielectric properties and breakdown voltage of transformer oil-paper insulation after accelerating thermal ageing." *High Voltage Engineering and Application*, 2010, 1, 389.
- [8] Emsley, A. M.; Xiao, X.; Heywood, R. J.; Ali, M. "Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 2: Formation of furan products in insulating oil". *IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology*, 2000, 147, 110.
- [9] Disponível em: <<http://www.bhartielectricals.com/products.htm>> Acesso em 30 de janeiro de 2014.
- [10] Disponível em: <<http://www.unitronics-electric.com>> Acesso em 30 de janeiro de 2014.
- [11] Winders, J. "Power transformers: principles and applications." New York: CRC Press, 2002.

- [12] Disponível em: <<http://sigmatransformadores.com.br>> Acesso em 03 de fevereiro de 2014.
- [13] Del Vecchio, R. M.; Poulin, B.; Feghali, P. T.; Shah, D. M.; Ahuja, R. “Transformer design principles: with applications to core-form power transformers.” New York: CRC press, **2010**.
- [14] Höhle, I.; Kachler, A. J.; “Aging of Cellulose at Transformer Service Temperatures. Part 2. Influence of Moisture and Temperature on Degree of Polymerization and Formation of Furanic Compounds in Free-Breathing Systems.” *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **2005**, 21, 20.
- [15] Bouaicha, A.; Fofana, I.; Farzaneh, M. “Effect of Oxygen on Oil Decay Products Formation.” *IEEE Electrical Insulation Conference*, **2009**, 1, 133.
- [16] Disponível em: < www.copper.org/applications/.html> Acesso em 10 de fevereiro de 2014.
- [17] Disponível em: <www.seamarconi.com/modules.php?name=News&file=article&sid=375> Acesso em 10 de fevereiro de 2014.
- [18] Hasan, R.; “Transformer Life Assessment - Electrical Paper Insulation Degradation Study of Aged Power Transformer Using Furanic Compound Analysis Technique.” *International Conference on Energy and Environment*, **2006**, 1, 1.
- [19] Darveniza, M.; Hill, D. J. K.; Le, T. T.; Saha, T. K.; Williams, B. “Chemical Degradation of Cellulosic Insulation Paper for Power Transformers.” *Properties and Applications of Dielectric Materials*, **1994**, 1, 7212.
- [20] Emsley, A. M.; Xiao, X.; Heywood, R. J.; Ali, M. “Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 3: Effects of oxygen and water on ageing in oil.” *IEE Proceedings - Science Measurement and Technology*, **2000**, 147, 115.
- [21] Homagk, C.; Mossner, K. ; Leibfried, T. “Investigation on Degradation of Power Transformer Solid Insulation Material.” *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, **2008**, 1, 75.

- [22] Taghikhani, M. A. "Power Transformer Insulation Lifetime Estimation Methods." *International Journal of Energy Engineering*, **2011**, 1, 9.
- [23] Brown, R. D.; Jurasek, L. *Hydrolysis of Cellulose: Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis-1979*, Washington: American Chemical Society.
- [24] Santos, F. A.; Queiróz, J. H.; Colodette, J. L.; Fernandes, S. A.; Guimarães, V. M.; Rezende, S. T. "Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol." *Química Nova*, **2012**, 35, 1004.
- [25] Rowell, M. R. "Wood Chemistry and Wood Composites." New York: CRC Press, 2005.
- [26] Menon, V.; Rao, M.; "Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept." *Progress in Energy and Combustion Science*, **2012**, 38, 522.
- [27] Morais, S. A. L.; Nascimento, E. A.; Melo, D. C. "Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – Estudo dos Constituintes Macromoleculares e Extrativos Voláteis." *Revista Árvore*, **2005**, 29, 461.
- [28] Piló-Veloso, D., Nascimento, E. A., & Morais, S. A. L. "Isolamento e Análise Estrutural de Ligninas." *Química Nova*, **1993** 16, 435.
- [29] Lelekakis, N.; Martin, D.; Wijaya, J. "Ageing Rate of Paper Insulation used in Power Transformers Part 1: Oil/paper System with Low Oxygen Concentration." *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **2012**, 19, 1999.
- [30] Ese, M. H. G.; Liland, K. B.; Lundgaard, L. E. "Oxidation of Paper Insulation in Transformers." *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **2010**, 17, 939.
- [31] Emsley, A. M.; Stevens, G. C. "Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers". *IEE Proceeding Science, Measurement and Technology*, **1994**, 141, 324.
- [32] Zhang, C. H.; MacAlpine, J. M. K. "Furfural Concentration in Transformer Oil as an Indicator of Paper Ageing, Part 1: A Review." *Power Systems Conference and Exposition*, **2006**, 1, 1088.

