ISSN:2594-6153

Avaliação da Ordem Polinomial na Correção de Linha de base de Espectros Raman

Elienai Lacerda Neves[1,2], Marcos Tadeu Tavares Pacheco[2]

[1]Universidade São Judas, Santos-SP, Brasil
[2]Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEMec, Santos-SP, Brasil

E-mail: elienailn@gmail.com

Resumo: A espectroscopia Raman é amplamente utilizada para análise biológica e de materiais, mas a presença de ruídos e sinais de fundo pode comprometer a interpretação dos espectros. Neste trabalho, avaliou-se a eficácia do ajuste polinomial na correção de linha de base em espectros Raman reais de fluidos de freio, considerando polinômios de grau 2 a 10. A análise concentrou-se na preservação da altura ortogonal dos três maiores picos, comparando dados brutos e processados. Os resultados mostraram que os picos mais intensos foram mais bem preservados com o grau 9, enquanto o pico de menor intensidade apresentou melhor desempenho com o grau 5. Conclui-se que o grau polinomial influencia diretamente a qualidade do ajuste, sendo o grau 9 o mais indicado na maioria dos casos.

Keywords: Espectroscopia Raman; Linha de Base; Ajuste polinomial; Altura ortogonal; Fluido de freio.

Evaluating the impact of polynomial order on Raman peak intensities

Abstract: Raman spectroscopy is a powerful technique, but noise and background signals can compromise the analysis. This study evaluated baseline correction by polynomial fitting (degrees 2 to 10) in brake fluid spectra, considering the preservation of the orthogonal height of the three main peaks. The most intense peaks were better preserved with degree 9, while the lowest one performed better with degree 5. It is concluded that the polynomial degree directly influences the quality of the correction, with degree 9 being the most suitable in most cases.

Keywords: Raman spectroscopy; Baseline; Polynomial fitting; Orthogonal height; Brake fluid

Introdução

A espectroscopia Raman é uma técnica óptica vibracional não destrutiva que fornece informações estruturais e químicas detalhadas de materiais por meio do espalhamento inelástico da luz. Sua versatilidade permite aplicações que vão desde o monitoramento de processos industriais até o diagnóstico biomédico [1,2]. Apesar dessas aplicabilidades, a análise de espectros Raman é frequentemente comprometida pela presença de um forte sinal de fundo, geralmente causado por fluorescência da amostra ou de contaminantes, que mascara os picos de interesse [3].

Para minimizar o impacto desse sinal de fundo e de ruídos, diferentes estratégias de pré-processamento têm sido usadas, incluindo métodos baseados em correção de linha de base.

Entre esses métodos, o ajuste polinomial destaca-se pela simplicidade e baixo custo computacional, sendo utilizado em diversas aplicações para remover variações lentas da linha de base, preservando os picos Raman [4].

A escolha do grau polinomial adequado é crítica: graus baixos podem levar a um subajuste, enquanto graus altos podem ajustar indevidamente picos e ruídos, caracterizando sobreajuste (*overfitting*).

Neste trabalho, é investigada a aplicação do ajuste polinomial para correção de linha de base em espectros Raman reais de fluido de freio, avaliando diferentes graus de polinômio, usando como referência a preservação da altura do pico Raman após a aplicação do ajuste polinomial.

Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficácia da ordem polinomial na correção de linha de base em espectros Raman reais de fluido de freio, por meio da comparação da altura dos picos do espectro original, com a altura dos picos do espectro tratado pelo ajuste polinomial.

Material e Métodos

Os dados utilizados neste estudo correspondem a espectros Raman reais de fluidos de freio de diferentes fabricantes, obtidos com espectrômetro modelo CORA 5200 Anton Paar, com laser de diodo (785nm, 450mW). A faixa espectral considerada foi de 401 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} e foi usada uma amostra de um único fabricante, a partir de uma de 3 amostras obtidas a cada 30s, com 10 escaneamentos de 3s.

O tratamento dos dados foi realizado na linguagem Python, utilizando as bibliotecas NumPy, Pandas e Matplotlib. Para cada espectro, foram ajustados polinômios de graus 2 a 10 à linha de base, empregando a função polyfit do NumPy, que implementa ajuste por mínimos quadrados [3,4].

Um programa feito em Python, aplicou o pré-tratamento dos dados pelos seguintes métodos e nesta sequência: Ajuste polinomial, média móvel, normalização por área e suavização por Savitzky-Golay [5,6].

A eficácia do ajuste polinomial, foi avaliada verificando a preservação da altura ortogonal do pico, após pré-tratamento, sendo considerado o grau polinomial ótimo aquele que mais se aproxima do tamanho do pico original.

