

APLICAÇÃO DE WAVELETS NA DISTINÇÃO ENTRE PICOS E RUÍDOS TÉRMICOS EM ESPECTROS RAMAN COM TEMPO DE AQUISIÇÃO DE 10 MILISSEGUNDOS

Carlos E. B. Balbi¹, Fabrício Luiz Silveira², Marcos T. T. Pacheco³, Márcio Magini⁴

^{1,2,3,4}UNIVAP/IP&D, Av. Shishima Hifumi, 2911, CEP 12244-000, São José dos Campos, SP

¹carlos.balbi@terra.com.br, ²fabricio@univap.br, ³mtadeu@univap.br, ⁴magini@univap.br

Resumo- A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada na área da Engenharia Biomédica, apresentando novas tendências e soluções de diagnósticos, tratamentos, cirurgias, monitoramento e compreensão de processos físicos, químicos e biológicos. A velocidade de aquisição dos espectros e de seu processamento são elementos-chave neste processo. Este trabalho objetiva dirimir dúvidas existentes quanto à possibilidade de obter leituras espectrais confiáveis em intervalos de tempo curtos o suficiente para atender a esta necessidade. Foram adotados métodos em *wavelets*, tanto para gerar os espectros das amostras, objetos de análise, quanto para eliminar o ruído intrínseco às leituras. O resultado obtido foi satisfatório, com distinção entre picos e ruídos de espectros adquiridos em intervalo de tempo de até 10 milissegundos.

Palavras-chave: Espectroscopia, Raman, ruído, *Wavelet*, *de-noising*.

Área do Conhecimento: Engenharia Biomédica

Introdução

A espectroscopia Raman está cada vez mais presente nas pesquisas desenvolvidas na área de Engenharia Biomédica, apresentando novas soluções de diagnósticos minimamente invasivos, em tempo real e *in-vivo*, de tratamentos de patologias, de monitoramento de processos químicos e biológicos e até como coadjuvante em cirurgias laser. Existem procedimentos em que o tempo de aquisição dos espectros é um ponto crítico para que sejam bem-sucedidos e o efeito Raman ocorre em aproximadamente um a cada cem mil fótons incididos sobre a matéria, de forma onidirecional, Colthup et al. (1975), motivos pelos quais a breve exposição de uma amostra de material ao feixe do laser emite um sinal muito fraco e próximo, em intensidade, ao ruído térmico gerado pelo próprio detector CCD do sistema de espectroscopia, exigindo um tempo de exposição maior da amostra à fonte de radiação luminosa para que o sinal Raman se intensifique e se sobressaia ao ruído.

A proposta deste artigo, neste momento da pesquisa, é mostrar que é possível distinguir o sinal do ruído térmico em amostras adquiridas em intervalos de tempo na ordem de dez milissegundos com nitidez suficiente para identificar os picos de interesse no espectro da amostra analisada, usando métodos de processamento de sinais baseados em *wavelets*. Para isso será necessário reduzir o ruído térmico intrínseco ao sinal. O ruído térmico é de fato um ruído branco de alta frequência que se mantém constante em todo o deslocamento Raman, sendo possível reduzi-lo por meio da decomposição do

sinal original em várias frequências e filtrando as mais altas por onde ele se encontra disperso. Esse processo é denominado *wavelet de-noising*.

Materiais e Métodos

Para a realização deste trabalho foi usado um sistema Raman dispersivo composto de um laser de Titânio:Safira (Spectra Physics, CA, USA, modelo 3900S) sintonizado em 830 nm (infravermelho próximo) bombeado por um laser de Argônio (Spectra Physics, CA, USA, modelo Stabillite 2017). Para a detecção do sinal de espalhamento foi utilizado um espectrógrafo (Kaiser Optical Systems, modelo HoloSpec f/1.8i) com grade de difração de 200 linhas/mm, acoplado a um detector baseado em sensores CCD (Charge Coupled Device) com controlador e conversor AD, e um microcomputador com placa de aquisição. Para o tratamento e a análise dos espectros das amostras, foi usado um microcomputador do tipo PC compatível com sistema operacional MS Windows XP e software MATLAB com *Wavelet*, *WaveLab850* e *Wave_Matlab*.

Foram usadas três amostras distintas: naftalina, dente e urina. O dente foi aproveitado de outro experimento realizado no IP&D, UNIVAP.

O primeiro passo foi obter os espectros das amostras. Foram realizadas vinte leituras de cada amostra, sendo cinco para cada tempo de exposição, como se segue: de 1 ms, 10 ms, 100 ms e 1 s. As leituras de 1 s foram usadas como padrão para serem confrontadas com as demais.

O segundo passo foi remover o background, isto é, filtrar o sinal para eliminar a fluorescência. É

importante ressaltar que apenas a fluorescência foi atenuada durante esse processo permanecendo o ruído térmico praticamente inalterado.

O terceiro passo foi gerar os espectros no MATLAB usando a transformada de *wavelets*, agrupando-os por amostra e por tempo de aquisição. Em seguida foram feitas análises e comparações entre os espectros gerados com o intuito de verificar a possibilidade de se distinguir os picos do ruído térmico.

