

# **Processamento automático de sinais de RPE por Transformada Discreta de Fourier**

Fábio Pelicano Borges Vieira

DISSERTAÇÃO APRESENTADA  
AO  
INSTITUTO DE MATEMÁTICA E ESTATÍSTICA  
DA  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO  
DE  
MESTRE EM CIÊNCIAS

Programa: Matemática Aplicada  
Orientadora: Profa. Dra. Joyce da Silva Bevilacqua

São Paulo, maio de 2015

# **Processamento automático de sinais de RPE por Transformada Discreta de Fourier**

Esta é a versão original da dissertação elaborada pelo  
candidato Fábio Pelicano Borges Vieira, tal como  
submetida à Comissão Julgadora.

# Agradecimentos

Começo agradecendo duas pessoas que foram diretamente responsáveis pela conclusão desse trabalho: a Professora Joyce, minha orientadora, e o Professor Orlando, que, mesmo sem reconhecimento oficial e sem os louros que acompanham o papel, também foi meu orientador nessa jornada da dissertação.

É preciso deixar claro o significado de serem meus orientadores, e não de um aluno típico de mestrado. Ambos souberam compreender que a vida profissional também era minha prioridade, e que a titulação seria um grande acréscimo a essa vida, e não um substituto. Entenderam perfeitamente meus sumiços em época de provas (não as que eu fazia como aluno, e sim as que aplicava como professor) e minhas promessas de que, assim que as correções terminassem, minha produtividade aumentaria de maneira exponencial.

Além disso, ambos toparam adotar uma “criança velha”, pois quando os encontrei, havia acabado de terminar os créditos, após 3 anos sem qualquer tipo de orientação. Não tinha a mais vaga ideia do que ainda me esperava pela frente, nem do quão exigente seria o processo de confecção da dissertação. Mesmo assim, ambos foram pacientes, e souberam entender minhas lacunas de formação. Por isso, os agradeço profundamente, e peço desculpas pelos momentos em que os decepcionei.

Em seguida, agradeço ao Professor Orfali, meu mentor desde o início da minha carreira de professor após a graduação e que, em momentos alternados, foi meu chefe, meu colega de trabalho e coautor de material didático. Não só pela orientação ao longo da trajetória, mas também pela paciência, já que minha titulação era fundamental na nossa relação de trabalho. Mesmo com todos os atrasos e percalços, ele soube respeitar meu processo, e nunca deixou de acreditar no meu trabalho. Também o agradeço enormemente, e a ele também devo desculpas pelas decepções ao longo do caminho.

Agradeço também à minha família, que soube lidar com as oscilações de humor tipicamente associadas ao processo de titulação. Mãe, Mariana e Louie, muito obrigado!

A Maria Cecília também merece meu agradecimento, por ter me auxiliado diversas vezes ao longo do caminho. Assim como o Thiago e o Lucas, por tantas ligações sem retorno e épocas de desaparecimento total. A Nana, o Eduardo, o Rodrigo, o Fernando, o Rafael... obrigado pela paciência!

Agradeço também ao Insper, por ter apostado em mim mesmo antes do título, e por ter me proporcionado uma expansão de horizontes em termos de carreira. E ao Anglo, não só pela

minha formação, mas também por ter aceitado a baixa disponibilidade de horários ao longo dos últimos anos.

Por fim, agradeço minha rainha, Cláudia. Mesmo já titulada, soube entender que eu ainda não estava lá, e me concedeu espaço para trabalhar nos momentos em que isso se fez necessário. Obrigado pelo apoio, gata!

# Resumo

VIEIRA, F. P. B. **Processamento automático de sinais de RPE por Transformada Discreta de Fourier**. 2015. 78 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Matemática e Estatística, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

Radiações ionizantes podem criar centros paramagnéticos em determinadas substâncias, sendo a quantidade criada proporcional à dose absorvida. Espectrômetros de RPE (Ressonância Paramagnética Eletrônica) são capazes de quantificar o número de centros criados, sendo, portanto, ferramentas adequadas para a área de dosimetria das radiações. Os espectros fornecidos por esses aparelhos apresentam, além da assinatura, que traz as informações de fato relevantes para o cálculo da dose, componentes indesejáveis devidas a ruído eletrônico e acoplamento da cavidade, que podem comprometer uma boa estimativa. Essas componentes podem ser separadas em ruído e linha de base, sendo a primeira de natureza aleatória e intrínseca a todos os equipamentos eletrônicos, e a segunda não-aleatória e específica da área de espectrometria. No caso dos espectrômetros de RPE, a linha de base tem, em diversas situações, característica linear. Nesse trabalho, desenvolveu-se um algoritmo para a remoção automática do ruído e do termo linear da linha de base de espectros de RPE, com o objetivo de se obter a amplitude pico a pico, cuja variação é proporcional à dose absorvida. O filtro é baseado em Transformada Discreta de Fourier e características físicas do sinal, não exigindo iterações nem escolhas do usuário. O filtro foi testado em sinais simulados e experimentais. Em ambos os casos, a assinatura foi corretamente extraída, com erro inferior a 0,5% nos casos simulados e permitindo corroborar a hipótese de proporcionalidade entre dose e amplitude pico a pico com dados experimentais.

Palavras-chave: RPE, filtragem de sinais, Transformada de Fourier, dosimetria

# Abstract

VIEIRA, F. P. B. **Automatic processing of EPR signals by means of the Discrete Fourier Transform**. 2015. 78 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Matemática e Estatística, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

Ionizing radiations can create, in some substances, paramagnetic centers in a quantity proportional to the absorbed dose. EPR (Electron Paramagnetic Resonance) spectrometers are capable of quantifying the amount of centers created, thus being adequate tools in the radiation dosimetry area. Spectra provided by these machines show, in addition to the signature, which brings the de facto relevant information for calculating the dose, undesirable components due to electronic noise and cavity coupling, which might compromise a good estimate. These components can be separated in noise and baseline, the first one being random in nature and intrinsic to all electronic equipment, and the second one not random and specific to the area of spectrometry. In the particular case of EPR spectrometers, the baseline has, in many situations, a linear characteristic. In this work, an algorithm for automatic removal of the noise and the linear component of the baseline from EPR spectra was developed, aiming to obtain the peak-to-peak amplitude, the variation of which is proportional to the absorbed dose. The filter is based on Discrete Fourier Transform and physical aspects of the signal, and does not demand iterations or choices from a user. The filter was tested in simulated and experimental signals. In both cases, the signature was correctly extracted, with error less than 0.5% in simulated cases and confirming the hypothesis of proportionality between dose and peak-to-peak amplitude in experimental data.

Keywords: EPR, signal filtering, Fourier Transform, dosimetry

# Sumário

Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	v
Abstract.....	vi
Lista de Abreviaturas .....	ix
Lista de Símbolos.....	x
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas .....	xiii
Introdução .....	1
Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	4
1.1    Sinais fornecidos por espectrômetros.....	4
1.2    Espectrometria de RPE.....	6
1.2.1    Interações hiperfinas.....	8
1.3.1    Espectrômetros de RPE.....	9
1.4    Modelagem matemática do sinal.....	11
1.4.1    Representação da amostragem.....	12
1.5    Filtragem do sinal.....	14
Processamento automático do sinal .....	17
2.1    Análise de Fourier .....	17
2.1.1    Série de Fourier .....	17
2.1.2    Domínio do tempo e domínio das frequências .....	18
2.1.3    Transformada de Fourier .....	19

2.1.4	Funções de interesse prático fora de $\mathcal{S}(\mathbb{R})$ .....	19
2.1.5	Transformada Discreta e Contínua de Fourier .....	20
2.2	Assinatura.....	22
2.2.1	Região de interesse da assinatura .....	22
2.2.2	TF da assinatura.....	25
2.2.3	TDF de uma amostragem da assinatura.....	27
2.2.4	Efeito da eliminação de frequências na amplitude pico a pico.....	28
2.3	Linha de base.....	32
2.4	Ruído .....	36
2.5	Construção do filtro.....	39
Resultados .....		40
3.1	Sinais simulados.....	40
3.1.1	Apenas um elétron desemparelhado, sem acoplamento hiperfino .....	40
3.1.2	Sinais de interesse prático.....	46
3.2	Sinais experimentais.....	53
3.2.1	Teflon.....	53
3.2.2	Hidroxiapatita .....	55
3.2.3	DL-alanina .....	57
3.2.4	Dosímetros de alanina padronizados .....	58
Conclusões .....		61
Referências Bibliográficas .....		62
Índice Remissivo.....		64



# Lista de Abreviaturas

RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
TF	Transformada de Fourier
TDF	Transformada Discreta de Fourier
TIF	Transformada Inversa de Fourier
TIDF	Transformada Inversa Discreta de Fourier

# Lista de Símbolos

$\{S_k\}$	Amostragem da função $S$
$w$	Assinatura
$B$	Campo magnético
$\lambda$	Frequência
$L$	Linha de base
$r$	Ruído
$S$	Sinal
$\hat{f}_\lambda$	TDF da função $f$ , calculada na frequência $\lambda$
$\hat{f}(\lambda)$	TF da função $f$ , calculada na frequência $\lambda$

# Lista de Figuras

Figura 1.1: (a) Espectro ideal e (b) espectro simulado de uma única transição.....	5
Figura 1.2: Espectro de RPE de uma substância com apenas um elétron desemparelhado, sem influência de outros campos magnéticos, (a) sem e (b) com ruído e linha de base. ....	6
Figura 1.3: Variação da diferença energética $\Delta E$ entre os níveis permitidos em função da intensidade $B_0$ do campo magnético aplicado .....	7
Figura 1.4: Desdobramento do espectro devido à interação hiperfina.....	8
Figura 1.5: Espectrômetro Bruker, modelo EMXplus .....	9
Figura 1.6: Componentes principais de um espectrômetro de RPE. (Retirada de Eaton <i>et al.</i> , 2010) .....	9
Figura 1.7: Sinal típico de RPE, com as componentes destacadas e linha de base (a) linear e (b) polinomial do 3º grau.....	10
Figura 1.8: Espectros experimentais de (a) hidroxiapatita natural irradiada e (b) DL-alanina.....	11
Figura 1.9: Exemplos de espectros com ressonância em (a) $m = 1$ e (b) $m = 2$ valores de $B_j$ .	13
Figura 1.10: Espectros experimentais e suas respectivas simulações com base na Equação (1.13). .....	14
Figura 1.11: (a) Sinal simulado com ressonância em $m = 1$ valor de $B_j$ e suas componentes; (b) Módulo da TDF do sinal e de cada componente .....	15
Figura 2.1: Região de interesse de $w_{tr}$ , em função de $B_{tr}$ e $c$ . Na região hachurada, tem-se $ w_{tr}  \geq \epsilon \cdot  w_{tr} _{max}$ .....	23
Figura 2.2: (a) $w$ e (b) $ \hat{w} $ para $a = c = 0,05$ e $B_{tr} = 0,5$ .....	26
Figura 2.3: Região de interesse de $w_{tr}$ em função de $\epsilon$ .....	27
Figura 2.4: Largura da região de interesse do módulo da TDF de $w_{tr}$ em função de $\epsilon$ . ....	28
Figura 2.5: Possível diferença entre os valores de $h$ e $(h)_A$ .....	29
Figura 2.6: Relação entre $\lambda_{max}$ e $(\lambda_{max})_A$ .....	30

Figura 2.7: Efeito do corte para (a) $c = 0,001$ , (b) $c = 0,01$ e (c) $c = 0,1$ .	32
Figura 2.8: Efeito da remoção da linha de base caso o suporte da assinatura não esteja contido na primeira metade do sinal	35
Figura 2.9: Ajuste de uma derivada de Gaussiana ao módulo da TDF do sinal para obtenção de $\lambda_{corte}$	38
Figura 3.1: Ilustração dos casos com valores mínimo e máximo de $c$ e $\sigma$	41
Figura 3.2: Sinais com as 4 possibilidades de linhas de base acrescentadas a cada um dos casos simulados anteriormente	43
Figura 3.3: Sinais simulados de teflon, hidroxiapatita e DL-alanina	47
Figura 3.4: Sinais de teflon com as 4 possibilidades de linhas de base	47
Figura 3.5: Sinais de hidroxiapatita com as 4 possibilidades de linhas de base	49
Figura 3.6: Sinais de DL-alanina com as 4 possibilidades de linhas de base	51
Figura 3.7: Espectros experimentais de teflon.	54
Figura 3.8: Espectros experimentais de teflon filtrados.	54
Figura 3.9: Espectros experimentais de hidroxiapatita	55
Figura 3.10: Espectros experimentais de hidroxiapatita filtrados	56
Figura 3.11: Espectros experimentais de DL-alanina.	57
Figura 3.12: Espectros experimentais de DL-alanina filtrados.	58
Figura 3.13: Espectros de dosímetros de alanina padronizados irradiados com Co-60.	59
Figura 3.14: Espectros de dosímetros de alanina padronizados filtrados	59
Figura 3.15: Relação entre as doses e as amplitudes pico a pico dos dosímetros de alanina padronizados	60