- [33] Miyagi, K.; Oe, E.; Yamagata, N. "Evaluation of Aging for Thermally Upgraded Paper in Mineral Oil." *Journal of International Council on Electrical Engineering*, **2011**, *1*, 181.
- [34] Martins, M. A. G. "Envelhecimento térmico do papel isolante de transformadores. Investigação experimental. Modelos de degradação." *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, **2010**, *22*, 77.
- [35] Oommen, T. V.; Prevost, T. A. "Cellulose Insulation in Oil-Filled Power Transformers: Part II – Maintaining Insulation Integrity and Life." *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **2006**, *22*, 5.
- [36] Shen, D.; Xiao, R.; Gu, G.; Luo, K. "The pyrolytic behavior of cellulose in lignocellulosic biomass: a review." *Royal Society of Chemistry*, **2011**, *1*, 1641.
- [37] Jacobsen, S. E.; Wyman, C. E. "Cellulose and Hemicellulose Hydrolysis Models for Application to Current and Novel Pretreatment Processes." *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **2000**, *84*, 81.
- [38] Takagaki, A.; Nishimura, S.; Ebitani, K. "Catalytic Transformations of Biomass-Derived Materials into Value-Added Chemicals." *Catalysis Surveys from Asia*, **2012**, *16*, 164.
- [39] Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. "Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels." *Green Chemistry*, **2014**, *16*, 516.
- [40] Ohara, M.; Takagaki, A.; Nishimura, S.; Ebitani, K.; "Syntheses of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan by selective dehydration of glucose using solid acid and base catalysts." *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 383, 149.
- [41] Binder, J. B.; Blank, J. J.; Cefali, A. V.; Raines, R. T. "Synthesis of Furfural from Xylose and Xylan." *Chemistry & Sustainability*, **2010**, *3*, 1268.
- [42] Huang, Y.; Yang, Z.; Dai, J.; Guo, Q.; Fu, Y. "Production of high quality fuels from lignocellulose-derived chemicals: a convenient C–C bond formation of furfural, 5-methylfurfural and aromatic aldehyde." *Royal Society of Chemistry*, **2012**, *2*, 11211.

- [43] James, O. O.; Maity, S.; Usman, L. A.; Ajanaku, K. O.; Ajani, O. O.; Siyanbola, T. O.; Sahu, S.; Chaubey, R.; “Towards the conversion of carbohydrate biomass feedstocks to biofuels via hydroxymethylfurfural.” *Energy & Environmental Science*, **2010**, *3*, 1833.
- [44] Tong, X.; Ma, Y.; Li, Y. “Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes.” *Applied Catalysis A: General*, 2010, 385, 1.
- [45] Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. “Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals.” *Angewandte Chemie International*, 2007, *46*, 7164.
- [46] Antal Jr, M. J.; Leesomboon, T.; Mok, W. S.; Richards, G. N. “Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose.” *Carbohydrate Research*, **1991**, *217*, 71.
- [47] Danon, B.; Marcotullio, G. Jong, W. “Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis.” *Green Chemistry*, **2014**, *16*, 39.
- [48] Resasco, D. E.; Sitthisa, S.; Faria, J.; Prasomsri, T.; Ruiz, M. P. Furfurals as chemical platform for biofuels production. “Heterogeneous Catalysis in Biomass to Chemicals and Fuels”, Kerala: Research Signpost, 2011.
- [49] Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. “Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals.” *Chemical Society Reviews*, **2012**, *41*, 8075.
- [50] Qi, X.; Watanabe, M.; Aida, T. M.; Smith, R. L. “Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating.” *Green Chemistry*, **2008**, *10*, 799.
- [51] Rouse, T. O. “Mineral insulating oil in transformers”. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **1998**, *14*, 6.
- [52] Sierota, A., Rungis, J. “Electrical insulating oils. I. Characterization and pre-treatment of new transformer oils.” *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **1995**, *11*, 8.
- [53] Franch, V. S. “Avaliação da Compatibilidade de Óleos Vegetais Isolantes com Materiais Internos do Transformador.” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