E por último, foram realizadas experiências com os sinais dos espectros usando *wavelet de-noising* e, em seguida, feita a comparação dos resultados para a conclusão deste artigo.

Resultados

Com nenhuma das amostras foi possível realizar uma leitura bem sucedida com duração de 1 ms. A Figura 1 contém um exemplo de espectro comumente encontrado. Note que não há qualquer evidência do sinal Raman, apenas ruído branco. Provavelmente o sinal Raman se encontra no mesmo nível ou abaixo do ruído térmico do sinal.

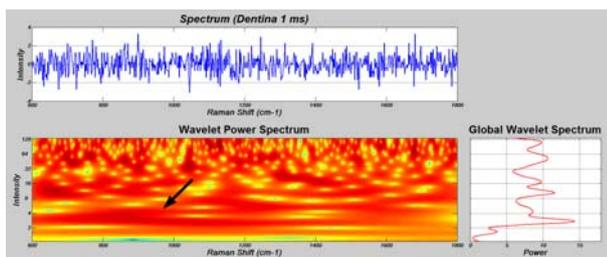


Figura 1- Espectro do dente com exposição de 1 ms. A seta indica o local do pico do cálcio.

Com um tempo de 10 ms de aquisição, os espectros começaram a adquirir forma. Em duas das três amostras estudadas, foram obtidos sinais claros e com identificação factível. A Figura 2 é de um espectro da mesma amostra da Figura 1, só que obtido com uma exposição de 10 ms.

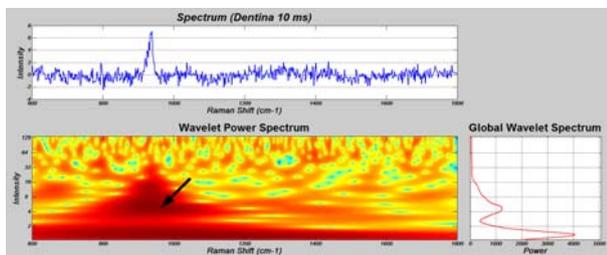


Figura 2- Espectro do dente com exposição de 10 ms. A seta indica o local do pico principal do espectro.

O espectro da naftalina, Figura 3, foi o mais claro das leituras de 10 ms enquanto que o da amostra de urina continha ruído excessivo.

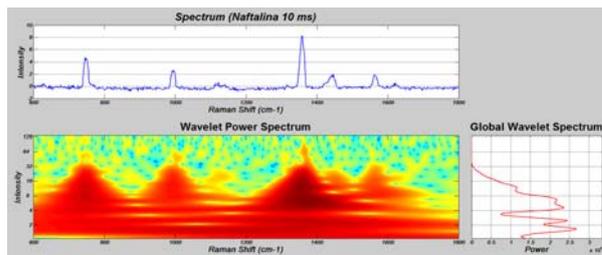


Figura 3- Espectro da naftalina com exposição de 10 ms.

É possível melhorar a qualidade do sinal dos espectros, desde que haja um sinal Raman mais intenso que os ruídos. Para isso, foi adotado um método baseado em *wavelets* conhecido como *wavelet de-noising* que se baseia na decomposição do sinal em diversas frequências, filtragem, seguida pela sua reconstrução. Para visualizar melhor o resultado desse método foi usada a ferramenta *Stationary Wavelet Transform De-noising 1-D*, que acompanha o *Wavelet Toolbox* do MATLAB.

Com o uso dessa ferramenta, foi possível melhorar o sinal Raman, atenuando-se o ruído térmico. Repare na diferença do sinal original na Figura 4 e do sinal após o *wavelet de-noising*, na Figura 5, respectivamente.

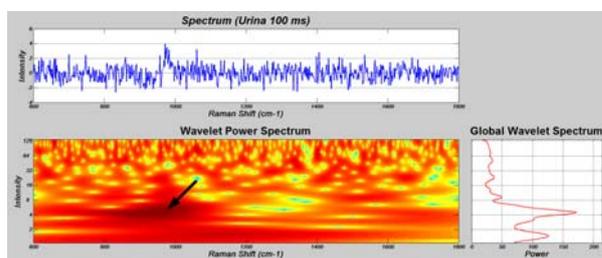


Figura 4- Espectro da amostra de urina com tempo de exposição de 100 ms, antes do *wavelet de-noising*.

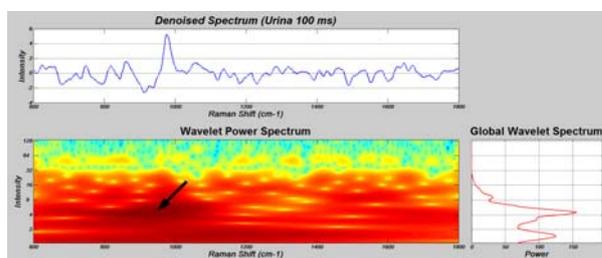


Figura 5- Espectro da amostra de urina com tempo de exposição de 100 ms, após a aplicação do *wavelet de-noising*.