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Relação entre $\lambda$ e $\epsilon$ .	24
Tabela 2.2: Valores de $c$ utilizados na simulação.	30
Tabela 2.3: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico em função de $c$ e $\epsilon$ .	31
Tabela 3.1: Comparação do erro relativo obtido com $\lambda_{corte}$ fixo (linha superior de cada célula) e automático (linha inferior de cada célula).	42
Tabela 3.2: Comparação entre o valor ideal da frequência de corte para $\epsilon = 0,0001$ e o obtido automaticamente pelo filtro	43
Tabela 3.3: Erro obtido com remoção da linha de base ( $p = 1$ e $q = 2$ ) com o método MTIDF (linha superior de cada célula) e com o método MPOL1 (linha inferior de cada célula)	44
Tabela 3.4: Erro obtido com remoção da linha de base ( $p = 5$ e $q = -2$ ) com o método MTIDF (linha superior de cada célula) e com o método MPOL1 (linha inferior de cada célula)	45
Tabela 3.5: Erro obtido com remoção da linha de base ( $p = -1$ e $q = -2$ ) com o método MTIDF (linha superior de cada célula) e com o método MPOL1 (linha inferior de cada célula)	45
Tabela 3.6: Erro obtido com remoção da linha de base ( $p = -5$ e $q = 2$ ) com o método MTIDF (linha superior de cada célula) e com o método MPOL1 (linha inferior de cada célula)	46
Tabela 3.7: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico do teflon em função de $\sigma$ para linha de base com $p = 1$ e $q = 2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.	48
Tabela 3.8: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico do teflon em função de $\sigma$ para linha de base com $p = 5$ e $q = -2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.	48
Tabela 3.9: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico do teflon em função de $\sigma$ para linha de base com $p = -1$ e $q = -2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.	48
Tabela 3.10: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico do teflon em função de $\sigma$ para linha de base com $p = -5$ e $q = 2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.	49
Tabela 3.11: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da hidroxiapatita em função de $\sigma$ para linha de base com $p = 1$ e $q = 2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.	50

Tabela 3.12: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da hidroxiapatita em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = 5$  e  $q = -2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1..... 50

Tabela 3.13: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da hidroxiapatita em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = -1$  e  $q = -2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1..... 50

Tabela 3.14: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da hidroxiapatita em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = -5$  e  $q = 2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1..... 51

Tabela 3.15: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da DL-alanina em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = 1$  e  $q = 2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1..... 52

Tabela 3.16: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da DL-alanina em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = 5$  e  $q = -2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1..... 52

Tabela 3.17: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da DL-alanina em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = -1$  e  $q = -2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1..... 52

Tabela 3.18: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da DL-alanina em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = -5$  e  $q = 2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1..... 53

Tabela 3.19: Doses estimadas dos espectros HA4, HA5 e HA6, obtidas por regressão linear ..... 56

# Introdução

O problema de se estimar a dose de radiação absorvida por uma substância surgiu logo após a descoberta dos raios X, em 1896, quando se concluiu que a exposição à radiação era capaz de remover pelos e tratar doenças de pele (Pusey, 1900). A partir dessa constatação, surgiu o uso terapêutico da radiação, tornando-se cada vez mais importante se estimar a dose absorvida, para maximizar a razão entre a cura e os danos causados ao tecido. Com os avanços tecnológicos, a questão da dosimetria também passou a ser importante na área de exposições acidentais devidas a acidentes nucleares, já que uma estimativa adequada da dose é fundamental para que se determine o tratamento adequado.

Em alguns materiais, a exposição às radiações ionizantes cria centros paramagnéticos, ou seja, locais em que há orbitais com elétrons desemparelhados (Schauer *et al.*, 2006). Como a dose absorvida é proporcional à quantidade de centros paramagnéticos criados, ou seja, à quantidade de radicais livres formados (Desrosiers *et al.*, 2001), quantificá-los é um método de estimativa de dose.

Um aparelho capaz de quantificar esses centros é o espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), baseado no fenômeno descoberto pelo físico russo Yevgeny Konstantinovich Zavoisky em 1944 (Eaton *et. al.*, 1998).

Assim como qualquer sinal fornecido por equipamentos eletrônicos, o espectro obtido através de um espectrômetro de RPE traz, além das informações relativas à dose, valores espúrios, que podem comprometer a correta aferição da dose absorvida. Os espectros típicos de RPE são formados pela sobreposição de três tipos de sinal: a assinatura, característica do material analisado e cuja variação da amplitude pico a pico é diretamente proporcional à dose absorvida; o ruído, de natureza aleatória e de pequenas intensidades; e a linha de base, resultante da interação entre a cavidade do ressonador e a amostra, e que pode assumir diversos formatos.

O ruído é intrínseco a todos os equipamentos eletrônicos, e uma forma de minimizá-lo é através de refinamentos tecnológicos dos espectrômetros. Porém, além da impossibilidade de eliminá-lo totalmente via melhoria de *hardware*, isso também pode não ser viável do ponto de vista econômico, já que espectrômetros de RPE não são aparelhos simples e medem sinais de intensidades extremamente baixas. A linha de base, por sua vez, é um fenômeno comum às diferentes espectrometrias, não sendo de fácil eliminação por melhoria de *hardware*.

Uma forma experimental de melhorar os espectros é aumentar o intervalo de tempo de aquisição, realizando-se múltiplas varreduras. Porém, essa técnica fica limitada tanto pelos intervalos de

tempo, quanto pelo fato de que, em algumas substâncias, o decaimento acontece rapidamente, podendo modificar a assinatura entre uma varredura e outra.

Dessa forma, o tratamento matemático do sinal obtido se mostra uma alternativa interessante, tanto pelo baixo custo, quanto pela rapidez. De modo geral, a eliminação de ruídos eletrônicos é feita por aplicação de um filtro passa-baixa na Transformada Discreta de Fourier (TDF) do sinal, com frequência de corte fixa ou escolhida pelo usuário.

A eliminação do ruído por essa técnica em diversas aplicações eletrônicas está estabelecida há muito tempo (Papoulis, 1977), mas a linha de base é um problema característico de cada tipo de espectrometria, e não há uma abordagem única para sua supressão. É possível se fazer ajuste polinomial com pontos do espectro escolhidos por um usuário (Mazet *et al.*, 2005) ou utilizar técnicas de inferência Bayesiana (Sivia *et al.*, 1992), mas recentemente técnicas baseadas na Transformada Wavelet Discreta (TWD) têm sido sugeridas (Galloway *et al.*, 2009). Métodos automáticos iterativos baseados em Transformada de Hilbert-Huang foram propostos para eliminar linhas de base de sinais de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ , mas sem levar em conta a origem física do fenômeno analisado (Dezfouli *et al.*, 2014).

Nesse trabalho, baseando-se na análise física do fenômeno, sugere-se uma técnica automática e não-iterativa para a obtenção da assinatura de espectros de RPE, utilizando-se apenas a TDF do espectro obtido. Construiu-se um filtro de dois passos, que primeiramente elimina o termo linear da linha de base e, em seguida, aplica um filtro passa-baixa, para a remoção do ruído. Ao final do processo, o algoritmo fornece a amplitude pico a pico da assinatura.

Para se verificar a eficácia do filtro, foram simulados sinais baseados na teoria de RPE, com diferentes características de assinatura, ruído e linha de base, todos com amplitude pico a pico conhecida, e o filtro foi aplicado, comparando-se a amplitude obtida com a conhecida. Além disso, também foram feitas simulações da remoção da linha de base com um método de ajuste polinomial, para fins de comparação.

Em seguida, o filtro foi testado em espectros experimentais, obtidos com um espectrômetro Bruker EMXplus, operando na banda X. As amplitudes pico a pico obtidas foram correlacionadas com as doses com as quais as amostras foram irradiadas, conhecidas *a priori*, e corroborou-se a hipótese da proporcionalidade entre a dose e a amplitude.

O texto está organizado da seguinte forma: no Capítulo 1, descreve-se o sinal fornecido por espectrômetros de RPE, tanto a origem física quanto a modelagem matemática. Nesse mesmo capítulo são caracterizados a assinatura, o ruído e a linha de base, e os desafios da remoção dos dois últimos.



O Capítulo 2 é dedicado à construção do filtro automático de remoção dos valores espúrios, evidenciando as características físicas e matemáticas que o viabilizam.

No Capítulo 3 são destacados os resultados da aplicação do filtro, tanto sobre sinais simulados, quanto sobre espectros experimentais.

# Capítulo 1

## Ressonância Paramagnética Eletrônica

Nesse capítulo, serão descritos os sinais fornecidos por espectrômetros de RPE. A partir da descrição física do fenômeno será feita sua modelagem matemática e, em seguida, será discutida a filtragem do sinal, ou seja, a remoção do ruído e da linha de base.

### 1.1 Sinais fornecidos por espectrômetros

As técnicas de espectrometria se baseiam na medição da energia absorvida ou devolvida por uma substância para certos valores de uma variável controlada pelo espectrômetro. Denotando a medida dessa energia por  $S$ , temos que o sinal é uma função  $S: A \rightarrow \mathbb{R}$ , sendo  $A$  um intervalo.

Do ponto de vista da física quântica, idealmente, sequer se exige que a função  $S$  seja contínua em  $A$ . Considere um espectrômetro ideal capaz de fornecer radiação em todas as frequências  $\lambda$  possíveis, ou seja,  $\lambda \in \mathbb{R}_+$ . Considere, também, que a substância irradiada tenha apenas dois níveis permitidos de energia,  $E_1$  e  $E_2$ .

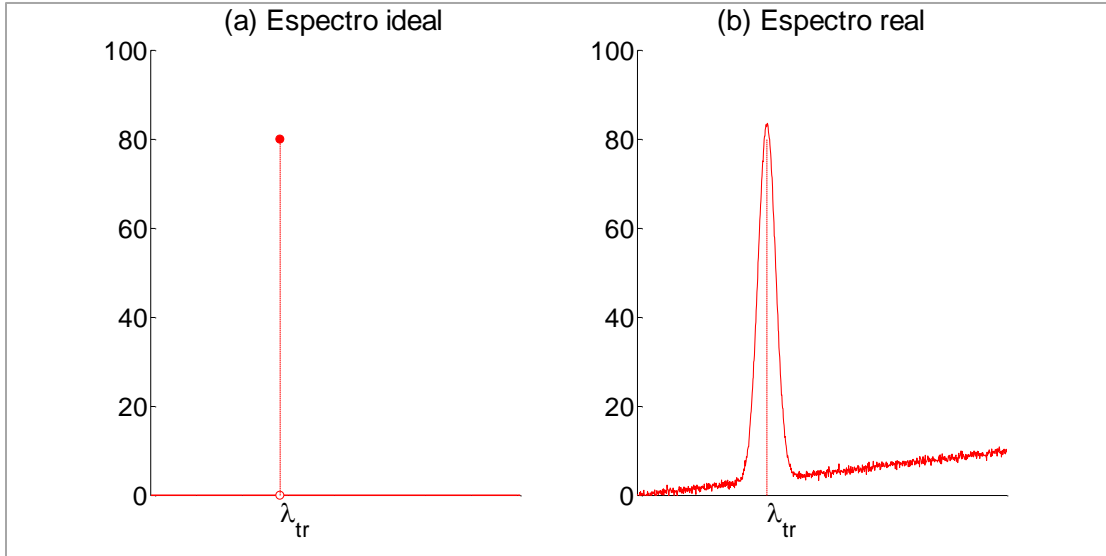
De acordo com Banwell (1994), a teoria prevê que, para haver uma transição do nível  $E_1$  para o nível  $E_2$ , é necessário que a radiação incidente tenha frequência  $\lambda_{tr}$  igual a

$$\lambda_{tr} = \frac{E_2 - E_1}{2\pi\hbar} \quad (1.1)$$

sendo  $\hbar$  a constante reduzida de Planck:

$$\hbar = 6,58211928 \cdot 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s} \quad (1.2)$$

Se o espectrômetro mede a energia absorvida pela amostra em função da frequência da radiação, o valor medido será nulo exceto para  $\lambda = \lambda_{tr}$ , como mostra a Figura 1.1a. Porém, essa situação ideal não ocorre na realidade e o sinal fornecido por um espectrômetro se assemelha à Figura 1.1b.



**Figura 1.1: (a) Espectro ideal e (b) espectro simulado de uma única transição**

Em relação ao espectro ideal, notam-se três diferenças no espectro real: a absorção ocorre em uma faixa de frequências em torno de  $\lambda_{tr}$ , o sinal sofre pequenas oscilações e, à medida em que a frequência aumenta, detecta-se absorvância crescente mesmo para frequências distantes de  $\lambda_{tr}$ .