Resultados

Para efeito de comparação, a altura ortogonal dos 3 maiores picos RAMAN da amostra foi calculada antes do pré-tratamento dos dados. A figura 1 mostra os 3 picos com suas respectivas alturas calculadas. Para a sequência deste estudo os picos foram nomeados a partir da sua altura como: **Pico 1** (1460,867 cm^{-1}), **Pico 2** 1278,03 cm^{-1}) e **Pico 3** (835,22 cm^{-1}).

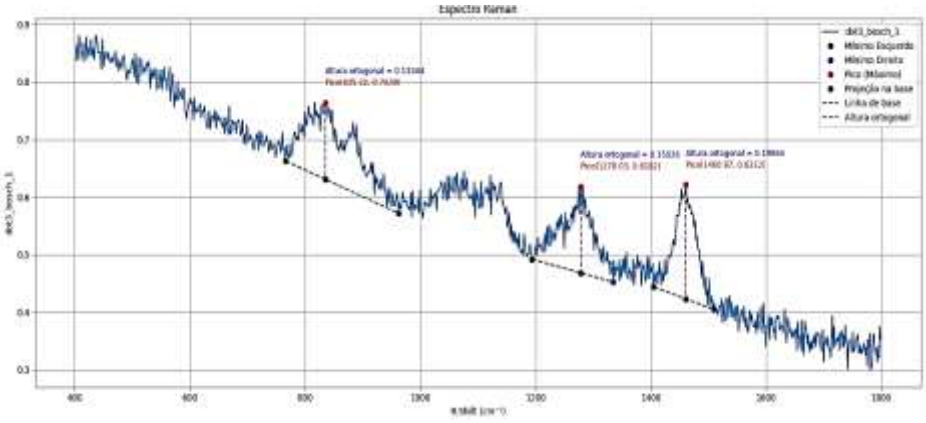

Figura 1. Gráfico com a altura ortogonal de cada pico estudado.

O uso dos polinômios de grau 2 a 10 resultou nos valores das alturas de cada pico apresentados na Tabela 1. Observou-se que para os dois maiores picos (1 e 2), o polinômio de grau 9, foi o que resultou na maior altura ortogonal, já para o menor pico [3], o melhor grau encontrado foi o 5.

Tabela 1. Cálculos das alturas ortogonais dos picos estudados (Pelo autor).

Polinômio	Altura Pico 1	Altura Pico 2	Altura Pico 3
2	0,008122	0,005512	0,005148
3	0,008147	0,005527	0,005225
4	0,008416	0,005696	0,005392
5	0,008644	0,005826	0,005612
6	0,008299	0,005647	0,005314
7	0,008354	0,005795	0,005305
8	0,008784	0,006056	0,005297
9	0,008821	0,006145	0,005369
10	0,008657	0,006088	0,005359

A Figura 2 mostra o espectro gerado a partir dos dados tratados usando o polinômio de grau 5. Observa-se que ao aplicarmos a correção com este polinômio, ocorre uma inversão de tamanho entre os picos 2 e 3, onde o pico 3 fica maior que o pico 2. Já na figura 3 temos o

espectro após o ajuste com o polinômio de grau 9, neste caso não houve mudança na ordem dos picos, quando ordenados em ordem decrescente, como fizemos baseados nos dados brutos.

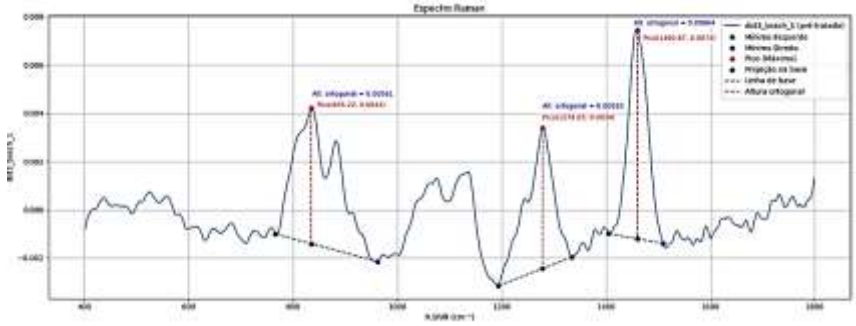

Figura 2. Altura dos picos estudados após ajuste do espectro com polinômio de grau 5.

