ISSN: 2594-6153

Impacto da baixa resolução do equipamento Raman na interpretação do sinal por meio da Lógica Paraconsistente Anotada com anotação de dois valores (LPA2v) e Análise de Componente Principal (PCA)

Greicilene Regina Pedro[1], Marcos Tadeu T. Pacheco[1,2], Dorotéa Vilanova Garcia[1], Landulfo Silveira Jr.[1,2]

[1] Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos-SP, Brasil
[2] Universidade Anhembi Morumbi (UAM), São José dos Campos-SP, Brasil

E-mail: grpedro67@gmail.com

Resumo: Os espectros Raman têm sido usados, com sucesso, na análise de diferentes substâncias. O objetivo deste estudo foi analisar os impactos e interferências da baixa resolução nas interpretações do sinal Raman pelas técnicas LPA2v e PCA em amostras de gasolina comum e adulteradas. Os resultados demonstram que resoluções mais baixas podem afetar a análise dos sinais Raman, com erros de classificação consideráveis.

Palavras-chave: espectroscopia Raman, resolução espectral, LPA2v, PCA

Impact of the low resolution in the interpretations of the Raman signal by means of Paraconsistent Annotated Logic with annotation of two values (LPA2v) and Principal Component Analysis (PCA)

Abstract: Raman spectra have been used successfully in the analysis of different substances. The objective of this study was to analyze the impacts and interferences of low resolution in the interpretations of the Raman signal by the PAL2v and PCA techniques in samples of common and adulterated gasoline. The results demonstrate that lower resolutions can affect the analysis of Raman signals, with considerable classification errors.

Keywords: Raman spectroscopy, spectral resolution, PAL2v, PCA

Introdução

A espectroscopia Raman baseia-se no processo de incidência de luz monocromática de um laser sobre a amostra em estudo, com a obtenção de um espectro, sendo que os diferentes átomos e moléculas apresentam movimentos vibratórios e rotacionais únicos [1,2]. Essa técnica destaca-se pela obtenção rápida de resultados e por ser um método não destrutivo em relação à amostra em estudo [3]. Além dos sinais específicos da amostra em estudo outros sinais podem ser observados, os denominados ruídos – a exemplo de ruídos de escuro (eletrônicos), de fóton e raios cósmicos, que podem dificultar a interpretação analítica do espectro.

Para a obtenção dos espectros Raman são utilizados três componentes básicos: uma fonte de luz excitadora, um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra – espectrômetros, e um fotodetector – câmera CCD (*charge-coupled device*) [1]. Os

espectrômetros podem deixar de registrar adequadamente os sinais emitidos devido a dificuldade de diferenciar sinais de frequência muito próximas, oriundas de fontes diversas ou de estados distintos de uma mesma fonte, cujas diferenças espectrais só podem ser observadas por meio de alta resolução espectral [4]. Um mesmo instrumento pode ter, ainda, diferentes arranjos, de acordo com as necessidades de cada análise, que podem alterar propriedades dos espectros observados como intensidade, relação sinal/ruído e largura de banda de resolução.

A qualidade da gasolina de uso automotivo, substância utilizada no presente estudo, deve atender, no Brasil, a especificação e obrigações definidas em instrumentos normativos próprios. Ela pode ser alterada pela presença e quantidade de substâncias como o etanol anidro e outras utilizadas como solventes autorizados ou não, a exemplo de óleo diesel, querosene e aguarrás [6]. Para a análise dos espectros Raman é possível utilizar as técnicas de Lógica Paraconsistente Anotada com anotação de dois valores (LPA2v) e Análise de Componente Principal (PCA), já que esses espectros apresentam natureza multivariada, caracterizada por seus múltiplos picos.

Objetivo

O presente estudo tem como objetivo analisar os impactos em termos de classificação de amostras de gasolina comum e adulteradas devido à baixa resolução espectral do equipamento Raman por meio das técnicas LPA2v e PCA.

Material e Métodos

Foram analisados os espectros Raman gerados a partir de amostras de gasolina de 15 postos de combustíveis, em três réplicas, obtidos por meio de equipamento Raman com resolução nativa de 2-3 cm^{-1}. A resolução destes espectros foi alterada no software Excel por média móvel, resultando em resoluções estimadas de 5, 7, 9, 12 e 15 cm^{-1}. Os espectros foram tratados previamente para a retirada de fluorescência e raios cósmicos.

A classificação dos espectros em gasolina comum e adulterada foi realizada por meio dos métodos de LPA2v e PCA utilizando plataformas computacionais no ambiente MatLab (The Mathworks, MA, EUA, versão R2018a). Para a entrada de dados no MatLab e para as demais análises foram utilizadas planilhas do software Microsoft Excel (Microsoft Office, 2019).