A absorção em uma faixa de frequências se dá porque a janela de varredura tem tamanho finito. Essa faixa de frequências contém as informações relevantes do espectro, denominadas por assinatura. As pequenas oscilações são típicas de aparelhos eletrônicos e compõem o ruído, sendo de natureza aleatória. A detecção de absorção mesmo para frequências distantes de  $\lambda_{tr}$  é um fenômeno intrínseco aos espectrômetros, não aleatório e que ocorre mesmo sem uma amostra, chamado linha de base.

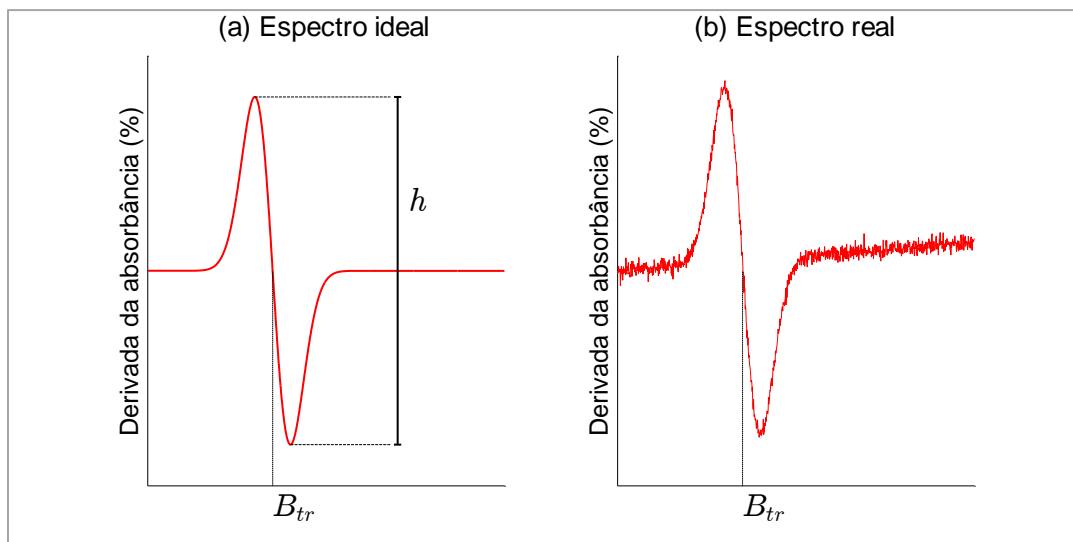
Dessa forma, a função  $S$  é dada pela superposição de três componentes: a assinatura  $w$ , o ruído  $r$  e a linha de base  $L$ .

$$S(t) = w(t) + r(t) + L(t) \quad (1.3)$$

$t$  é a variável controlada pelo espectrômetro, podendo assumir diferentes significados físicos, dependendo do tipo de espectrometria em questão. Em espectrômetros de RPE, a variável controlada é a intensidade  $B$  do campo magnético e a variável medida é a derivada da absorvância, não a absorvância em si.

Para um único elétron desemparelhado sofrendo uma única transição em  $B = B_{tr}$ , desconsiderando-se a influência de todos os outros campos magnéticos, a assinatura se

assemelha à Figura 1.2a, mas o sinal fornecido pelo espectrômetro está ilustrado na Figura 1.2b. Na área de dosimetria, o objetivo é obter, a partir do sinal completo, apenas a amplitude pico a pico  $h$  da assinatura.



**Figura 1.2:** Espectro de RPE de uma substância com apenas um elétron desemparelhado, sem influência de outros campos magnéticos, (a) sem e (b) com ruído e linha de base.

## 1.2 Espectrometria de RPE

O resumo teórico aqui apresentado foi baseado no livro de Eaton *et al.* (2010), em que referências mais detalhadas podem ser encontradas.

As transições energéticas estudadas na espectrometria de RPE se devem, predominantemente, à interação de um elétron desemparelhado da amostra com um campo magnético produzido pelo ímã do espectrômetro.

Considere que o espectrômetro aplique, sobre o elétron, um campo magnético de intensidade  $B_0$ . Devido ao momento magnético do elétron, ele se alinha ao campo magnético aplicado, adquirindo um de dois estados energéticos possíveis: paralelo ao campo, com momento  $m_e = -\frac{1}{2}$ , ou antiparalelo ao campo, com momento  $m_e = +\frac{1}{2}$ . Esse fenômeno é conhecido como Efeito Zeeman.

A diferença energética entre esses dois estados é dada por

$$\Delta E = g \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (1.4)$$

sendo  $g$  o fator-g e  $\mu_B$  o magneton de Bohr.

O espectrômetro irradia a amostra com uma radiação de frequência  $\nu$ . De acordo com a relação de Planck Einstein, a energia exigida para a transição é dada por:

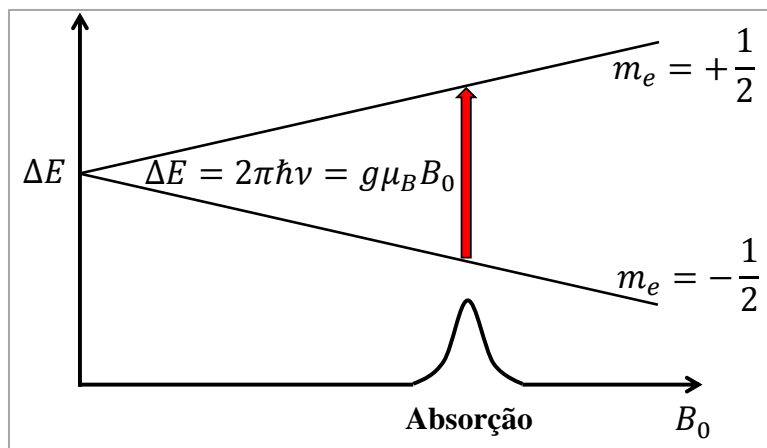
$$\Delta E = 2\pi\hbar \cdot \nu \quad (1.5)$$

Na transição, ou ressonância, tem-se

$$\Delta E = 2\pi\hbar \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot B_0 \quad (1.6)$$

Em átomos e moléculas paramagnéticos, os estados  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$  possuem populações diferentes, de modo que a excitação faz com que a diferença energética aumente quando  $B_0$  aumenta.

Pode-se ilustrar a relação (1.6) através da Figura 1.3.



**Figura 1.3: Variação da diferença energética  $\Delta E$  entre os níveis permitidos em função da intensidade  $B_0$  do campo magnético aplicado**

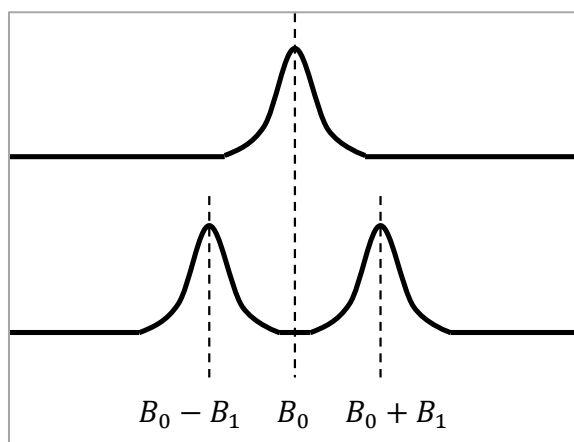
Há, portanto, duas formas de se atingir a ressonância: fixando-se a intensidade  $B_0$  do campo e variando-se a frequência  $\nu$  da radiação ou fixando-se  $\nu$  e variando-se  $B_0$ .

Dadas as dificuldades de se fazer uma varredura de frequências da radiação e o fato da detecção do sinal ser feita por meio de uma cavidade de ressonância, a maioria dos espectrômetros de RPE opera com frequência  $\nu$  constante, na região das microondas, e varia a intensidade do campo  $B_0$  aplicado. Esse é o caso do espectrômetro Bruker EMXplus utilizado nesse trabalho, que opera na banda X (aproximadamente 9,8 GHz).

### 1.2.1 Interações hiperfinas

Os núcleos dos átomos também podem ter momento magnético e produzir um campo magnético local sobre o elétron desemparelhado. A interação entre o elétron e os núcleos é chamada interação hiperfina e provoca um desdobramento do espectro.

Como o momento magnético do núcleo produz um campo magnético local de intensidade  $B_1$  no elétron, esse campo se opõe ou contribui ao campo  $B_0$  aplicado pelo ímã do espectrômetro. Dessa forma, a ressonância passa a ocorrer em duas intensidades do campo aplicado:  $B_0 - B_1$  e  $B_0 + B_1$ . A Figura 1.4 ilustra esse comportamento.



**Figura 1.4: Desdobramento do espectro devido à interação hiperfina**

Se houver outros núcleos com momento magnético e outros elétrons desemparelhados, o espectro se desdobra sucessivas vezes, produzindo uma assinatura característica do material.

### 1.3.1 Espectrômetros de RPE

A Figura 1.5 exibe um espectrômetro Bruker, modelo EMXplus, o qual foi utilizado para produzir os espectros experimentais utilizados neste trabalho.



Figura 1.5: Espectrômetro Bruker, modelo EMXplus

Um esquema simplificado de um espectrômetro de RPE pode ser visualizado na Figura 1.6.

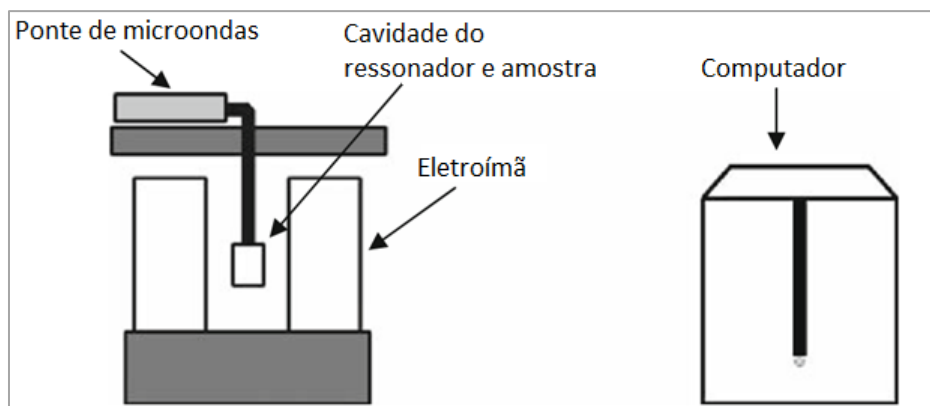
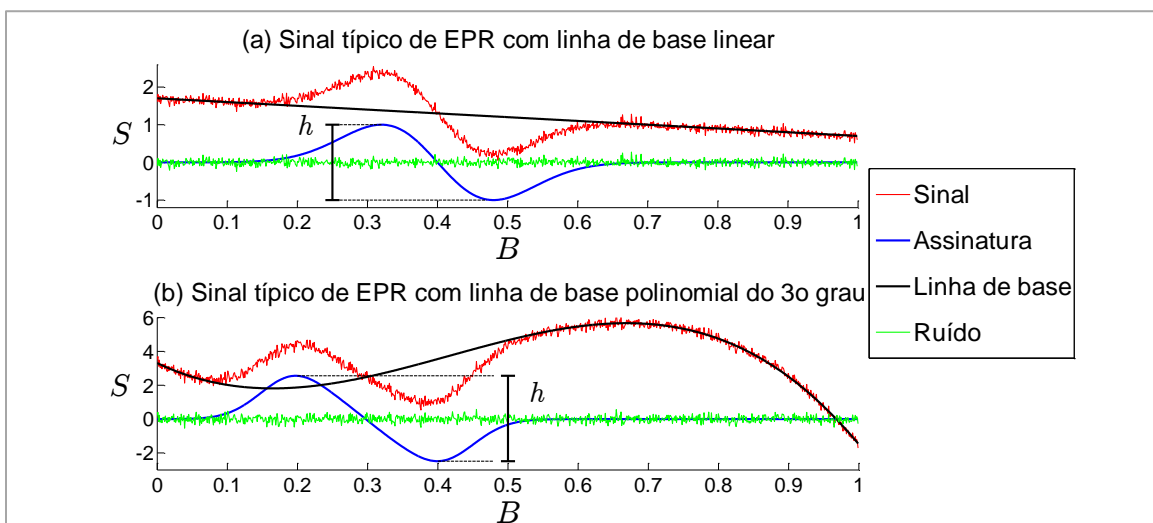


Figura 1.6: Componentes principais de um espectrômetro de RPE. (Retirada de Eaton *et al.*, 2010)

A fonte de radiação eletromagnética e o detector ficam em um compartimento chamado ponte de microondas. A amostra fica na cavidade do ressonador, que ajuda a amplificar o sinal, e o campo magnético é controlado por um eletroímã. O sinal é enviado a um computador, para que seja processado e, posteriormente, analisado. (Eaton *et al.*, 2010)

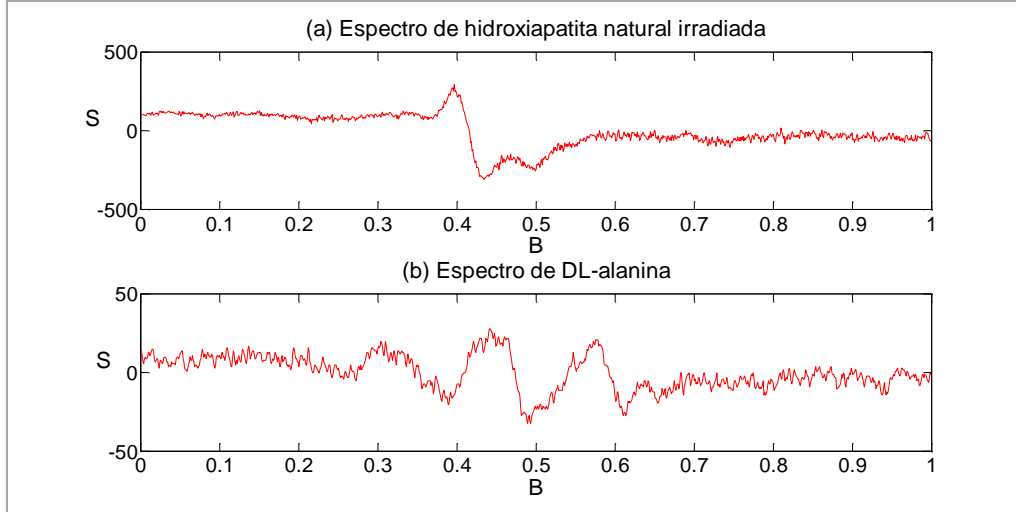
A Figura 1.7 ilustra, em vermelho, dois espectros simulados, com a assinatura em azul, o ruído em verde e a linha de base em preto.