- [54] Kaplan, I. R.; Rasco, J.; Lu, S. T. "Chemical characterization of transformer mineral-insulating oils." *Environmental Forensics*, **2010**, *11*, 117.
- [55] Laurentino, A. C. "Regeneração de óleo mineral isolante usando como adsorvente o composto quitosana/fosfato de cálcio amorfo carbonatado", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- [56] Kohtoh, M.; Kaneko, S.; Okabe, S.; Amimoto, T. "Aging effect on electrical characteristics of insulating oil in field transformer." *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **2009** *16*, 1698.
- [57] Mentlík, V.; Polansky, R.; Prosr, P. "Influence of temperature aging on oxidation stability and activation energy of insulating liquids." *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, **2008**, *1*, 52.
- [58] Wang, M.; Vandermaar, A. J.; Srivastava, K. D. "Review of condition assessment of power transformers in service." *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **2002**, *18*, 12.
- [59] Wilson, A. C. M. "Oxidation stability of insulating oil" *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*, **1965**, *112*, 617.
- [60] ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR, 10710: "Determinação do teor de água ASTM", Brasil, 1988.
- [61] ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR, 10859: "Determinação da rigidez dielétrica ASTM", Brasil, 1989.
- [62] ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 12133: "Determinação do fator de perdas dielétricas ASTM", Brasil, 1991.
- [63] ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 14248: "Determinação do índice de neutralização - Método do indicador ASTM", Brasil, 1998.
- [64] ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 6234: "Determinação da tensão interfacial de óleo água, ASTM", Brasil, 2005.

- [65] Kim, H. C.; Burgess, D. J. "Prediction of interfacial tension between oil mixtures and water". *Journal of Colloid and Interface Science*, **2001**, 241, 509.
- [66] ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 14483: "Produtos de Petróleo-Determinação da Cor-Método Calorimétrico, ASTM", Brasil, 2005.
- [67] Escandar, G. M.; Olivieri, A. C.; Faber, N. K. M.; Goicoechea, H. C.; Muñoz de la Peña, A.; Poppi, R. J. "Second-and third-order multivariate calibration: data, algorithms and applications." *Trends in Analytical Chemistry*, **2007**, 26, 752.
- [68] Tsai, F.; Philpot, W. "Derivative analysis of hyperspectral data." *Remote Sensing of Environment*, **1998**, 66, 41.
- [69] Xu, L.; Zhou, Y. P.; Tang, L. J.; Wu, H. L.; Jiang, J. H.; Shen, G. L.; Yu, R. Q. "Ensemble preprocessing of near-infrared (NIR) spectra for multivariate calibration." *Analytica Chimica Acta*, **2008**, 616, 138.
- [70] Rinnan, Å.; Berg, F. V. D.; Engelsen, S. B. "Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra." *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2009**, 28, 1201.
- [71] Helland, I. S.; Næs, T.; Isaksson, T. "Related versions of the multiplicative scatter correction method for preprocessing spectroscopic data." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **1995**, 29, 2331.
- [72] Geladi P.; MacDougall D.; Martens H. "Linerization and Scatter-Correction for Near-Infrared Reflectance Spectra of Meat". *Applied Spectroscopy*, **1985**, 39, 491.
- [73] Savitzky, A.; Golay, M. J. E. "Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures." *Analytical Chemistry*, **1964**, 36, 1627.
- [74] Barnes, R. J.; Dhanoa, M. S.; Lister, S. J. "Standard Normal Variate Transformation and De-trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra". *Applied Spectroscopy*, **1989**, 43, 772.
- [75] Muehlethaler, C.; Massonnet, G.; Esseiva, P. "The application of chemometrics on Infrared and Raman spectra as a tool for the forensic analysis of paints". *Forensic Science International*, **2011**, 209, 173.

- [76] Park, R. S.; Agnew, R. E.; Kilpatrick, D. J. "The effect of freezing and thawing on grass silage quality predictions based on near infrared reflectance spectroscopy". *Animal Feed Science and Technology*, **2002**, *102*, 151.
- [77] Savorani, F.; Tomasi, G.; Engelsen, S. B. "icoshift: A versatile tool for the rapid alignment of 1D NMR spectra". *Journal of Magnetic Resonance*, **2010**, *202*,190.
- [78] Tomasi, G.; Savorani, F.; Engelsen, S. B." icoshift: An effective tool for the alignment of chromatographic data". *Journal of Chromatography A*, **2011**, *1218*, 7832.
- [79] Schneider, K.; Farge, M; "Wavelets: Mathematical Theory." Encyclopedia of Mathematical Physics, **2006**, *1*, 426.
- [80] Misiti, M.; Misiti, Y.; Oppenheim, G.; Poggi, J.; "Wavelets and their Applications." London: ISTE Ltd, 2007.
- [81] Zareh, M. K.; Berg, F. V. D. " Determination of an acceptable level of spectral data compression by Discrete Wavelet Transforms." *Analytica Chimica Acta*, **2010**, *668*, 137.
- [82] Shao, X.; Leung, A. K.; Chau, A. "Wavelet: A New Trend in Chemistry." *Accounts of Chemical Research*, **2003**, *36*, 276.
- [83] Otto, M. "Chemometrics". Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- [84] Bereton, R. G. "Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant." Chichester: John Wiley, 2003.
- [85] Jolliffe, I. T. "Principal Components Analysis". NewYork: Springer-Verlag, 2002.
- [86] Rencher, A. C. "Methods of Multivariate Analysis." NewYork: John Wiley & Sons, 2002.
- [87] Jonsson, P. "Multivariate Processing and Modelling of Hyphenated Metabolite Data." Tese de Doutorado, Universidade Umeå, Suécia, 2005.