Os resultados das classificações obtidas foram comparados com classificação prévia das amostras, realizada por Bezerra et al. (2019) [7], que separou as amostras dos postos em dois grupos: gasolina considerada “comum” ou “adulterada”, além de informar o tipo de adulteração presente: por excesso de etanol e/ou presença de solventes orgânicos.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos em termos de classificação correta para ambos os métodos podem ser observados na Tabela 1. Na LPA2v, a classificação da qualidade da gasolina dos diferentes postos, para a resolução de 15 cm^{-1}, apresentou 100% de acerto em relação à classificação prévia. Já para as resoluções de referência (2-3 cm^{-1}), 7 e 12 cm^{-1} o acerto foi de 93% enquanto para as resoluções 5 e 9 cm^{-1}, foi igual a 87%. Os resultados foram discrepantes em relação a um dos postos, cuja gasolina foi classificada previamente como adulterada (excesso de etanol) e como comum, pela LPA2v em todas as resoluções, com exceção da resolução de 15 cm^{-1}, para a qual ambas as classificações coincidiram. Para as resoluções 5 e 9 cm^{-1}, os resultados não coincidiram para outros dois postos, cujas classificações prévias eram de gasolina comum e adulterada (excesso de etanol), respectivamente.

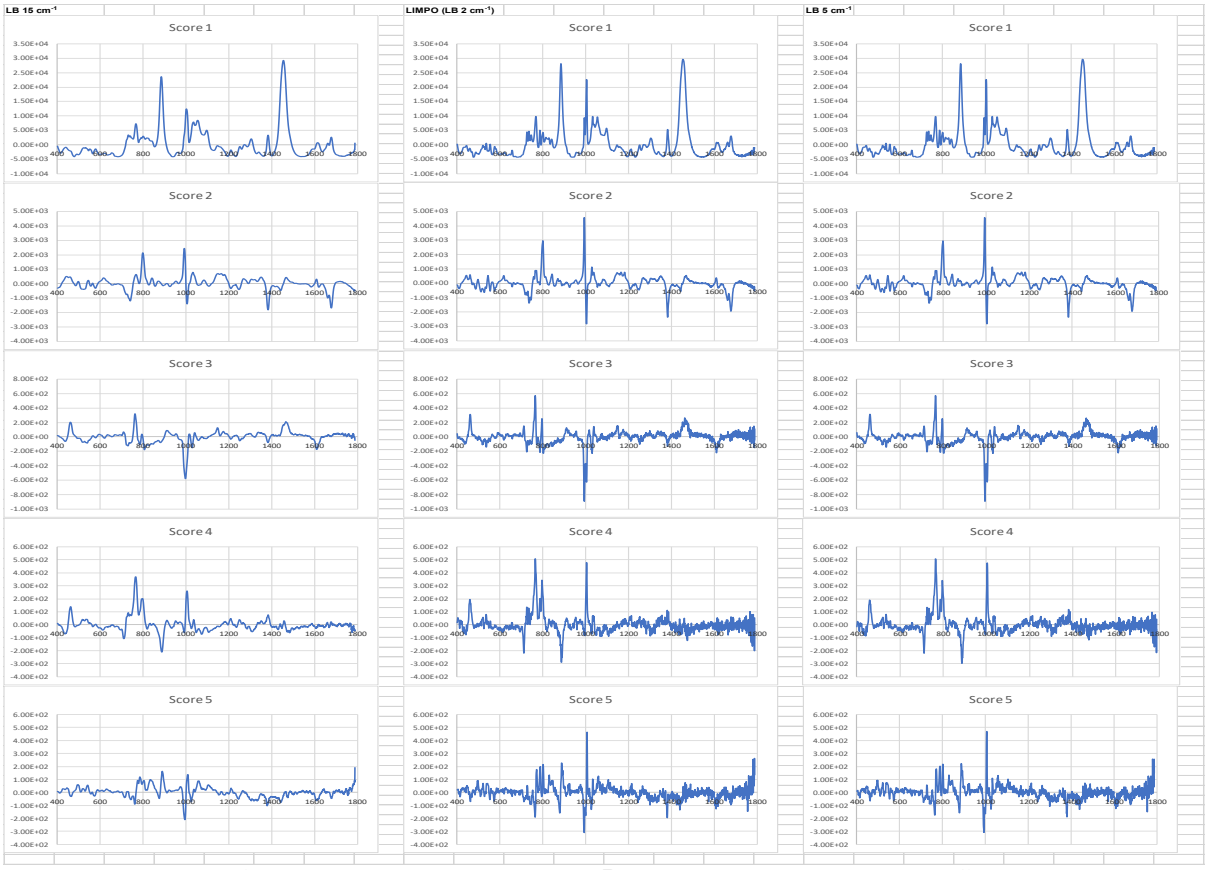
A classificação obtida por meio da PCA, com a utilização de análise discriminante quadrática e variável da PCA denominada *coefficient* (*coeff*) de 1 a 5 (cinco variáveis espectrais relevantes), apresentou concordância em relação à classificação obtida em Bezerra et al. [7], variando entre 96 % para as resoluções de referência (2-3 cm^{-1}), 7, 9 e 12 cm^{-1}, e 98 % para as resoluções de 5 e 15 cm^{-1}. Os resultados obtidos apresentaram erros em relação à classificação prévia apenas para a gasolina de um dos postos, considerada como adulterada (excesso de etanol). O posto em questão é o mesmo para o qual o resultado da LPA2v também identificou discrepância.