**Figura 1.7: Sinal típico de RPE, com as componentes destacadas e linha de base (a) linear e (b) polinomial do 3º grau.**

Na Figura 1.8, ilustram-se espectros reais da hidroxiapatita natural irradiada e da DL-alanina, obtidos com o espectrômetro Bruker.





**Figura 1.8: Espectros experimentais de (a) hidroxiapatita natural irradiada e (b) DL-alanina.**

## 1.4 Modelagem matemática do sinal

Aproximando a absorvância por uma função gaussiana em torno de  $B_{tr}$ , a assinatura devida a um único elétron desemparelhado, sem a interação hiperfina, pode ser modelada como uma derivada de gaussiana:

$$w(B) = -\frac{a \cdot (B - B_{tr})}{c^2} \cdot e^{-\frac{(B-B_{tr})^2}{2 \cdot c^2}} \quad (1.7)$$

Porém, a presença de mais de um elétron desemparelhado, assim como o acoplamento hiperfino, faz com que ocorra ressonância não apenas no valor  $B_{tr}$ , mas sim nos valores  $B_1, B_2, \dots, B_m$ ,  $m \in \mathbb{N}$ . Para cada  $B_j$ ,  $j = 1, \dots, m$ , há um valor  $a_j$  de  $a$  e um valor  $c_j$  de  $c$ , de modo que a assinatura pode ser escrita como

$$w(B) = \sum_{j=1}^m -\frac{a_j \cdot (B - B_j)}{c_j^2} \cdot e^{-\frac{(B-B_j)^2}{2 \cdot c_j^2}} \quad (1.8)$$

O ruído  $r$  é do tipo Gaussiano Branco Aditivo (*Additive White Gaussian Noise* – AWGN). Quando amostrado segue, portanto, uma distribuição normal de média nula e desvio-padrão  $\sigma$ . Escreve-se

$$r_k \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2) \quad (1.9)$$

A linha de base pode assumir diversos formatos, sendo resultado da interação entre a cavidade do ressonador, o tubo e a substância analisada. Em muitas situações, é possível se obter o espectro de modo que a linha de base seja linear: (Banwell, 1994)

$$L(B) = p \cdot B + q \quad (1.10)$$

com  $p, q \in \mathbb{R}$ .

A intensidade  $B$  do campo, a rigor, pode assumir qualquer valor real positivo. Na prática, o espectrômetro faz uma varredura de valores de  $B$  compreendidos em um intervalo  $[B_i, B_f]$ , sendo que a escolha de  $B_i$  e  $B_f$  depende da substância que será analisada. No caso de um espectrômetro operando na banda X, o valor  $B = 3380 \text{ G}$ , que é o valor teórico de ressonância de um elétron livre, pertence ao intervalo  $[B_i, B_f]$ .

Para facilitar as análises desse trabalho, considere que a variável  $B$  seja usada como uma normalização adimensional da verdadeira intensidade  $B^*$  do campo:

$$B = \frac{B^* - B_i}{B_f - B_i} \quad (1.11)$$

Dessa forma,  $B$  assume valores no intervalo  $[0,1]$ , o que será útil nas análises subsequentes.

### 1.4.1 Representação da amostragem

Considere que o espectrômetro de RPE faz a varredura em  $N$  valores igualmente espaçados do intervalo  $[0,1]$ :

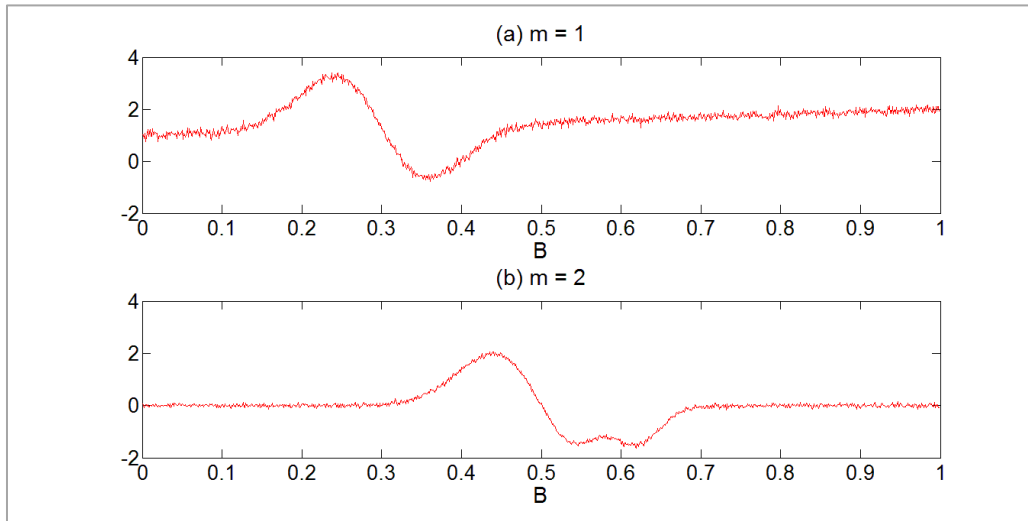
$$B_k = \frac{k}{N}, \quad k = 0, 1, \dots, (N - 1) \quad (1.12)$$

Nessa formulação, o maior valor de  $B_k$  é  $B_{N-1} = \left(1 - \frac{1}{N}\right)$ .

O sinal fornecido por um espectrômetro de RPE é uma amostragem da função  $S$  nos  $N$  campos  $B_k = \frac{k}{N}$ ,  $k = 0, 1, \dots, (N - 1)$ , podendo ser aproximado por

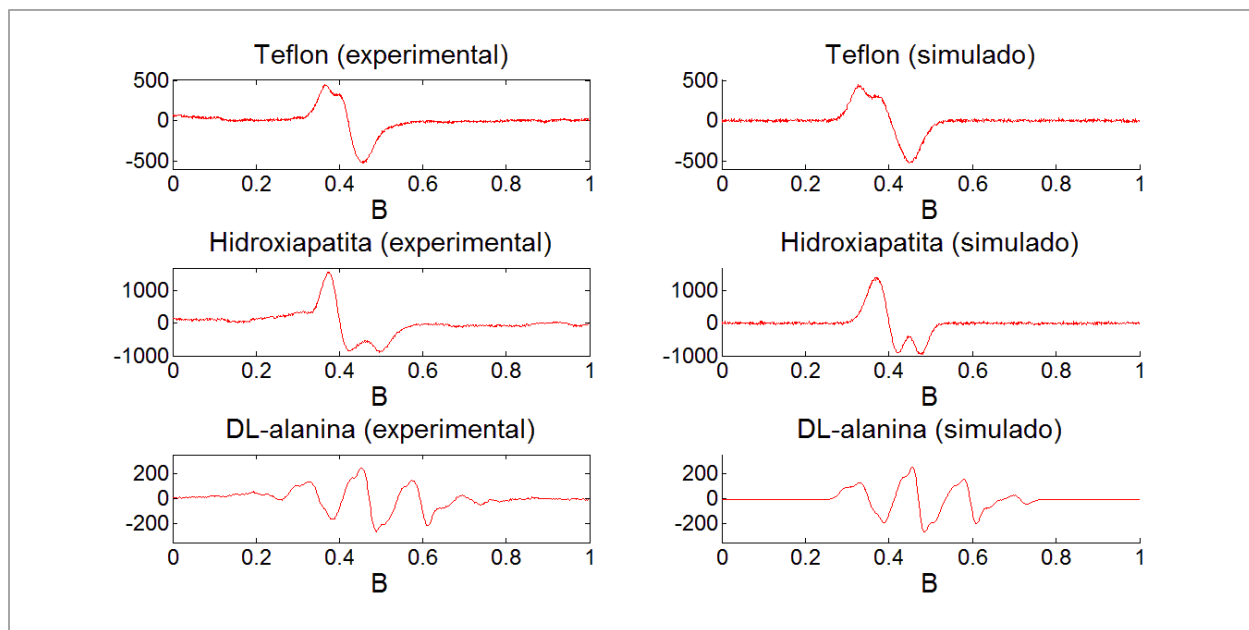
$$S_k = \sum_{j=1}^m -\frac{a_j \cdot \left(\frac{k}{N} - B_j\right)}{c_j^2} \cdot e^{-\frac{\left(\frac{k}{N} - B_j\right)^2}{2 \cdot c_j^2}} + r_k + p \cdot \frac{k}{N} + q \quad (1.13)$$

A Figura 1.9 exibe duas amostragens simuladas de  $N = 1024$  pontos igualmente espaçados, uma com ressonância em apenas um valor  $B_1$  ( $m = 1$ ) e outra com ressonância em dois valores,  $B_1$  e  $B_2$  ( $m = 2$ ).



**Figura 1.9:** Exemplos de espectros com ressonância em (a)  $m = 1$  e (b)  $m = 2$  valores de  $B_j$ .

Com essa formulação, é possível simular diversos sinais de interesse prático, como do teflon, da hidroxiapatita natural e da DL-alanina. A Figura 1.10 exibe espectros experimentais dessas substâncias, obtidos no espectrômetro Bruker EMXplus, e sinais simulados com base na Equação (1.13).



**Figura 1.10: Espectros experimentais e suas respectivas simulações com base na Equação (1.13).**

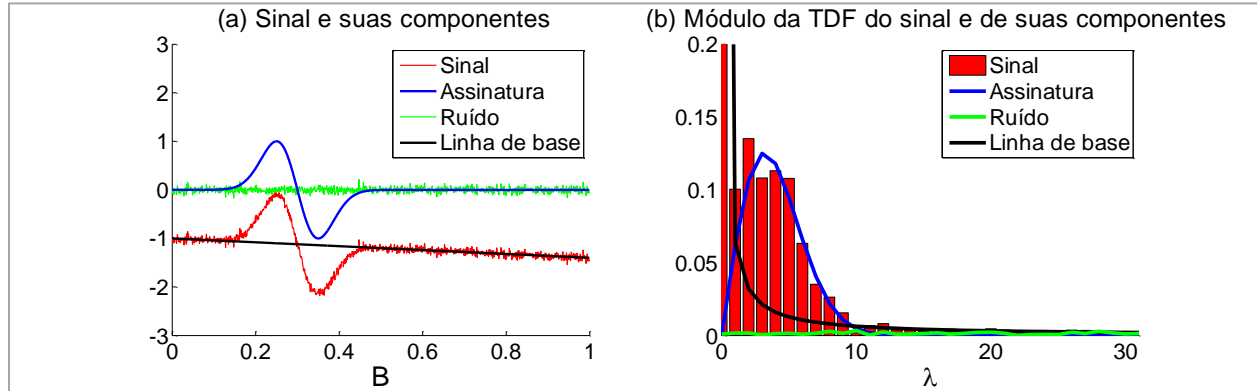
## 1.5 Filtragem do sinal

O objetivo é extrair a assinatura  $w$  da amostra, eliminando-se os valores espúrios da linha de base  $L$  e do ruído  $r$  e, ao mesmo tempo, preservando-se o máximo possível de  $w$ . A minimização ou eliminação desses valores será feita por pós-processamento matemático do sinal, foco deste trabalho.

Para essa etapa, cada componente do sinal será analisada individualmente, no domínio da variável controlada pelo espectrômetro ou em outro, através de transformadas. A análise física e matemática do modelo mostrará que tanto o ruído quanto a linha de base podem ser adequadamente tratados no domínio das frequências, o que justifica o uso da Análise de Fourier como ferramenta central para o trabalho.

