ISSN: 2594-6153

Influência do ruído produzido pelo sistema de detecção do sistema Raman na classificação de gasolina utilizando as técnicas Lógica Paraconsistente Anotada de dois valores - LPA2V e Análise de Componente Principal - PCA

Denis Medeiros dos Santos[1] , Claudio Luiz Firmino[1], Dorotéa Vilanova Garcia[1], Landulfo Silveira Jr.[1,2], Marcos Tadeu T. Pacheco[1,2]

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

E-mail: medeiros.denis@terra.com.br

Resumo: A análise de componente principal (PCA) e a lógica paraconsistente anotada de dois valores (LPA2v) foram utilizadas para avaliar a influência do ruído térmico e ruído de leitura na classificação de adulteração em gasolina tipo C através do espectro Raman. Foram obtidas 15 amostras de gasolina C e os respectivos espectros Raman. Os picos Raman dos adulterantes e da nafta foram reconhecidos, a fim de estabelecer o padrão da gasolina com e sem presença de adulterantes. As técnicas apresentaram erro de 0% (todas as amostras fora identificadas corretamente) para o tempo de coleta de 10 s para os dados analisados via PCA e 5 s para os dados analisados via LPA2v. As técnicas mostraram-se eficientes para a correta classificação usando tempos de obtenção dos espectros maiores que 5s.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman; gasolina; adulteração; ruído térmico; ruído de leitura; análise de componente principal; lógica paraconsistente anotada de dois valores.

Influence of reading noise in Raman spectra: effect on the classification of adulterated type C gasoline using the Annotated Paraconsistent Logic of two values - LPA2v and Principal Component Analysis - PCA techniques

Abstract: Principal component analysis (PCA) and annotated paraconsistent logic of two values (LPA2v) were used to evaluate the influence of thermal noise and reading noise on the classification of adulteration in gasoline type C through the Raman spectrum. 15 samples of gasoline C and the respective Raman spectra were obtained. The Raman peaks of adulterants and naphtha were recognized in order to establish the pattern of gasoline with and without the presence of adulterants. The techniques showed an error of 0% (all samples were identified correctly) for the collection time of 10 s for the data analyzed via PCA and 5 s for the data analyzed via LPA2v. The techniques were shown to be efficient for the correct classification using spectra obtaining times greater than 5s.

Keywords: Raman spectroscopy; gasoline; adulteration; thermal noise; reading noise; principal component analysis; annotated paraconsistent logic of two values.

Introdução

Para obter ganhos financeiros de forma ilícita, vários postos de combustíveis vendem gasolina C e etanol adulterados. A adição de etanol anidro em valores superiores ao permitido por lei e a adição de solventes orgânicos ou outros combustíveis mais baratos são adulterações comuns para aumentar o volume e reduzir o preço da gasolina C [1].

A espectroscopia Raman é umas das técnicas aplicas na identificação da presença de adulterantes na gasolina C. Para que a espectroscopia possa fazer uma análise adequada, é necessário eliminar ou minimizar as de interferências no sinal obtido na análise [2].

O conhecimento das fontes de ruído é fundamental para medição espectral adequada. Verifica-se em um espectro Raman dois componentes bem definidos: o sinal útil e o ruído. O sinal útil é a parte do espectro Raman que contém a informação desejada (bandas Raman). Ruído é considerado como tudo aquilo que não corresponde ao espalhamento Raman [3, 4].

A análise de componente principal (PCA) é uma técnica multivariada adequada para determinar diferenças no conjunto de dados com base na variação apresentada por este conjunto de dados [5, 6]. Essas diferenças são devidas principalmente à variabilidade na composição das amostras; portanto, a PCA pode avaliar as diferenças na constituição dos combustíveis e identificar possíveis adulterações [5-7]. A Lógica Paraconsistente Anotada com anotação de dois valores (LPA2v) tem aplicação quando se utiliza o conhecimento de evidências na resolução de conflitos, onde ocorre interferências inconsistentes [8-10].

Objetivos

O trabalho tem como objetivo avaliar a influência dos ruídos térmico e de leitura nos espectros Raman visando a classificação dos espectros de gasolina C sem e com adulteração utilizando duas técnicas de processamento, PCA e LPA2V e, identificar qual nível de ruído têm menos impacto na avaliação final destes espectros.