- [88] Valderrama, P.; Braga, J. W. B.; Poppi, R. J. "Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada." *Química Nova*, **2009**, 32, 1278.
- [89] Wold, S.; Sjostrom, M.; Eriksson, L. "PLS-regression: a basic tool of chemometrics". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **2001**, 58, 109.
- [90] Geladi, P., & Kowalski, B. R. "Partial least-squares regression: a tutorial" *Analytica Chimica Acta*, **1986**, 185, 1.
- [91] Rosipal, R.; Krämer, N. "Overview and recent advances in partial least squares". *Subspace, Latent Structure and Feature Selection*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [92] Abdi, H. "Partial least squares regression (PLS-regression)." *Encyclopedia for research methods for the social sciences*, **2003**, 792.
- [93] Chin, W. W. "The partial least squares approach to structural equation modeling." *Modern Methods for Business Research*, **1998**, 295, 295.
- [94] Haenlein, M.; Kaplan, A. M. "A beginner's guide to partial least squares analysis." *Understanding Statistics*, **2004**, 3, 283.
- [95] Barker, M.; Rayens, W.; "Partial least square for discrimination." *Journal of Chemometrics*, **2003**, 17, 166.
- [96] Westerhuis, J. A.; Hoefsloo, H. C. J.; Smit, S.; Vis, D. J.; Smilde, A. K.; Velzen, E. J. J.; Duijnhoven, J. P. M.; Dorsten, F. A. "Assessment of PLS-DA cross validation." *Metabolomics*, **2008**, 4, 81
- [97] Pérez-Enciso, M.; Tenenhaus, M. "Prediction of clinical outcome with microarray data: a partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) approach." *Human Genetics*, **2003**, 112, 581.
- [98] Palermo, G.; Piraino, P.; Zucht, H. "Performance of PLS regression coefficients in selecting variables for each response of a multivariate PLS for omics-type data." *Advances and Applications in Bioinformatics and Chemistry*, **2009**, 2, 57.

- [99] Guyon, I.; Elisseeff, A. “An introduction to variable and feature selection.” *The Journal of Machine Learning Research*, **2003**, *3*, 1157.
- [100] Chong, I. G.; Jun, C. H. (2005). Performance of some variable selection methods when multicollinearity is present. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **2005**, *78*, 103.
- [101] Andersen, C. M.; Bro, R. “Variable selection in regression—a tutorial.” *Journal of Chemometrics*, **2010**, *24*, 728.
- [102] Brereton, R. G. “Introduction to multivariate calibration in analytical.” *Analyst*, **2000**, *125*, 2125.
- [103] Smilde, A. K.; Kiers, H. A. “Multiway covariates regression models.” *Journal of Chemometrics*, **1999**, *13*, 31.
- [104] Bro, R. “Multiway calibration. Multilinear PLS.” *Journal of Chemometrics*, **1996**, *10*, 47.
- [105] Smilde, A. K. “Comments on multilinear PLS.” *Journal of Chemometrics*, **1997**, *11*, 367.
- [106] Gurden, S. P.; Westerhuis, J. A.; Bro, R.; Smilde, A. K. “A comparison of multiway regression and scaling methods.” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **2001**, *59*, 121.
- [107] ASTM, Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis, E1655-05, 2012.
- [108] Botelho, B. G.; Mendes, B. A.; Sena, M. M. “Development and Analytical Validation of Robust Near-Infrared Multivariate Calibration Models for the Quality Inspection Control of Mozzarella Cheese.” *Food Analytical Methods*, **2013**, *6*, 881.
- [109] Chang, C. W.; Laird, D. A.; Mausbach, M. J.; Hurburgh, C. R. “Near-infrared reflectance spectroscopy–principal components regression analyses of soil properties.” *Soil Science Society of America Journal*, **2001**, *65*, 480.