Nas discussões subsequentes, os termos *domínio do tempo*, *domínio do campo* e *domínio das frequências* serão constantemente utilizados. De maneira simplificada, os termos *domínio do campo* e *domínio do tempo* são matematicamente equivalentes, sendo o primeiro preferido neste trabalho para manter a coerência física com o fenômeno da RPE, e referem-se ao sinal propriamente dito. Já o termo *domínio das frequências* refere-se à Transformada de Fourier (TF) ou à Transformada Discreta de Fourier (TDF) desse sinal, independentemente de qual foi o termo usado para descrever a variável controlada pelo espectrômetro.

A Figura 1.11 mostra um sinal simulado com ressonância em apenas  $m = 1$  valor da intensidade do campo magnético, tanto no domínio do campo, quanto no domínio das frequências, através do módulo da TDF. Em ambos os domínios, estão destacadas, também, cada uma das componentes do sinal.



**Figura 1.11: (a) Sinal simulado com ressonância em  $m = 1$  valor de  $B_j$  e suas componentes; (b) Módulo da TDF do sinal e de cada componente**

No termo AWGN, a palavra *white* é uma referência ao fato de que a cor branca possui a mesma intensidade de emissão em todas as frequências do espectro visível. Analogamente, um ruído branco é aquele que, quando analisado no domínio das frequências, é uma função constante.

O conceito acima aplica-se de maneira exata apenas a um ruído branco teórico, que se estenda por uma banda de largura infinita. Ao se tomar uma amostragem de um ruído branco, as intensidades também formarão um ruído branco ao longo das frequências do espectro.

Como não há distinção entre o comportamento do AWGN no domínio do tempo e no domínio das frequências, *a priori* ele poderia ser tratado de maneira indistinta em ambos. Porém, o comportamento das outras componentes muda significativamente de um domínio para o outro, de modo que é mais simples lidar com o AWGN no domínio das frequências. Dada a presença do AWGN de maneira aleatória no domínio do tempo, não é necessária resolução temporal na sua análise, sendo a filtragem da TDF uma ferramenta eficaz para seu tratamento. No trabalho aqui desenvolvido, o problema central constituiu-se na obtenção automática da frequência de corte do filtro.

No caso da linha de base, há compartilhamento de frequências com a assinatura, de modo que uma simples filtragem na TDF não será eficaz. Nesse trabalho, propõe-se uma nova técnica de

tratamento da linha de base por eliminação da parte imaginária da TDF do sinal, muito eficaz quando o termo linear for dominante, a qual será descrita detalhadamente na Seção 2.3.

Além disso, também será usada uma técnica clássica, de ajuste polinomial, para fins de comparação. Como tanto o ruído quanto a assinatura apresentam dados simétricos em relação ao nível nulo, o ajuste de um polinômio do 1º grau levará em conta apenas a linha de base. Após o ajuste, subtrai-se a reta obtida do sinal original, obtendo-se o sinal sem linha de base. A comparação entre as técnicas será feita na Seção 3.1.

No Capítulo seguinte, será feita a análise de Fourier de cada uma das componentes do sinal, o que permitirá a construção de um algoritmo para a obtenção automática da assinatura baseado apenas na TDF do sinal.

# Capítulo 2

## Processamento automático do sinal

Neste capítulo, será apresentado um algoritmo de extração automática da assinatura de um sinal de RPE com linha de base linear, baseado apenas na TDF do sinal. A construção será feita através do estudo das características de cada componente do sinal, tanto no domínio do campo, quanto no das frequências, evidenciando-se aquelas que fazem da análise de Fourier uma ferramenta adequada para a tarefa.

A grande contribuição desse trabalho é a proposta de uma nova técnica de eliminação da linha de base, que não depende de iterações nem de intervenção humana.

O ruído, por sua vez, será eliminado por meio da aplicação de um filtro passa-baixa na TDF. Nesse aspecto, a contribuição é a escolha automática da frequência de corte do filtro, novamente sem depender do usuário.

### 2.1 Análise de Fourier

Por possuir características que serão detalhadas ao longo deste capítulo, o sinal de RPE, de natureza discreta, pode ser analisado pela TDF, ao passo que o modelo físico, contínuo, pode ser estudado pela TF.

#### 2.1.1 Série de Fourier

Seja  $f$  uma função integrável definida em um intervalo  $[a, b]$ , de comprimento  $L = b - a$ .

A série de Fourier de  $f$  é

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \hat{f}(n) \cdot e^{2\pi \cdot n \cdot \frac{x}{L} i} \quad (2.1)$$

O termo  $\hat{f}(n)$  é chamado de  $n$ -ésimo coeficiente de Fourier de  $f$ , sendo definido por

$$\hat{f}(n) = \frac{1}{L} \int_a^b f(x) \cdot e^{-2\pi \cdot n \cdot \frac{x}{L} i} dx \quad (2.2)$$

com  $n \in \mathbb{Z}$ .

Além disso, considere que  $f$  seja uma função periódica, de classe  $C^2$ . Então, a série de Fourier de  $f$  converge absoluta e uniformemente para  $f$ .

### 2.1.2 Domínio do tempo e domínio das frequências

Considere que uma função  $f \in C^2$ ,  $L$ -periódica, tenha como variável o tempo  $t$ . Então, ela pode ser expressa por

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \hat{f}(n) \cdot e^{2\pi \cdot \frac{t}{L} \cdot n \cdot i} \quad (2.3)$$

Como

$$e^{2\pi \cdot \frac{t}{L} \cdot n \cdot i} = \cos\left(2\pi \cdot \frac{t}{L} \cdot n\right) + i \cdot \text{sen}\left(2\pi \cdot \frac{t}{L} \cdot n\right) \quad (2.4)$$

a decomposição ocorre em senos e cossenos de frequências múltiplas de  $\frac{1}{L}$ . Por esse motivo, é comum que se diga que a série de Fourier decompõe a função, de domínio originalmente temporal, no domínio das frequências.

Do ponto de vista matemático, o significado físico da variável independente da função não é relevante, de modo que os termos tempo e frequência podem não ter significado. Não obstante, é muito comum que os autores dessa área denominem a variável do sinal por tempo (Damelin *et al.*, 2012) e, após a decomposição, diz-se que a variável independente tem dimensão inversa à do tempo, ou seja, a frequência. Dessa forma, mesmo que a variável do problema não seja temporal, os termos domínio do tempo e domínio das frequências são utilizados para se referir, respectivamente, ao domínio do sinal e de sua transformada.

No caso particular da espectrometria de RPE, a variável independente do sinal é a intensidade do campo magnético aplicado. O domínio de sua transformada, que se refere ao inverso de uma intensidade de campo magnético, não tem significado físico. Assim, quando no âmbito da espectrometria de RPE, os termos utilizados serão domínio do campo e domínio das frequências, esse último usado de forma generalizada.



### 2.1.3 Transformada de Fourier

Na definição de série de Fourier de uma função de classe  $C^2$   $L$ -periódica, é natural que se analise o que ocorreria caso o período da função tendesse ao infinito e as frequências pudessem assumir quaisquer valores reais, não necessariamente inteiros. Para que se possa falar sobre isso,  $f$  deve decrescer rapidamente, caso contrário a integral divergiria.

As funções para as quais é razoável se explorar essa questão se localizam no espaço de Schwartz em  $\mathbb{R}$ , que é o conjunto de todas as funções  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  infinitamente diferenciáveis tais que  $f$  e todas as suas derivadas  $f', f'', \dots, f^{(j)}, \dots$ , decrescem rapidamente, i.e.,

$$\sup_{x \in \mathbb{R}} |x|^k |f^{(j)}(x)| < \infty \quad (2.5)$$

para todo  $j, k \in \mathbb{N}$ . (Stein *et al.*, 2003)

Esse espaço, que será denotado por  $\mathcal{S}(\mathbb{R})$ , é um espaço vetorial sobre  $\mathbb{C}$ . Além disso, é fechado sob a diferenciação, i.e., se  $f \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$ , então  $f' \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$ .

Feitas essas considerações, a TF de uma função  $f \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$  é definida por

$$\mathcal{F}[f(t)](\lambda) = \hat{f}(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{-2\pi i \lambda \cdot t} dt \quad (2.6)$$

para todo  $\lambda \in \mathbb{R}$ .

### 2.1.4 Funções de interesse prático fora de $\mathcal{S}(\mathbb{R})$

O espaço de Schwartz não contém diversas funções de interesse prático, como os polinômios e as funções trigonométricas. Porém, qualquer função integrável com suporte compacto no intervalo  $[a, b]$  também está no espaço de Schwartz.

Seja  $f$  uma função contínua por partes,  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ , e seja  $f_{[a,b]}$  sua restrição de suporte compacto em  $[a, b]$ , dada por

$$f_{[a,b]}(t) = \begin{cases} f(t), & \text{se } t \in [a, b] \\ 0, & \text{se } t \notin [a, b] \end{cases} \quad (2.7)$$

Como  $f_{[a,b]} \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$ , sua TF está bem definida e

$$\mathcal{F}[f_{[a,b]}(t)](\lambda) = \int_a^b f(t) \cdot e^{-2\pi\lambda \cdot i \cdot t} dt \quad (2.8)$$

Denote por  $\bar{f}_{[a,b]}$  o valor médio de  $f_{[a,b]}$  em  $[a, b]$ . Se  $\lambda = 0$ , tem-se

$$\mathcal{F}[f_{[a,b]}(t)](0) = \int_a^b f(t) dt = (b - a) \cdot \bar{f}_{[a,b]} \quad (2.9)$$

Em particular, se  $a = 0$  e  $b = 1$ :

$$\mathcal{F}[f_{[0,1]}(t)](0) = \bar{f}_{[0,1]} \quad (2.10)$$

Ou seja, para qualquer função real de variável real, com suporte compacto em  $[0,1]$ , o termo da TF com  $\lambda = 0$  é real e dá o valor médio da função em seu suporte.

### 2.1.5 Transformada Discreta e Contínua de Fourier

Considere uma amostragem de  $N$  pontos  $\{f_k\}$ , com  $k = 0, \dots, (N - 1)$ , de uma função  $f \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$ , com suporte compacto em  $[0,1]$ :

$$(f_0, f_1, \dots, f_{N-1})$$

Sendo

$$f_k = f\left(\frac{k}{N}\right)$$

Sua Transformada Discreta de Fourier é dada por

$$\hat{f}_n = \frac{1}{N} \cdot \sum_{k=0}^{N-1} f(k) \cdot e^{-2\pi \cdot n \cdot \frac{k}{N} \cdot i} \quad (2.11)$$

De modo que

$$f_k = f\left(\frac{k}{N}\right) = \sum_{n=0}^{N-1} \hat{f}_n \cdot e^{2\pi \cdot k \cdot \frac{n}{N} \cdot i} \quad (2.12)$$

com  $k = 0, 1, \dots, (N - 1)$ .

Como todos os sinais fornecidos por espectrômetros são amostragens, a análise só pode ser feita pela versão discreta da transformada de Fourier. Porém, a TDF de uma amostragem de uma função fornece valores aproximados da TF da função, sendo a versão contínua uma fonte valiosa de conclusões teóricas.

Em particular, se  $f$  for uma função infinitamente diferenciável, com suporte compacto em  $[0,1]$ , então sua TF está bem definida e se relaciona com a TDF de uma amostragem de  $N$  pontos de  $f$  por

$$\hat{f}_n \approx N \cdot \hat{f}(n) \quad (2.13)$$

Quanto maior o valor de  $N$ , melhor a aproximação (Epstein, 2005). Os espectros fornecidos pelo espectrômetro Bruker EMXplus, usado nesse trabalho, possuem  $N = 1024$  pontos ou mais, valor suficientemente alto para garantir boas aproximações.

De acordo com a modelagem do sinal, nenhuma das componentes satisfaz essas condições, pois as funções  $w$  e  $L$  não possuem suporte compacto em  $[0,1]$  e o conceito de ruído branco, no sentido estrito, é uma distribuição, que envolve algumas generalizações da TF de uma função.

No caso da linha de base, a situação é facilmente contornável, bastando se fazer a restrição de suporte compacto  $L_{[0,1]}$  de  $L$ .

No caso da assinatura, porém, é necessário garantir que a restrição de suporte compacto  $w_{[0,1]}$  não elimine informações relevantes de  $w$ . Para isso, será definida uma região de interesse de  $w$ , que será utilizada, de maneira aproximada, como um suporte compacto.

Essas considerações permitirão que as componentes assinatura e linha de base sejam estudadas pela TF, e as conclusões também poderão ser utilizadas na TDF.

O ruído, por sua vez, quando amostrado, passa a ser uma sequência de valores, que pode ser adequadamente analisada pela TDF. Dessa forma, a componente  $r$  será estudada por sua amostragem, através da TDF.

A Equação (2.13) permite obter, a partir das propriedades da TF, as propriedades análogas da TDF, que não serão destacadas aqui. Uma propriedade, porém, merece mais atenção.