Tabela 1. Acerto da classificação via LPA2v e PCA, em relação à classificação prévia realizada por Bezerra et al. [7], a partir das diferentes resoluções dos espectros.

Resolução (cm^{-1})	Classificação via LPA2v	Classificação via PCA
Referência (entre 2 e 3)	93 %	96 %
5	87 %	98 %
7	93 %	96 %
9	87 %	96 %
12	93 %	96 %
15	100 %	98 %

A plotagem das variáveis da análise de componente principal *Scores*, que coincidem com os especros Raman, evidencia os principais picos das substâncias presentes nas amostras e as diferenças, tanto em termos de intensidade e largura, dos picos das amostras em função da diferença na composição química, de acordo com a resolução utilizada. Na Figura 1 é possível observar os resultados dos *Scores* para as resoluções 15 cm^{-1}, referência (2 a 3 cm^{-1})

e 5 cm^{-1}. Observou-se que os picos alargam à medida que a resolução aumenta, porém mantendo a mesma informação espectral (mesmos picos) em cada *Score*.



A B C

Figura 1. Variável da PCA *Score* de 1 a 5 dos espectros de gasolina para as resoluções de (A) 15 cm^{-1}, (B) referência e (C) 5 cm^{-1}.

A intensidade e largura dos sinais Raman obtidos pela plotagem dos *Scores* variaram como esperado inicialmente, com maior achatamento e alargamento a partir da resolução de referência (2-3 cm^{-1}), 5, 7, 9, 12 e 15 cm^{-1}. Os picos para os quais foram observadas as maiores diferenças apresentaram as maiores intensidades, com destaque para o pico próximo a 880 cm^{-1}, característico do etanol [6].

Na LPA2v, o grau de acerto para todas as resoluções permaneceu no quartil entre 75 e 100% e na PCA esse acerto permaneceu acima de 96%, sugerindo que a técnica PCA possui melhor capacidade de identificação das características espectrais que diferenciam as amostras independente da resolução do equipamento.

Para ambos os métodos, os resultados obtidos apresentaram discrepâncias referentes à qualidade da gasolina de um dos postos, cuja amostra foi classificada previamente como adulterada (excesso de etanol) inclusive para a resolução utilizada como referência. Essa condição aponta para a possibilidade da existência de problemas relacionados à classificação

apresentada por Bezerra et al. [7], já que o erro apareceu para todas as resoluções, para ambas as técnicas, com exceção da resolução mais baixa, de 15 cm^{-1} na LPA2v.

Os resultados obtidos por ambas as técnicas sugerem que a resolução influenciou a classificação das amostras pela LPA2v mais do que pela PCA, indicando que a avaliação da resolução previamente à classificação é importante para escolha da melhor técnica de classificação.

Conclusão

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que a baixa resolução espectral pode afetar as interpretações dos sinais Raman. Porém, o grau de acerto, mesmo para as resoluções com os piores resultados, permaneceu no quartil superior, entre 75 e 100%. Interessantemente, a pior resolução permitiu a maior classificação correta dos dados, com 100% de acerto usando a LPA2v. Novos estudos devem ser realizados visando aperfeiçoar a compreensão dos impactos da baixa resolução na análise dos espectros Raman visando classificação e diagnóstico.

Referências

1. Rodrigues AG, Galzerani, JC. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. Revista Brasileira de Ensino de Física. 2012; 34(4): 1-9.
2. Gao Y, Zhao X, Yin P, Gao F. Size-dependent Raman shifts for nanocrystals. Scientific Reports. 2016; 6: 20539.
3. Sala O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. 2a. ed. São Paulo: Editora UNESP, 2008.
4. Brulé T, Eypert C, Rangel JL. Raman microscopy applied on polymers characterization: an overview. Application Note Polymers RA-76. Palaiseau: Horiba France SAS, 2020.
5. Lázaro JC et al.. Optimizing the Raman signal for characterizing organic samples: The effect of slit aperture and exposure time. Spectroscopy. 2009; 23: 71-80.
6. Martins JC, Silva JIF, Pacheco MTT, Silveira L. Determinação da concentração de etanol na gasolina comum através da técnica de espectroscopia Raman. Unisanta Science and Technology. 2016; 5(3): 200-209.
7. Bezerra ACM, Silva DO, Matos GHM, Santos JP, Borges CN, Silveira L, Pacheco MTT. Quantification of anhydrous ethanol and detection of adulterants in commercial Brazilian gasoline by Raman spectroscopy, Instrumentation Science & Technology. 2019; 47(1): 90-106.