- [110] Parreira, T. F.; Ferreira, M.; Sales, H. J.; de Almeida, W. B. “Quantitative determination of epoxidized soybean oil using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration.” *Applied spectroscopy*, **2002**, *56*, 1607.
- [111] Tauler, R. “Multivariate curve resolution applied to second order data.” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **1995**, *30*, 133.
- [112] Ruckebusch, C; Blanchet, L. “Multivariate curve resolution: A review of advanced and tailored applications and challenges.” *Analytica Chimica Acta*, **2013**, *765*, 28.
- [113] Tauler R, Smilde A, Kowalski B. “Selectivity, local rank, three-way data analysis and ambiguity in multivariate curve resolution.” *Journal of Chemometrics* **1995**, *9*, 31.
- [114] Juan, A.; Tauler, R. “Multivariate curve resolution (MCR) from 2000: progress in concepts and applications.” *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **2006**, *36*, 163.
- [115] Tauler, R.; Walczak, B.; Brown, S. D. *Comprehensive chemometrics: chemical and biochemical data analysis-2009*. Elsevier.
- [116] Vosough, M.; Mason, C.; Tauler, R.; Jalali-Heravi, M.; Maeder, M. “On rotational ambiguity in model-free analyses of multivariate data.” *Journal of Chemometrics*, **2006**, *20*, 302.
- [117] Jaumot, J.; Gargallo, R.; Juan, A.; Tauler, R. “A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB.” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **2005**, *76*, 101.
- [118] Tauler, R. “Calculation of maximum and minimum band boundaries of feasible solutions for species profiles obtained by multivariate curve resolution.” *Journal of Chemometrics*, **2001**, *15*, 627.
- [119] Juan, A.; Maeder, M.; Hancewicz, T.; Tauler, R. “Use of local rank-based spatial information for resolution of spectroscopic images.” *Journal of Chemometrics*, **2008**, *22*, 291.
- [120] Leitão, J. M. M. “Técnicas Quimiométricas de Calibração Acopladas a Metodologias de Análise Espectrofotométrica de Formulações Farmacêuticas.” Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa, 2005.

- [121] Sena, M. M.; Trevisan, M. G.; Poppi, R. J. "PARAFAC: uma ferramenta quimiométrica para tratamento de dados Multidimensionais. Aplicações na determinação direta de fármacos em plasma Humano por espectrofluorimetria." *Quim. Nova*, **2005**, 28, 910.
- [122] Acar, E.; Yener, B. "Unsupervised multiway data analysis: A literature survey." *Knowledge and Data Engineering*, **2009**, 21, 6.
- [123] Harshman, R. A.; Lundy, M. E. "PARAFAC: Parallel factor analysis." *Computational Statistics & Data Analysis*, **1994**, 18, 39.
- [124] Smilde, A. K.; Bro, R.; Geladi, P. "Multi-way Analysis with Applications in the Chemical Sciences." Chichester : John Wiley & Sons, 2004.
- [125] Kroonenberg, P. M. "Applied multiway data analysis." New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.
- [126] Tomasi, G.; Bro, R. "A comparison of algorithms for fitting the PARAFAC model." *Computational Statistics & Data Analysis*, **2006** 50, 1700.
- [127] Bro, R. "PARAFAC. Tutorial and applications." *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, **1997**, 38, 149.
- [128] Verma, P.; Roy, M.; Tiwari, R. K.; Chandra, S. "Generation of furanic compounds in transformer oil under accelerated thermal and electrical stress." *IEEE Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing*, **2005**, 1, 112.
- [129] Gonzalez, R. C.; Woods, R. E. "Digital Image Processing". New Jersey: Prentice Hall, 1992.
- [130] Golz, M.; Kuh, A.; Obradovic, D.; Tanaka, T. "Signal processing techniques for knowledge extraction and information fusion." New York: Springer, 2008.
- [131] Nixon, M.; Aguado, A. S. "Feature extraction & image processing." London: Academic Press, 2008.
- [132] Geladi, P.; Grahn, H. "Multivariate image analysis." Chichester: Wiley, 1996.

- [133] Ribeiro, F. A. L. “Análise de imagens gray-scale utilizando métodos quimiométricos”. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- [134] Sangwine, S. J.; Horne, R. E. (1998). “The colour image processing handbook.” Reading: Chapman & Hali, 1998.
- [135] Bratkova, M.; Boulos, S.; Shirley, P. “oRGB: a practical opponent color space for computer graphics.” *IEEE Computer Graphics and Applications*, 2009, 29, 42.
- [136] Boynton, R. M. “Color vision”. *Annual review of psychology*, 1988, 39, 69.
- [137] Russ, J. C. *The image processing handbook*. New York : CRC Press, 2010.
- [138] Hastings, G. D.; Rubin, A. “ Colour spaces - a review of historic and modern colour models”. *The South African Optometrist*, **2012**, 71, 133.
- [139] Schwarz, M. W.; Cowan, W. B.; Beatty, J. C. “An experimental comparison of RGB, YIQ, LAB, HSV, and opponent color models.” *ACM Transactions on Graphics* **1987**, 6, 123.
- [140] Masters, B. R. *The Image Processing Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- [141] Sharma, G.; Bala, R. “Digital color imaging handbook”. Boca Raton: CRC press, 2003.
- [142] Leon, K.; Mery, D.; Pedreschi, F.; Leon, J. “Color measurement in L*a*b* units from RGB digital images.” *Food Research International*, **2006**, 39, 1084.
- [143] Hill, B.; Roger, T.; Vorhagen, F. W. “Comparative analysis of the quantization of color spaces on the basis of the CIELAB color-difference formula.” *ACM Transactions on Graphics*, **1997**, 16, 109.
- [144] Rossel, R. A. V.; Minasny, B.; Roudier, P.; McBratney, A. B. “Colour space models for soil science.” *Geoderma*, **2006**, 133, 320.
- [145] Disponível em: <<http://pages.videotron.com/graxx/CIE2.html>> Acesso dia 15 de fevereiro de 2014.