Se  $n \in \mathbb{N}$ , com  $1 \leq n \leq \frac{N}{2}$ , e  $f$  assumir apenas valores reais, tem-se

$$\hat{f}_{N-n} \approx N \cdot \hat{f}(-n) \quad (2.14)$$

Isso significa que a primeira metade da sequência da TDF, do termo  $n = 1$  ao termo  $n = \frac{N}{2}$ , relaciona-se aos valores da TF para  $\lambda > 0$ , e a segunda metade, do termo  $n = \left(\frac{N}{2} + 1\right)$  ao termo  $(N - 1)$ , aos valores da TF para  $\lambda < 0$ . Além disso, dada a simetria, basta que se analisem os valores da TF para  $\lambda \geq 0$  ou, equivalentemente, a primeira metade da TDF.

## 2.2 Assinatura

Considere, inicialmente,  $m = 1$ , ou seja, a presença de apenas um elétron desemparelhado, sem o acoplamento hiperfino. Com ressonância em  $B_{tr} = B_1 = 0$ , a absorbância é dada por

$$g(B) = a \cdot e^{-\frac{B^2}{2 \cdot c^2}} \quad (2.15)$$

A assinatura é a derivada da absorbância, dada por

$$w(B) = g'(B) = -\frac{a}{c^2} \cdot B \cdot e^{-\frac{B^2}{2 \cdot c^2}} \quad (2.16)$$

Se a ressonância ocorrer em  $B_{tr} \neq 0$ , a assinatura é dada por  $w_{tr} = w(B - B_{tr})$ . Essa função está em  $\mathcal{S}(\mathbb{R})$  e, portanto, admite TF, que será denotada por  $\hat{w}_{tr}$ , mas por não possuir suporte compacto em  $[0,1]$  não é possível se utilizar (2.13).

Para que (2.13) possa ser utilizada, será definida a região de interesse da assinatura.

### 2.2.1 Região de interesse da assinatura

As funções  $w_{tr} = w(B - B_{tr})$ , que se anulam apenas em  $B = B_{tr}$ , não têm suporte compacto em  $[0,1]$ . Porém,  $w_{tr}$  se aproxima arbitrariamente de 0 para valores de  $B$  suficientemente distantes de  $B_{tr}$ , de modo que é possível se estabelecer um suporte compacto aproximado para cada uma delas, o qual será denominado *região de interesse*.

Para definir essa região, considere que  $|w_{tr}|_{max}$  é o valor máximo de  $|w_{tr}|$  para  $B > B_{tr}$ . Esse valor ocorre em  $B = B_{tr} + c$  e é igual a

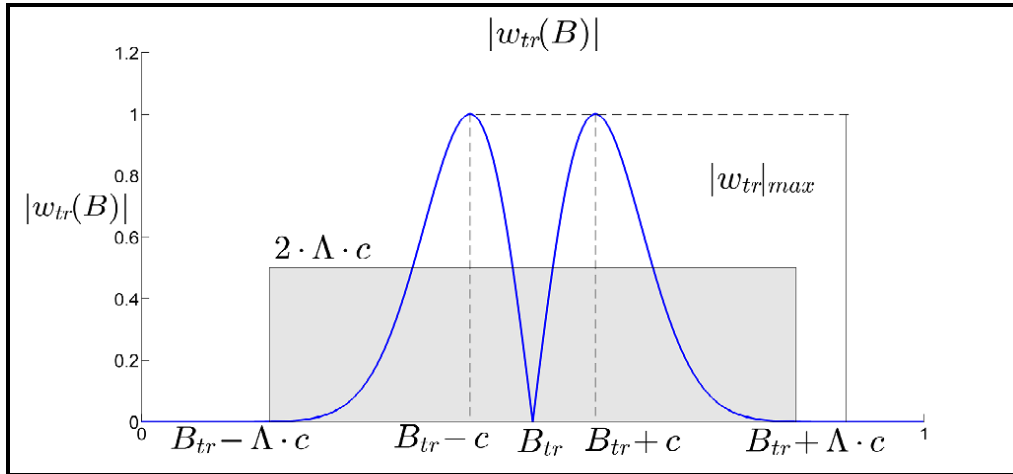
$$|w_{tr}|_{max} = \frac{a}{c\sqrt{e}} \quad (2.17)$$

Tome  $\epsilon > 0$  tal que

$$|w_{tr}| = \epsilon \cdot |w_{tr}|_{max} \quad (2.18)$$

A região de interesse será definida como o intervalo fechado  $R$ , centrado em  $B_{tr}$ , tal que  $|w_{tr}| < \epsilon \cdot |w_{tr}|_{max}$  para todo  $B \notin R$ .

A Figura 2.1 ilustra a discussão acima, para  $a = c\sqrt{e}$  (de modo que  $|w_{tr}|_{max} = 1$ ),  $c = 0,08$  e  $B_{tr} = 0,5$ .



**Figura 2.1: Região de interesse de  $w_{tr}$ , em função de  $B_{tr}$  e  $c$ .**  
Na região hachurada, tem-se  $|w_{tr}| \geq \epsilon \cdot |w_{tr}|_{max}$

Para obter  $R$  em função de  $\epsilon$ , considere:

$$|w_{tr}| = \epsilon \cdot |w_{tr}|_{max} \quad \therefore \quad (2.19)$$

$$\frac{(B - B_{tr})}{c} \cdot e^{-\frac{(B - B_{tr})^2}{2c^2} + \frac{1}{2}} = \epsilon \quad (2.20)$$

Fazendo-se a mudança de variável  $\Lambda = \frac{B - B_{tr}}{c}$ , a Equação (2.20) pode ser reescrita como

$$\Lambda \cdot e^{\frac{1-\Lambda^2}{2}} = \epsilon \quad (2.21)$$

Escolhendo-se um valor para  $\epsilon$ , o valor de  $\Lambda$  pode ser determinado por algum algoritmo de busca de raízes, como o método de Newton-Raphson.

A Tabela 2.1 mostra o valor de  $\Lambda$  para alguns valores de  $\epsilon$ .

$\epsilon$	$\Lambda$
0,05	3,035122
0,02	3,353188
0,01	3,571606
0,005	3,775400
0,002	4,026806
0,001	4,205760
0,0005	4,376566
0,0002	4,591606
0,0001	4,747187

**Tabela 2.1: Relação entre  $\Lambda$  e  $\epsilon$ .**

Segue que, se  $B \notin [B_{tr} - \Lambda \cdot c, B_{tr} + \Lambda \cdot c]$ , tem-se  $|w_{tr}(B)| < \epsilon \cdot |w_{tr}|_{max}$ , como ilustrado na Figura 2.1. Dessa forma, se a assinatura for tal que  $\Lambda \cdot c < B_{tr} < 1 - \Lambda \cdot c$  e , pode-se considerar que  $w_{tr}$  tem, de maneira aproximada, suporte compacto em  $[0,1]$ .

Essa hipótese, que será fundamental no desenvolvimento do algoritmo, é facilmente satisfeita na prática, bastando para isso se alterar os valores mínimo e máximo da intensidade do campo magnético na varredura do espectrômetro.

Considerando  $m \geq 2$ , ou seja, a presença de mais de um elétron desemparelhado, com acoplamento hiperfino, a assinatura é dada por

$$w(B) = \sum_{j=1}^m w_j(B) = \sum_{j=1}^m -\frac{a_j}{c_j^2} \cdot (B - B_j) \cdot e^{-\frac{(B-B_j)^2}{2 \cdot c_j^2}} \quad (2.22)$$

Nesse caso, para que se possa considerar  $w$  como tendo, aproximadamente, suporte compacto em  $[0,1]$ , cada componente  $w_j$  deve satisfazer a condição

$$\frac{(B - B_j)}{c_j} \cdot e^{-\frac{(B-B_j)^2}{2 \cdot c_j^2} + \frac{1}{2}} < \epsilon \quad (2.23)$$

fixado um valor de  $\epsilon$ , para todo  $B \notin [B_j - \Lambda \cdot c_j, B_j + \Lambda \cdot c_j] \subset [0,1]$ .

### 2.2.2 TF da assinatura

A TF de  $w_{tr}$  é dada por

$$\begin{aligned} \widehat{w}_{tr}(\lambda) &= \mathcal{F}[w(B - B_{tr})](\lambda) = e^{-2\pi\lambda \cdot i \cdot B_{tr}} \cdot \widehat{w}(\lambda) = e^{-2\pi\lambda \cdot i \cdot B_{tr}} \cdot \mathcal{F}[g'(B)](\lambda) = \\ &= e^{-2\pi\lambda \cdot i \cdot B_{tr}} \cdot 2\pi \cdot i \cdot \lambda \cdot \widehat{g}(\lambda) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Se  $f(B) = e^{-\pi \cdot B^2}$ , então  $g(B) = a \cdot f\left(\frac{B}{c\sqrt{2\pi}}\right)$ , de modo que

$$\widehat{g}(\lambda) = a \cdot c \cdot \sqrt{2\pi} \cdot \widehat{f}(\lambda \cdot c \cdot \sqrt{2\pi}) = a \cdot c \cdot \sqrt{2\pi} \cdot e^{-2\pi^2 c^2 \lambda^2} \quad (2.25)$$

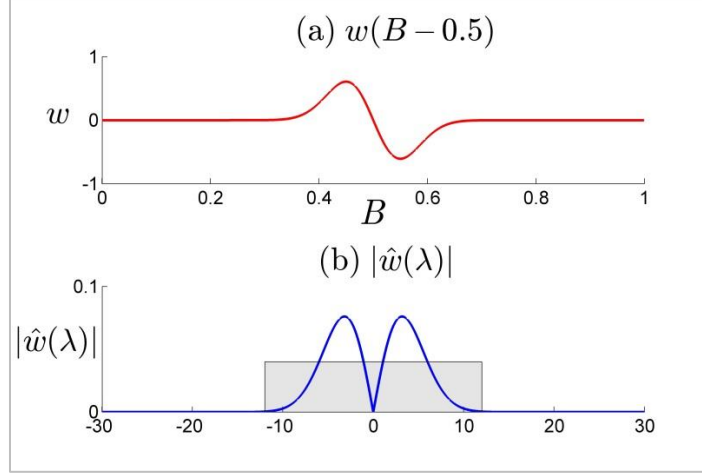
Assim

$$\widehat{w}_{tr}(\lambda) = \mathcal{F}[w(B - B_{tr})](\lambda) = e^{-2\pi^2 c^2 \lambda^2} \cdot e^{-2\pi\lambda \cdot i \cdot B_{tr}} \cdot (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot a \cdot c \cdot \lambda \cdot i \quad (2.26)$$

Considere, inicialmente, apenas o módulo de  $\widehat{w}_{tr}$ :

$$|\widehat{w}_{tr}(\lambda)| = (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot a \cdot c \cdot |\lambda| \cdot e^{-2\pi^2 c^2 \lambda^2} \quad (2.27)$$

A Figura 2.2 ilustra os gráficos de  $w(B - B_{tr})$  e  $|\widehat{w}_{tr}(\lambda)|$  para  $a = c = 0,05$  e  $B_{tr} = 0,5$ .



**Figura 2.2:** (a)  $w$  e (b)  $|\hat{w}|$  para  $a = c = 0,05$  e  $B_{tr} = 0,5$

Seja  $\Lambda = 2\pi c\lambda$ . Dessa forma, pode-se escrever

$$W(\Lambda) = \left| \hat{w}_{tr} \left( \frac{\Lambda}{2\pi c} \right) \right| = \sqrt{2\pi} \cdot a \cdot |\Lambda| \cdot e^{-\frac{\Lambda^2}{2}} \quad (2.28)$$

Assim como  $w_{tr}$ ,  $W$  se anula apenas em um ponto, mas seu valor também se torna arbitrariamente próximo de 0, ou seja, também é possível definir uma região de interesse de  $W$ , hachurada na Figura 2.2b. O valor máximo de  $W$ , para  $\Lambda > 0$ , é atingido em  $\Lambda = 1$  e é igual a  $W_{max} = \sqrt{2\pi} \cdot a \cdot e^{-\frac{1}{2}}$ . Tome  $\Lambda_\epsilon > 0$  tal que  $W = \epsilon \cdot W_{max}$ . Tem-se

$$\Lambda_\epsilon \cdot e^{-\frac{1-\Lambda_\epsilon^2}{2}} = \epsilon \quad (2.29)$$

Trata-se, novamente, da Equação (2.21). Assim, escolhido o valor de  $\epsilon$ , o valor de  $\Lambda_\epsilon$  pode ser obtido pela Tabela 2.1 e pode-se dizer que  $|\hat{w}_{tr}|$  tem, aproximadamente, suporte compacto em  $\left[ -\frac{\Lambda_\epsilon}{2\pi c}, \frac{\Lambda_\epsilon}{2\pi c} \right]$ .

Isso significa que todos os valores da TF da assinatura relevantes estão no intervalo de frequências  $\left[ -\frac{\Lambda_\epsilon}{2\pi c}, \frac{\Lambda_\epsilon}{2\pi c} \right]$ , o que sugere que valores da TF referentes a valores de  $\lambda$  não pertencentes a esse intervalo podem ser eliminados. A Figura 2.3 ilustra, para diferentes valores de  $\epsilon$ , com  $a = c = 0,05$  e  $B_{tr} = 0,5$ , a região de interesse de  $|\hat{w}_{tr}|$ .