Material e métodos

Espectros Raman de 15 amostras de gasolina C foram obtidas do trabalho de Bezerra et al. (2019) [2], amostras estas provenientes de postos da região de Santos, SP, com e sem presença de adulterantes. Foi obtida uma amostra de nafta e uma amostra de etanol puro para a identificação dos picos de nafta e etanol anidro no espectro da gasolina C.

Os espectros de nafta e etanol puro foram comparados com os espectros de gasolina C e os principais picos foram identificados. Após isso, criou-se um padrão de espectro de gasolina C (nafta + etanol a 27%), que foi comparado às amostras dos 15 postos. Foi identificado que as amostras 3, 4, 5, 13 e 15 possuem padrões espectrais compatíveis com gasolina C, enquanto que as demais compatíveis com gasolina adulterada.

O tempo de obtenção dos espectros foi originalmente de 30 s conforme Bezerra et al. [2]. Os níveis de ruído térmico e de leitura foram então estimados para tempos de 20 s, 10 s, 5

ISSN: 2594-6153

s, 1 s e 0,5 s e adicionados aos espectros via geração de sinal aleatório do Microsoft Excel. Os espectros foram analisados através da PCA e da LPA2v, através do software MatLab 2018 (MathWorks Inc., Waltham, MA, EUA) para classificação em amostras sem adulteração e adulteradas em função dos diferentes níveis de ruído.

Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta a classificação das amostras, com diferentes tempos de coleta (níveis de ruídos térmico e de leitura), com a técnica PCA, bem como o erro, comparados ao tipo de gasolina (tipo C sem e com adulteração). Os dados são apresentados para a técnica de análise discriminante, utilizando os coeficientes da PCA *coeff* de 1 a 5 e nas distancias linear, quadrática e de Mahanalobis [11].

Tabela 1. Erros de classificação dos espectros das das amostras de gasolina C via PCA em função do tempo de coleta.

Tempo coleta	Erro - *coeff* 1 e 2			Erro - *coeff* 1 a 3			Erro - *coeff* 1 a 4			Erro - *coeff* 1 a 5		
	LIN	QUA	MAH	LIN	QUA	MAH	LIN	QUA	MAH	LIN	QUA	MAH
30 s	27%	16%	18%	22%	13%	27%	20%	13%	24%	27%	4%	24%
20 s	27%	16%	18%	22%	13%	27%	20%	13%	24%	27%	2%	24%
10 s	27%	13%	22%	20%	11%	27%	20%	11%	24%	24%	0%	20%
5 s	27%	13%	20%	20%	13%	22%	27%	16%	22%	27%	16%	27%
1 s	29%	20%	20%	29%	13%	24%	29%	13%	27%	27%	13%	29%
0,5 s	31%	22%	20%	18%	13%	20%	22%	7%	24%	22%	7%	13%

Legenda: LIN – linear; QUA – quadrática; MAH - Mahalanobis

Na Tabela 2 é demonstrado o resultado da classificação após aplicação da LPA2v, em comparação ao padrão (gasolina C sem adulteração ou adulterada) obtida via script do MatLab.

Na Tabela 3 é apresentado um comparativo, considerando o cenário mais favorável, com relação à identificação correta das amostras, ou seja, menor erro (em %), entre as técnicas PCA e LPA2v. Constatou-se que ambas as técnicas apresentaram erro de 0%, ou seja, o processamento identificou todas as amostras dos quinze postos, conforme padrão estabelecido. O erro de 0% ocorreu com o tempo de coleta de 10 s para o PCA no *coeff* de 1 a 5 e distância quadrática e 5 s para LPA2v.

As técnicas PCA e LPA2v mostraram-se eficientes ferramentas para monitoramento e controle da qualidade, atendendo a proposta inicial do estudo de avaliar o efeito dos ruídos na classificação dos espectros Raman de gasolina C. Foi possível classificar a gasolina comercial levando em consideração a presença ou não de agentes adulterantes.

ISSN: 2594-6153

Tabela 2. Classificação das amostras de gasolina C após aplicação da LPA2v, apresentado por tempo de coleta e posto.