- [146] Miano, J. “Compressed image file formats: JPEG, PNG, GIF, XBM, BMP.” Boston: Addison-Wesley Professional, 1999.
- [147] Reed, T. R. “Digital Image Sequence Processing, Compression, and Analysis”. New York: CRC Press LLC, 2005.
- [148] Graham, R. N. J.; Perriss, R. W.; Scarsbrook, A. F. “DICOM demystified: a review of digital file formats and their use in radiological practice.” *Clinical Radiology*, **2005**, *60*, 1133.
- [149] Wiggins, R. H.; Davidson, H. C.; Harnsberger, H. R.; Lauman, J. R.; Goede, P. A. “Image file formats: Past, present, and future.” *Radiographics*, **2001**, *21*, 789.
- [150] Acharya, T.; Tsai, P. S. “JPEG2000 standard for image compression: concepts, algorithms and VLSI architectures.” Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- [151] Roelofs, G. “Lossless Compression Handbook.” London: Academic Press, 2002.
- [152] Buonora, P.; Liberati, F. “A Format for Digital Preservation of Images.” *D-Lib Magazine*, **2008**, *14*, 1082.
- [153] Filho, M. O.; Neto, H. V. “Processamento digital de imagens.” Rio de Janeiro: Brasport, 1999.
- [154] Xi, X. F.; Ding, J.; Xu, T. “Filtering of polarization-space domain.” *Computer Simulation*, **2008**, *6*, 35.
- [155] Tomasi, C.; Manduchi, R. “Bilateral filtering for gray and color images.” *Computer Vision*, **1998**, *1*, 839.
- [156] Muralikrishnan, B.; Raja, J. “Filtering in the Frequency Domain.” *Computational Surface and Roundness Metrology*, **2009**, *1*, 13.
- [157] Buttkus, B. “Filtering in the Frequency Domain.” In *Spectral Analysis and Filter Theory in Applied Geophysics*, **2000**, *1*, 325.

- [158] Antoniou, A. "Digital signal processing." Toronto: McGraw-Hill, 2006.
- [159] Mitra, S. K.; Kaiser, J. F. "Handbook for digital signal processing." New York: John Wiley & Sons, 1993.
- [160] Numada, M.; Nomura, T.; Yanagi, K.; Kamiya, K.; Tashiro, H. "High-order spline filter and ideal low-pass filter at the limit of its order." *Precision engineering*, 2007, 31, 234.
- [161] Baxes, G. A. "Digital image processing: principles and applications." New York: Wiley, 1994.
- [162] Chen, X.; Yang, J.; Wu, Q.; Zhao, J.; He, X. "Directional high-pass filter for blurry image analysis." *Signal Processing: Image Communication*, **2012**, 27, 760.
- [163] Kennard, R. W.; Stone, L. S. "Computer Aided Design of Experiments." *Technometrics*, **1969**, 11, 137.
- [164] Pasquini, C. "Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2003**, 14, 198.
- [165] Barton, F. E. "Theory and Principles of near infrared spectroscopy". *Spectroscopy Europe*, **2002**, 14, 12.
- [166] Blanco, M.; Villarroya, I. "NIR spectroscopy: A rapid-response analytical tool". *Trends in Analytical Chemistry*, **2002**, 21, 240.
- [167] Siesler, H. W.; Ozaki, Y.; Kawata, S.; Heise, H. M. "Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications." Weinheim: John Wiley & Sons, 2008.
- [168] Ciurczak, E. W. "Principles of near-infrared spectroscopy." *Practical Spectroscopy Series*, **2001**, 27, 7.
- [169] Burns, D. A.; Ciurczak, E. W. "Handbook of near-infrared analysis." New York: CRC press, 2007.
- [170] Pavia, D.; Lampman, G.; Kriz, G.; Vyvyan, J. "Introduction to spectroscopy." Cengage Learning, 2008.