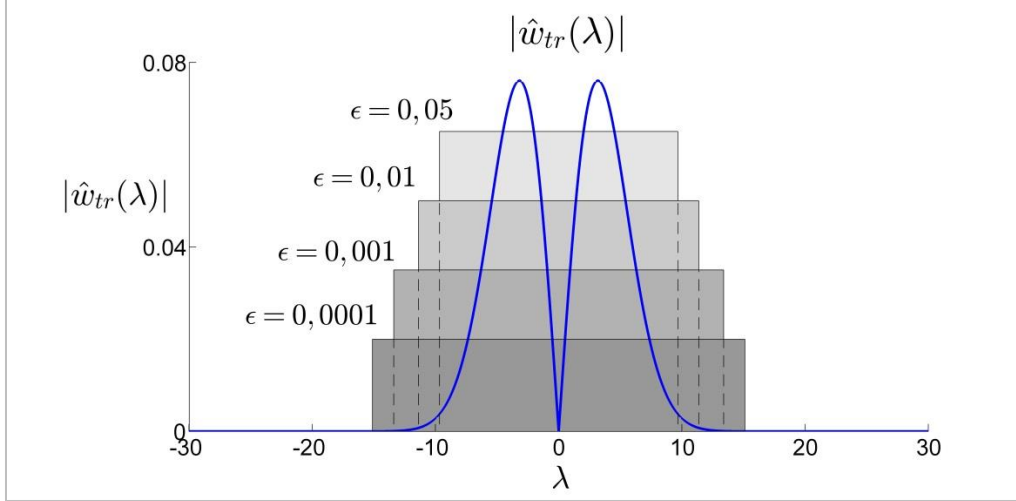


Figura 2.3: Região de interesse de  $|\hat{w}_{tr}|$  em função de  $\epsilon$

Se  $m \geq 2$ , a TF de  $w$  é dada por

$$\hat{w}(\lambda) = \sum_{j=1}^m \hat{w}_j(\lambda) = \sum_{j=1}^m e^{-2\pi^2 c_j^2 \lambda^2} \cdot e^{-2\pi \lambda \cdot i \cdot B_j} \cdot (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot a_j \cdot c_j \cdot \lambda \cdot i \quad (2.30)$$

Escolhido um valor de  $\epsilon$ , os valores da TF de cada componente  $w_j$  referentes às frequências no intervalo  $\left[-\frac{\Lambda\epsilon}{2\pi c_j}, \frac{\Lambda\epsilon}{2\pi c_j}\right]$  podem ser eliminados. Tome

$$c_{min} = \min_{j=1, \dots, m} \{c_j\} \quad (2.31)$$

Dessa forma, todos os valores da TDF de  $w$  referentes às frequências no intervalo  $\left[-\frac{\Lambda\epsilon}{2\pi c_{min}}, \frac{\Lambda\epsilon}{2\pi c_{min}}\right]$  podem ser eliminados.

### 2.2.3 TDF de uma amostragem da assinatura

Se  $0 \leq n \leq \frac{N}{2}$ , com  $n \in \mathbb{N}$ :

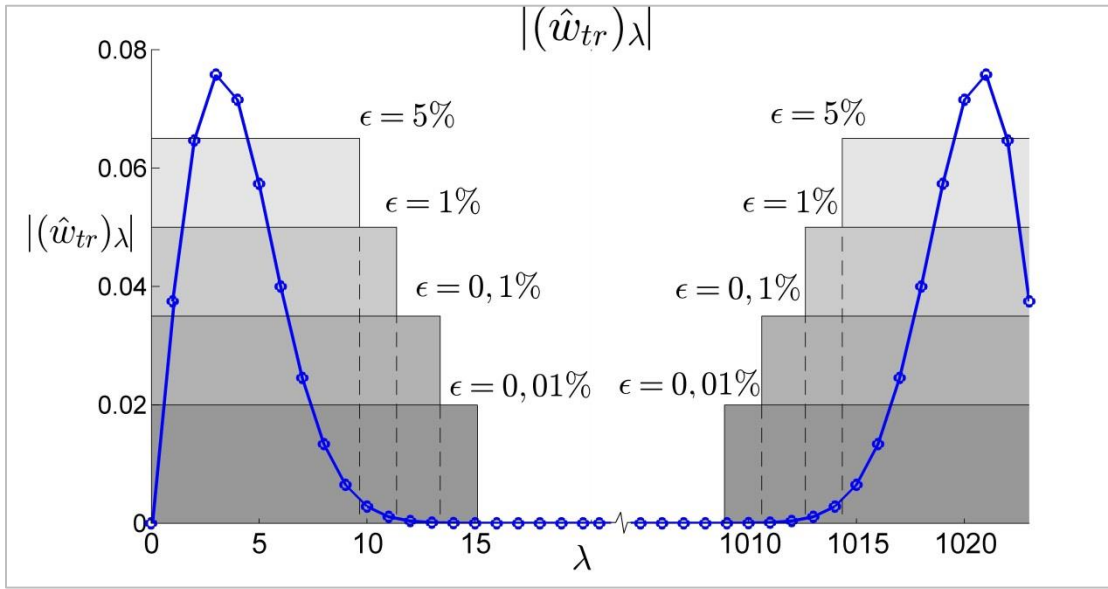
$$(\hat{w}_{tr})_n \approx N \cdot \hat{w}_{tr}(n) \quad (2.32)$$

Se  $\frac{N}{2} < n \leq (N - 1)$ , com  $n \in \mathbb{N}$ :

$$(\hat{w}_{tr})_{N-n} \approx N \cdot \hat{w}_{tr}(-n) \quad (2.33)$$

Assim, os valores da TDF de  $w_{tr}$  referentes a frequências no intervalo  $\left[\frac{\Lambda_\epsilon}{2\pi c}, N - \frac{\Lambda_\epsilon}{2\pi c}\right]$  podem ser eliminados. Naturalmente, ocorrerá uma perda de informações, a qual será avaliada na Seção 2.2.4.

A Figura 2.4 ilustra o equivalente da Figura 2.3 para a TDF, com os mesmos valores  $a = c = 0,05$  e  $B_{tr} = 0,5$ .



**Figura 2.4:** Largura da região de interesse do módulo da TDF de  $\hat{w}_{tr}$  em função de  $\epsilon$ .

Se  $m \geq 2$ , os valores da TDF de  $w$  referentes às frequências no intervalo  $\left[-\frac{\Lambda_\epsilon}{2\pi c_{min}}, \frac{\Lambda_\epsilon}{2\pi c_{min}}\right]$  podem ser eliminados.

## 2.2.4 Efeito da eliminação de frequências na amplitude pico a pico

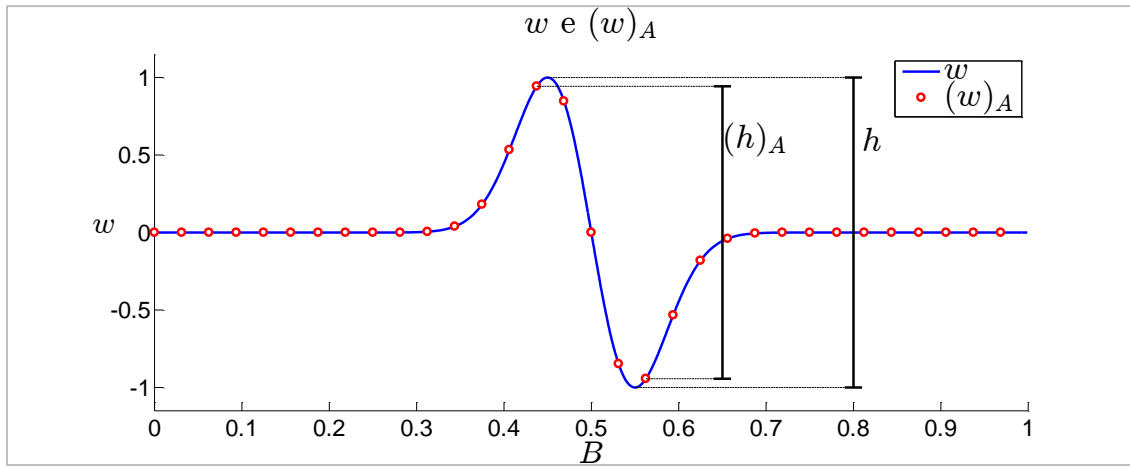
Ao se eliminar os termos correspondentes às frequências no intervalo  $\left[-\frac{\Lambda_\epsilon}{2\pi c}, \frac{\Lambda_\epsilon}{2\pi c}\right]$ , uma parte da assinatura, invariavelmente, é perdida. Para se analisar essa perda, considere um sinal referente a apenas a um elétron desemparelhado, sem acoplamento hiperfino, com ressonância em  $B_1 = B_{tr} = \frac{1}{2}$  e amplitude pico a pico  $h = 2$ . Para isso, basta fazer  $a = c \cdot \sqrt{e}$ , obtendo-se

$$w(B) = -\frac{(B - 0,5)}{c} \cdot e^{\frac{c^2 - (B - 0,5)^2}{2 \cdot c^2}} \quad (2.34)$$

Considere uma amostragem com  $N = 2^{10} = 1024$  pontos, com amplitude pico a pico

$$(h)_A = (w_{max})_A - (w_{min})_A \quad (2.35)$$

A Figura 2.5 evidencia como os valores  $h$  e  $(h)_A$  podem diferir.



**Figura 2.5: Possível diferença entre os valores de  $h$  e  $(h)_A$ .**

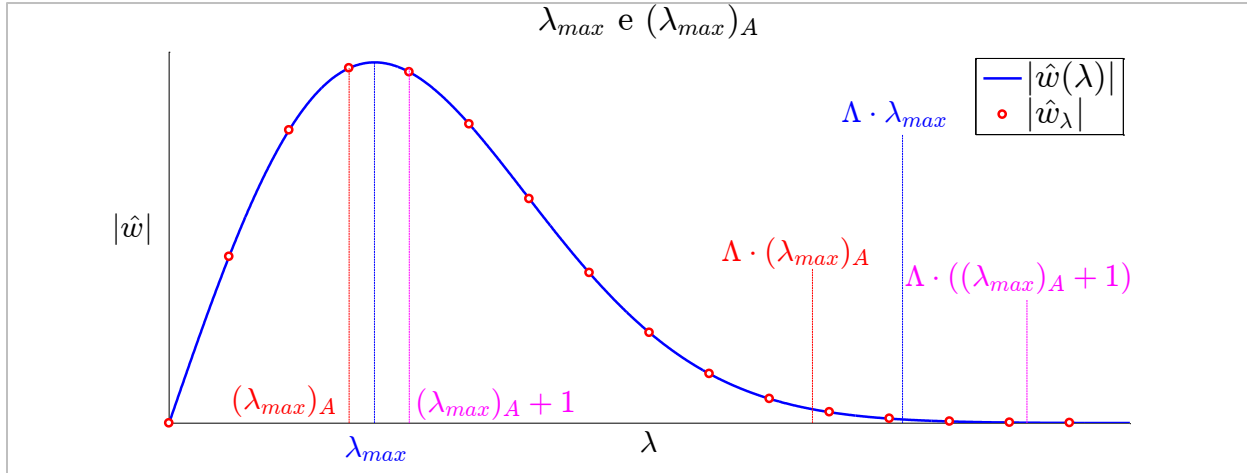
O valor teórico da frequência correspondente ao máximo de  $|\hat{w}(\lambda)|$  é

$$\lambda_{max} = \frac{1}{2\pi c} \quad (2.36)$$

Na amostragem, pode ocorrer  $(\lambda_{max})_A < \lambda_{max}$ , o que faria com que a frequência de corte  $(\lambda_\epsilon)_A = \Lambda \cdot (\lambda_{max})_A$  da TDF subestimasse a frequência  $\lambda_\epsilon = \Lambda \cdot \lambda_{max}$  da TF, e eliminar-se-iam valores de  $|\hat{w}(\lambda)|$  superiores a  $\epsilon \cdot |\hat{w}(\lambda_{max})|$ . Esse fenômeno está ilustrado na Figura 2.6.

Para que isso não ocorra, tome

$$(\lambda_{corte})_A = \Lambda \cdot ((\lambda_{max})_A + 1) \quad (2.37)$$



**Figura 2.6: Relação entre  $\lambda_{max}$  e  $(\lambda_{max})_A$ .**

Obtido o valor de  $(\lambda_\epsilon)_A$ , filtra-se a TDF e aplica-se a Transforma Inversa Discreta de Fourier (TIDF). O sinal filtrado, denotado por  $S_{filt}$ , é a parte real da sequência obtida.

Esse procedimento foi executado para os valores de  $\epsilon$  da Tabela 2.1, cada um deles para valores de  $c$  dados na Tabela 2.2.