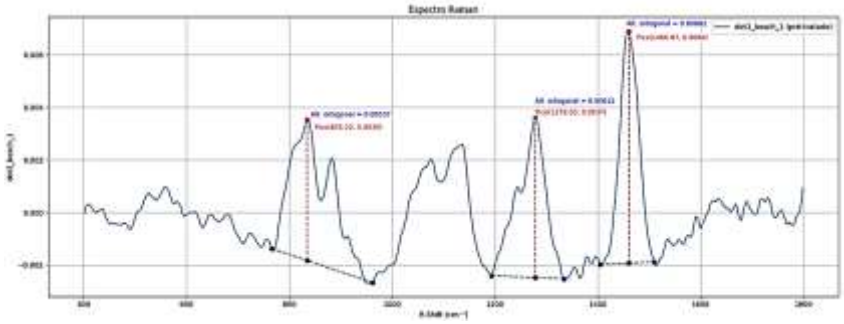

Figura 3. Altura dos picos estudados após ajuste do espectro com polinômio de grau 9.

A partir destes resultados, verifica-se que o grau 9 oferece o melhor compromisso entre qualidade do ajuste e a preservação da altura dos picos RAMAN, para o *dataset* estudado.

Discussão

Os resultados evidenciam a influência do grau polinomial na preservação dos picos após a correção da linha de base. Os maiores picos (1460 e 1278 cm^{-1}) tiveram melhor desempenho com grau 9, enquanto o pico de menor intensidade (835 cm^{-1}) foi melhor preservado com grau 5. Esses achados corroboram a literatura, que aponta que graus baixos podem subajustar, reduzindo picos, e graus elevados podem gerar sobreajuste e distorções [7,8,9].

A análise comparativa mostra que não há um grau universalmente ótimo para todos os picos. Contudo, a consistência em torno do grau 9 para os picos mais intensos indica um bom compromisso entre remoção do fundo e preservação espectral, em linha com resultados obtidos em calibrações de espectrômetros Raman com polinômios de ordem semelhante [4].

A inversão observada entre os picos 2 e 3 com grau 5 reforça que escolhas inadequadas podem comprometer a interpretação espectral, como já relatado em estudos de espectros biológicos, nos quais graus incorretos afetaram a confiabilidade na caracterização de biomarcadores [2].

Assim, a seleção criteriosa do grau polinomial é essencial para evitar distorções. Apesar da simplicidade e baixo custo do método [1], recomenda-se comparar múltiplos graus e utilizar métricas objetivas, como a altura ortogonal dos picos, para guiar a escolha [8,9].

Conclusões

Este estudo confirmou que o grau polinomial influencia diretamente a preservação dos picos em espectros Raman de fluidos de freio. Os picos mais intensos foram melhor representados com grau 9, enquanto o de menor intensidade apresentou melhor desempenho com grau 5, evidenciando que não existe um grau universalmente ótimo para todo o espectro. De forma geral, o grau 9 mostrou-se o mais adequado, equilibrando correção de linha de base e preservação espectral. Ressalta-se que o uso inadequado do polinômio pode comprometer a interpretação, reforçando que o ajuste polinomial, embora simples e de baixo custo, deve ser aplicado de forma criteriosa, apoiado em análises comparativas para assegurar a confiabilidade dos resultados.

Referências

1. Kashima S, et al. Analytical method for stable background reduction for Raman spectra of meteorites. Meteoritics & Planetary Science. 2024;59(5):851–865.

2. Ramirez-Elías MG, et al. Noise and artifact characterization of in vivo Raman spectroscopy skin measurements. Journal of Biomedical Optics. 2012;17(8):081408.

3. Bertens L, et al. Baseline correction in Raman spectroscopy using a fifth-order polynomial fit combined with morphological filters. Spectrochimica Acta Part A. 2020;239:118440.

4. Sensors 2024, 24, 1217. Calibration of Raman spectrometers using polynomial fitting methods. Sensors. 2024;24(1217):1–12.

5. de Lima CJ, Silveira Jr L, Rosa VS, Lucindo MAA, Pacheco MTT. Assembly and characterization of an optical fiber probe for use in a portable Raman spectrometer. *Instrum Sci Technol*. 2023;51(7):749-68

6. Bertens L, et al**.** Baseline correction in Raman spectroscopy using a fifth-order polynomial fit combined with morphological filters. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2021;250:119374. doi:10.1016/j.saa.2020.119374

7. Firdous S, et al. Removal of fluorescence background in Raman spectra of biological samples using polynomial fitting. Laser Physics. 2016;26(4):046001.

8. Burnham KP, Anderson DR. Model Selection and Multimodel Inference: A Practical Information-Theoretic Approach. 2nd ed. Springer-Verlag; 2002.

9. Schwarz G. Estimating the dimension of a model. Annals of Statistics. 1978;6(2):461–464.