- [171] Legchenko, A.; Valla, P. "A review of the basic principles for proton magnetic resonance sounding measurements." *Journal of Applied Geophysics*, **2002**, *50*, 3.
- [172] Keeler, J. "Understanding NMR spectroscopy". New York: John Wiley & Sons, 2013.
- [173] Günther, H. "NMR spectroscopy: basic principles, concepts and applications in chemistry." Chichester: John Wiley & Sons, 2013.
- [174] Macomber, R. S. "A complete introduction to modern NMR spectroscopy." New York: Wiley, 1998.
- [175] M. Ali, A. M. Emsley, H. Herman, R. J. Heywood, "Spectroscopic Studies of the Ageing of Cellulosic Paper". *Polymer*, **2001**, *42*, 2893.
- [176] M. S. Godinho, A. E. Oliveira, M. M. Sena, "Development and validation of a multivariate calibration method for determining interfacial tension of transformers insulating oils by near infrared spectroscopy". *Journal Near Infrared Spectroscopy*, **2011**, *19*, 243.
- [177] Disponível em: <<http://sdfs.db.aist.go.jp>> Acesso dia 20 de janeiro de 2014.
- [178] Eilers, P. H.; Boelens, H. F. "Baseline correction with asymmetric least squares smoothing." *Leiden University Medical Centre Report*, **2005**, *1*, 1.
- [179] Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. "Molecular fluorescence: principles and applications." New York: John Wiley & Sons, 2013.
- [180] Lakowicz, J. R. "Principles of fluorescence spectroscopy." Singapore: Springer, 2007.
- [181] Vanhanen, J.; Rinkiö, M.; Aumanen, J.; Korppi-Tommola, J.; Kolehmainen, E.; Kerkkänen, T.; Törmä, P. "Characterization of used mineral oil condition by spectroscopic techniques." *Applied Optics*, **2004**, *43*, 4718.

- [182] Wicaksono, B., Kong, H., Markova, L. V., & Han, H. G. "Application of fluorescence emission ratio technique for transformer oil monitoring." *Measurement*, **2013**, *46*, 4161.
- [183] Bahram, M.; Bro, R.; Stedmon, C.; Afkhami, A. "Handling of Rayleigh and Raman scatter for PARAFAC modeling of fluorescence data using interpolation." *Journal of Chemometrics*, **2006**, *20*, 99.
- [184] Sierota, A.; Rungis, J. "Electrical insulating oils. I. Characterization and pre-treatment of new transformer oils." *IEEE Electrical Insulation Magazine*, **1995**, *11*, 8.
- [185] Apicella, B.; Ciajolo, A.; Tregrossi, A. "Fluorescence spectroscopy of complex aromatic mixtures." *Analytical Chemistry*, **2004**, *76*, 2138.
- [186] Howell, J. A.; Sutton, R. E. "Ultraviolet and absorption light spectrometry." *Analytical Chemistry*, **1998**, *70*, 107.
- [187] Perkampus, H. H. "UV-VIS Spectroscopy and its Applications." Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- [188] Banwell, C. N.; McCash, E. M. "Fundamentals of molecular spectroscopy." London: McGraw-Hill, 1983.
- [189] Egerton, R. F. "Physical principles of electron microscopy." New York: Springer, 2005.
- [190] Karmakar, S.; Roy, N. K.; Kumbhakar, P. "Effect of ageing in transformer oil using UV-visible spectrophotometric technique." *Journal of Optics*, **2011**, *40*, 33.
- [191] Siada, A. A.; Pin, L. S.; Islam, S. "Remnant life estimation of power transformer using oil UV-Vis spectral response." *Power Systems Conference and Exposition*, **2009**, *1*, 1.
- [192] Karthik, R.; Raja, T. S. R.; Iruthayarajan, M. W. "Investigations of furanic derivatives in transformer oil using ultra-violet light absorption property." *IET Electric Power Applications*, **2013**, *7*, 123.

- [193] Arshad, M.; Islam, S. M. "Power transformer condition assessment using oil UV-spectrophotometry." *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, **2007**, 1, 611.
- [194] Mohanty, S.; Ghosh, S.; Panda, P. C. "Microscopic study of a solid insulating material after breakdown under DC and AC voltages." *Properties and Applications of Dielectric Materials*, **2012**, 1, 1.
- [195] Verma, P.; Chauhan, D. S.; Singh, P. "Effects on tensile strength of transformer insulation paper under accelerated thermal and electrical stress." *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, **2007**, 619.
- [196] Liggins, M.; Hall, D.; Llinas, "Handbook of multisensor data fusion: Theory and practice." New York: CRC press, 2008.
- [197] Castanedo, F.. "A Review of Data Fusion Techniques." *The Scientific World Journal*, 2013.
- [198] Doeswijk, T. G.; Smilde, A. K.; Hageman, J. A.; Westerhuis, J. A.; van Eeuwijk, F. A. On the increase of predictive performance with high-level data fusion. *Analytica Chimica Acta*, **2011**, 705, 41.
- [199] Gao, L.; Ren, S. "Multivariate calibration of spectrophotometric data using a partial least squares with data fusion." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2010**, 76, 363.
- [200] Das, S. K. "High-level data fusion". Norwood: Artech House, 2008.