Veja no gráfico denominado *Global Wavelet Spectrum* de ambos, como o ruído térmico que povoava a alta-frequência diminuiu sensivelmente após a aplicação do *wavelet de-noising*, adicionando contraste na relação sinal-ruído.

Agora compare a Figura 6 com a Figura 2. Ambas são relativas ao espectro do dente de 10 ms, mas o espectro da Figura 8 foi tratado com *wavelet de-noising*.

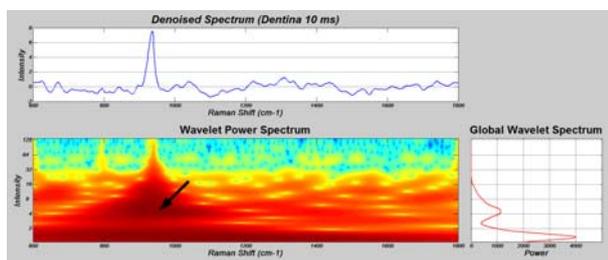


Figura 6- Espectro da amostra de dente de 10 ms após o *wavelet de-noising*.

Agora compare a Figura 6 com a Figura 7, que é do espectro do dente de 1s.

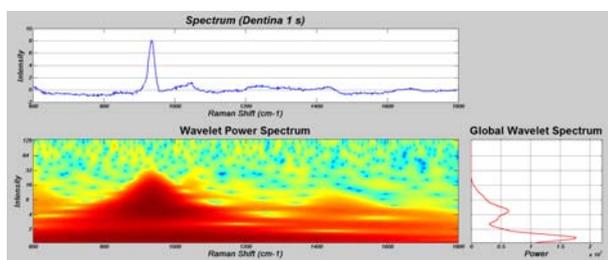


Figura 7- Espectro da amostra de dente de 1 s.

O ganho de qualidade no sinal que esse método proporciona, permite que as leituras das amostras se dêem em um intervalo de tempo menor, viabilizando a realização de diversos experimentos onde a velocidade de obtenção das leituras espectrais é um impedimento ou mesmo um ponto crítico para serem bem-sucedidos.

Discussão

Existem muitos aspectos dos *wavelets* que não foram utilizados neste trabalho, inclusive e particularmente, da energia eletromagnética que podem ser implementados através de *wavelet eletromagnetics* (KAISER, 1994).

De acordo com os trabalhos pesquisados, os parâmetros utilizados durante a análise e o processamento dos sinais também precisam ser refinados, o que certamente aproximará o resultado do espectro ideal e eliminará outros tipos de ruídos que porventura passaram despercebidos neste primeiro momento do trabalho.

Para os processamentos, tanto da análise quanto do filtro *de-noising wavelet*, é interessante adotar uma unidade de processamento de sinais digitais – DSP – para que não haja *lagging*, caso contrário, teremos uma espectrografia rápida, porém, com um processamento lento, prejudicando o desempenho de todo o sistema.

Conclusão

Esse trabalho foi desempenhado com três amostras distintas. Portanto, são apenas três dentre tantas existentes no Universo. Com certeza, o espectro de algumas delas podem ser lidos com muita facilidade pelo espectrômetro enquanto que de outras requerem um grande tempo de exposição ao laser, mesmo usando métodos baseados em *wavelets*. Da mesma forma, existem experimentos que necessitam de leituras na ordem de milissegundos, outros, na ordem de nano, pico ou mesmo femtossegundos. A idéia deste trabalho não é solucionar todos os casos, mas contribuir com algum avanço, mesmo porque, existem muitos trabalhos importantes sendo desenvolvidos que dependem da rapidez de aquisição desses espectros.

Não foi possível identificar o sinal Raman em todas as amostras com tempo de exposição laser de 10 ms, contudo, o trabalho ainda se encontra em desenvolvimento, de certo modo no início, e existem muitas variáveis, recursos em *wavelets* ainda não explorados, problemas na aquisição dos espectros, e porque não, a possibilidade de se encontrar uma solução para esses casos até a conclusão definitiva deste trabalho.

Referências

- KAISER, G. A Friendly Guide to Wavelets. Ed. Birkhäuser, 1994.
- BOLZAN, MAURÍCIO J. A. Análise da transformada em ondeletas aplicada em sinal geofísico. Revista Brasileira de Ensino de Física, v.26, n.1, p.37-41, 2004.
- TORRENCE, C., COMPO, G. P. A Practical Guide to Wavelet Analysis. Bulletin of the American Meteorological Society, v.79, n.1, p.61-78, 1998.
- LI, Q., LI, T., ZHUL, S. Improving medical/biological data classification performance by wavelet pre-processing. IEEE International Conference on Data Mining, Maebashi City, Japan, 2002.
- COLTHUP, N. B., DALY, L. H., WIBERLEY, S. E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd Ed., Ed. Academic Press, Inc., 1975.
- DEMTRÖDER, W. Laser Spectroscopy Basic Concepts and Instrumentation 2nd Enlarged Ed., Ed. Springer, 1996.