Posto	30s	20s	10s	5s	1s	0.5s
1	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada
2	Adulterada	Comum	Comum	Adulterada	Adulterada	Adulterada
3	Comum	Comum	Comum	Comum	Adulterada	Adulterada
4	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum	Adulterada
5	Comum	Comum	Comum	Comum	Adulterada	Adulterada
6	Comum	Comum	Comum	Adulterada	Adulterada	Adulterada
7	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada
8	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada
9	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada
10	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada
11	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada
12	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada
13	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum
14	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada	Adulterada
15	Comum	Comum	Comum	Comum	Comum	Adulterada
Erro	**7%**	**13%**	**13%**	**0%**	**13%**	**27%**

Legenda: verde – compatível com o padrão; vermelho – Incompatível com o padrão.

Tabela 3. Comparativo dos melhores resultados no reconhecimento do padrão para PCA e para LPA2v.

	PCA			LPA2v
Tempo de coleta	*Coeff*	Distância	Erro	Erro
30 s	1 a 5	quadrática	4%	7%
20 s	1 a 5	quadrática	2%	13%
10 s	1 a 5	quadrática	0%	13%
5 s	1 e 2, 1 a 3	quadrática	13%	0%
1 s	1 a 3, 4, 5	quadrática	13%	13%
0,5 s	1 a 5	quadrática	7%	27%

Verificou que o tempo de coleta influenciou a classificação, pois influencia o ruído térmico e de leitura. A técnica PCA, fundamentada em princípios estatísticos, deve utilizar tempo de aquisição mais longo; no caso 10 s; se a pesquisa está centrada em técnicas de inteligência através de sistemas especialistas e utilizando LPA2v, deve-se utilizar a coleta dos espectros com tempos menores, no caso 5 s, para obtenção do reconhecimento de 100% das amostras.

Conclusões

O presente trabalho demonstrou que as técnicas de classificação de espectros Raman utilizando diferentes tempos de coleta podem ser classificadas via PCA e LPA2v, com 100% de acerto na classificação em gasolina C sem e com adulteração. Existe uma faixa de tempo de coleta do espectro Raman adequado para cada técnica de processamento de espectros

visando classificação. Com isso é interessante que se defina antecipadamente o método de tratamento dos dados.

Referências

1. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolucão ANP nº45; ANP: Rio de Janeiro, 2012.
2. Bezerra, A.C.M. et al. Quantification of anhydrous ethanol and detection of adulterants in commercial Brazilian gasoline by Raman spectroscopy. Instrumentation Science & Technology. 47(1): 90-106, 2019.
3. Zeña, A.C. et al. Fontes de ruídos e relação sinal-ruído em espectrômetro Raman dispersivo utilizando câmera CCD. Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica – CBEB 2014. Uberlândia, MG, 13 a 17 outubro 2014. pp. 2770-2773, 2014.
4. Vandenabeele P. Pratical Raman Spectroscopy: An Introduction. John Wiley & Sons: Chichester, 2013, 159 p.
5. Figueiredo Filho, D. B.; Silva Júnior, J. A. Visão além do alcance: uma introdução à análise fatorial. Opinião Pública. 16(1): 160-185, 2010.
6. Conz, V. Desenvolvimento de analisadores virtuais aplicados a colunas de destilação industriais. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005, 136 p.
7. Everitt, B.S.; Dunn, G., Principal Components Analysis. In: Applied Multivariate Data Analysis, 2ª ed. Wiley: Chichester, 2001, pp. 48-73.
8. Da Silva Filho, J.I. Métodos de aplicações da lógica paraconsistente anotada de anotação com dois valores - LPA2v com construção de algoritmo e implementação de circuitos eletrônicos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 1999.
9. Da Silva Filho, J.I. Treatment of uncertainties with algorithms of the paraconsistent annotated logic. Journal of Intelligent Learning Systems and Applications. 4(2): 144-153, 2012.
10. Da Silva Filho, J.I. Algoritmo paraconsistente extrator de efeitos da contradição-ParaExtrctr. Revista Seleção Documental. 15: 21-25, 2009.
11. De Oliveira, I.R.C. et al. Evaluation of crisphead lettuce cultivars in different cover types by manova and discriminant analysis. Horticultura Brasileira. 31(3): 439-444, 2013.