APÊNDICE

Tabela 23. Resultados dos modelos PLS para previsão dos parâmetros TI e cor usando os histogramas de frequência das imagens das amostras de OMI no formato BMP.

		RMSEC	RMSECV	RMSEP	RE _{CAL} (%)	RE _{VAL} (%)	RER	SEP	RPD _{cal}	RPD _{val}	Bias	r _{cal}	r _{val}
TI	FG^a	5,2	6,8	7,8	16	23	4,0	7,8	1,2	1,1	0,4832	0,7664	0,5397
	FM^b	5,0	7,0	7,9	15	23	4,0	7,9	1,1	1,1	0,5842	0,7859	0,5256
	FU^c	4,1	4,8	4,1	12,0	12,0	7,6	4,1	1,7	2,2	0,3011	0,8606	0,8884
	NF^d	3,8	4,7	3,9	11	11	8,1	3,9	1,7	3,0	0,3978	0,8829	0,9033
Cor	FG	0,8	1,1	1,0	31	41	5,4	1,0	1,2	1,4	0,2128	0,7989	0,6902
	FM	0,8	1,1	1,0	31	41	5,5	1,0	1,2	1,4	0,2095	0,8112	0,6942
	FU	0,3	0,4	0,4	12	16	14	0,4	3,4	3,4	0,0001	0,9726	0,9583
	NF	0,2	0,4	0,2	9,8	11	20	0,2	3,4	5,3	0,0238	0,9807	0,9808

^a filtro gaussiano; ^b filtro médio; ^c filtro unsharp; ^d sem filtro.

Tabela 24. Resultados dos modelos PLS para previsão dos parâmetros TI e cor usando os histogramas de frequência das imagens das amostras de OMI no formato JPG.

		RMSEC	RMSECV	RMSEP	RE _{CAL} (%)	RE _{VAL} (%)	RER	SEP	RPD _{cal}	RPD _{val}	Bias	r _{cal}	r _{val}
TI	FG^a	4,8	6,9	8,0	14	24	4,0	8,0	1,2	1,1	0,8136	0,8075	0,5145
	FM^b	4,7	6,9	7,8	14	23,7	4,0	7,8	1,2	1,1	0,7662	0,8119	0,5286
	FU^c	3,5	4,7	4,0	10,8	11,8	7,8	4,1	1,7	2,2	0,1812	0,8975	0,8929
	NF^d	3,5	4,7	4,1	10,6	12	7,6	4,1	1,7	1,9	0,2204	0,9013	0,8892
Cor	FG	0,7	1,1	0,9	29	40	5,6	0,9	1,2	1,4	0,2063	0,8294	0,7065
	FM	0,7	1,1	0,9	29	40	5,6	0,9	1,2	1,4	0,2063	0,8294	0,7065
	FU	0,2	0,3	0,2	9,2	11,4	20	0,2	3,8	4,9	0,0577	0,9831	0,9794
	NF	0,2	0,3	0,3	8,9	13,9	16	0,3	3,8	3,9	0,0817	0,9842	0,9692

^a filtro gaussiano; ^b filtro médio; ^c filtro unsharp; ^d sem filtro.

Tabela 25. Resultados dos modelos PLS para previsão dos parâmetros TI e cor usando os histogramas de frequência das imagens das amostras de OMI no formato TIF.

		RMSEC	RMSECV	RMSEP	RE _{CAL} (%)	RE _{VAL} (%)	RER	SEP	RPD _{cal}	RPD _{val}	Bias	r _{cal}	r _{val}
TI	FG^a	5,1	6,8	7,9	15,7	23,6	4,0	7,9	1,2	1,1	0,4927	0,7726	0,5266
	FM^b	4,9	6,9	8,0	15,1	24	3,9	8,0	1,1	1,1	0,6221	0,7904	0,5143
	FU^c	4,0	4,7	3,9	12	11,0	8,1	3,9	1,7	2,3	0,3133	0,8691	0,9022
	NF^d	3,7	4,7	3,8	11,0	11,0	8,1	3,8	1,7	2,4	0,3994	0,8848	0,9055
Cor	FG	0,8	1,1	1,0	31,6	41,5	5,4	1	1,3	1,4	0,199	0,7978	0,6910
	FM	0,7	1,1	1,0	30,7	41,3	5,5	0,9	1,2	1,4	0,1941	0,8099	0,8099
	FU	0,2	0,3	0,3	10,5	14	16	0,3	3,6	4	0,0096	0,9776	0,9697
	NF	0,2	0,4	0,2	9,8	11,2	20	0,2	3,4	5	0,2739	0,9806	0,9803

^a filtro gaussiano; ^b filtro médio; ^c filtro unsharp; ^d sem filtro.