<b>c</b>			
0,001	0,006	0,01	0,06
0,002	0,007	0,02	0,07
0,003	0,008	0,03	0,08
0,004	0,009	0,04	0,09
0,005		0,05	0,10

**Tabela 2.2: Valores de  $c$  utilizados na simulação**

Para cada par  $(\epsilon, c)$ , calculou-se o valor da amplitude  $(h)_A$  da amostragem, o valor  $h_{filt}$  do sinal filtrado e o erro relativo  $\left(\frac{h_{filt}}{(h)_A} - 1\right)$ . Os valores encontrados constam da Tabela 2.3, na página seguinte, sendo positivos quando  $h_{filt} > (h)_A$  e negativos se  $h_{filt} < (h)_A$ . Em todos os casos simulados, a amplitude pico a pico foi obtida com erro inferior, em módulo, a 0,5%.

		$\epsilon$									
		0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	
$C$	0,001	$2,2 \times 10^{-16}$	$2,2 \times 10^{-16}$	$2,2 \times 10^{-16}$	$2,2 \times 10^{-16}$	$2,2 \times 10^{-16}$	$2,2 \times 10^{-16}$	$2,2 \times 10^{-16}$	$2,2 \times 10^{-16}$	$2,2 \times 10^{-16}$	$-2,1 \times 10^{-4}$
	0,002	$1,1 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$
	0,003	$1,1 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$6,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$
	0,004	$8,1 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-4}$	$9,4 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$
	0,005	$7 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-5}$	$9,7 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$9,2 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$
	0,006	$4,6 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$
	0,007	$4,7 \times 10^{-6}$	$9,4 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$	$7,6 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$
	0,008	$4,5 \times 10^{-6}$	$9,8 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-5}$	$6,4 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$
	0,009	$2,4 \times 10^{-6}$	$5,9 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$
	0,01	$3,3 \times 10^{-6}$	$6,4 \times 10^{-6}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$6,8 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$
0,1	$-1,9 \times 10^{-7}$	$4,8 \times 10^{-7}$	$4,8 \times 10^{-7}$	$-6 \times 10^{-7}$	$-6 \times 10^{-7}$	$4,9 \times 10^{-7}$	$-1,8 \times 10^{-7}$	$-1,8 \times 10^{-7}$	$-2,1 \times 10^{-7}$	$-2,1 \times 10^{-7}$	

Tabela 2.3: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico em função de  $c$  e  $\epsilon$ .

A Figura 2.7 ilustra o formato do sinal para os valores  $c = 0,001$ ,  $c = 0,01$  e  $c = 0,1$ , assim como o módulo de sua TDF, indicando a frequência  $\lambda_\epsilon$  a partir da qual os valores serão eliminados. A maioria dos sinais de interesse prático pode ser obtida experimentalmente com valores de  $c$  superiores a  $0,01$ , bastando para isso que se ajuste o comprimento do intervalo de varredura, e para esses valores a escolha de  $\epsilon \leq 0,01$  garante que a recuperação de  $h$  é feita com perda igual ou inferior, em módulo, a  $0,1\%$ . Salvo menção em contrário, em todos os casos o valor de  $\epsilon$  será  $0,0001$ , sendo  $4,747187$  o valor de  $\Lambda$  associado.

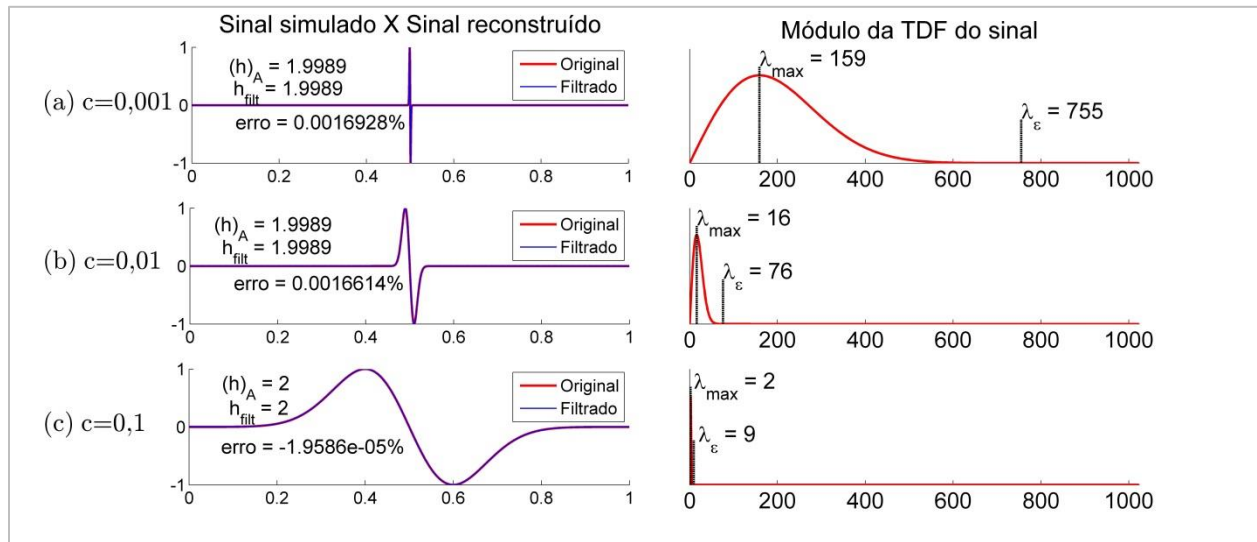


Figura 2.7: Efeito do corte para (a)  $c = 0,001$ , (b)  $c = 0,01$  e (c)  $c = 0,1$ .

## 2.3 Linha de base

Considerando que a linha de base é linear, a TDF da amostragem  $\{L_k\}$  é

$$\hat{L}_n = \sum_{k=0}^{N-1} L_k \cdot e^{-2\pi \cdot n \cdot \frac{k}{N} i} \approx N \cdot \mathcal{F}[L_{[0,1]}(t)] \left( \frac{n}{N} \right) \quad (2.38)$$

A TF de  $L_{[0,1]}$  é

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[L_{[0,1]}(t)](\lambda) &= \frac{1}{4\pi^2\lambda^2} \cdot [p \cdot \cos(2\pi\lambda) + 2\pi\lambda \cdot (p+q) \cdot \sin(2\pi\lambda) - p] + \\ &+ \frac{1}{4\pi^2\lambda^2} \cdot [2\pi\lambda \cdot (p+q) \cdot \cos(2\pi\lambda) - p \cdot \sin(2\pi\lambda) - 2\pi\lambda \cdot q] \cdot i \end{aligned} \quad (2.39)$$

Aproximando-se pela TDF, com  $\lambda = 1, 2, \dots, \frac{N}{2}$ , a Expressão (2.39) se simplifica:

$$\hat{L}_n \approx \frac{N \cdot p}{2\pi n} \cdot i \quad (2.40)$$

Se  $\lambda = 0$ :

$$\hat{L}_0 \approx N \cdot \frac{(p + 2 \cdot q)}{2} \quad (2.41)$$

Dessa forma, conclui-se que a linha de base se expressa apenas na parte imaginária da TDF, sendo seu único valor real referente à média de sua amostragem.

Como tanto o ruído quanto a assinatura possuem média nula ao longo do espectro, o primeiro termo da TDF do sinal possui informações referentes apenas à linha de base e, portanto, pode ser eliminado.

Para que se justifique por que a parte imaginária pode ser desprezada, será necessário um resultado, descrito a seguir.

Seja  $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ ,  $f \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$ . A TF de  $f$ , quando decomposta em suas componentes real  $\hat{f}_{Re}$  e imaginária  $\hat{f}_{Im}$ , é

$$\hat{f}(\lambda) = \hat{f}_{Re}(\lambda) + i \cdot \hat{f}_{Im}(\lambda) \quad (2.42)$$

Mas

$$\hat{f}_{Re}(\lambda) = \frac{\hat{f}(\lambda) + \overline{\hat{f}(\lambda)}}{2} = \frac{\hat{f}(\lambda) + \hat{f}(-\lambda)}{2} \quad (2.43)$$

$$\hat{f}_{Im}(\lambda) = \frac{\hat{f}(\lambda) - \overline{\hat{f}(\lambda)}}{2i} = \frac{\hat{f}(\lambda) - \hat{f}(-\lambda)}{2i} \quad (2.44)$$

Como  $f \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$ , tem-se que  $\hat{f}(\lambda) \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$  e  $\hat{f}(-\lambda) \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$ . Segue, portanto, que  $\hat{f}_{Re} \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$  e  $\hat{f}_{Im} \in \mathcal{S}(\mathbb{R})$ . Logo, suas TIFs estão bem definidas.

Fazendo-se a TIF de  $\hat{f}_{Re}(\lambda)$ :

$$\mathcal{F}^{-1}[\hat{f}_{Re}(\lambda)](t) = \frac{1}{2} \cdot \mathcal{F}^{-1}[\hat{f}(\lambda)](t) + \frac{1}{2} \cdot \mathcal{F}^{-1}[\hat{f}(-\lambda)](t) \quad (2.45)$$

Mas:

$$\mathcal{F}[f(-t)](\lambda) = -\frac{1}{(-1)} \cdot \hat{f}\left(\frac{\lambda}{-1}\right) \therefore \hat{f}(-\lambda) = \mathcal{F}[f(-t)](\lambda) \quad (2.46)$$

Logo:

$$\mathcal{F}^{-1}[\hat{f}_{Re}(\lambda)](t) = \frac{1}{2} \cdot f(t) + \frac{1}{2} \cdot f(-t) \quad (2.47)$$

Se  $f(t) = 0$  em  $\mathbb{R}_-$ , tem-se

$$\mathcal{F}^{-1}[\hat{f}_{Re}(\lambda)](t) = \frac{1}{2} \cdot f(t) \quad (2.48)$$

Em particular, qualquer função continuamente diferenciável em  $]0,1[$ , com suporte compacto em  $[0,1]$ , é totalmente descrita pela parte real de sua TF.

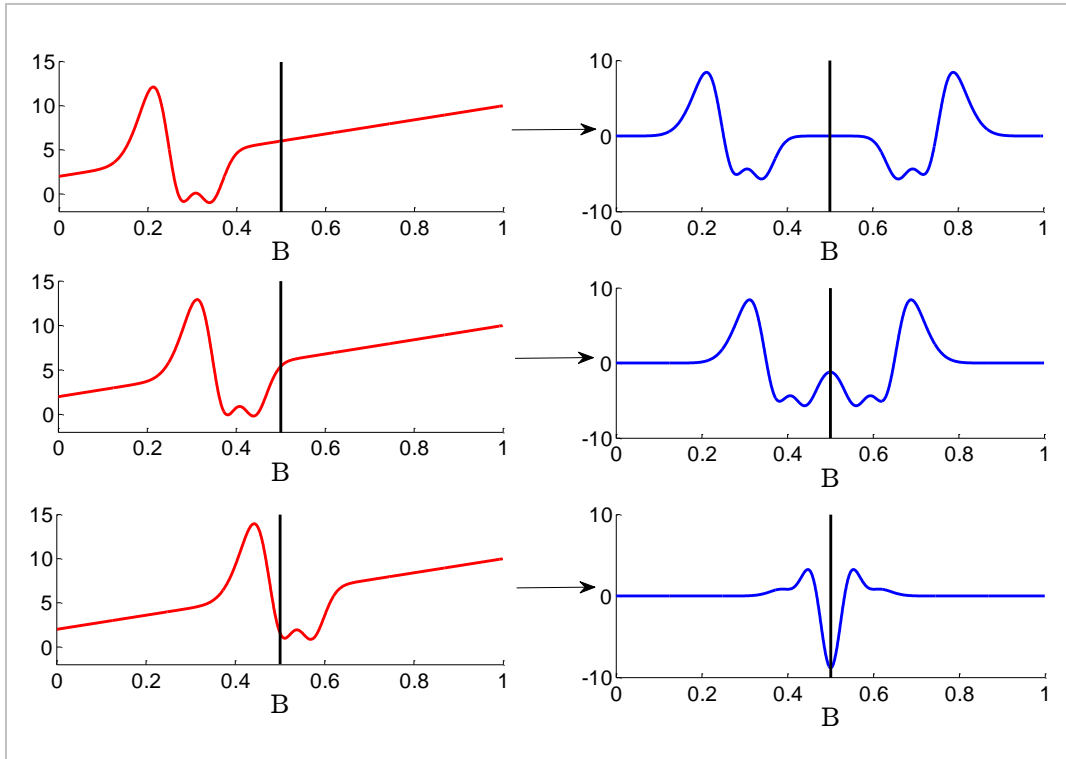
Como o sinal satisfaz essas condições, segue que a parte real da TF é suficiente para a reconstrução. Dado o fato de que a linha de base se manifesta apenas na parte imaginária, tem-se que a reconstrução do sinal a partir da parte real de sua TDF, já eliminado o 1º termo, é suficiente para a remoção de uma linha de base linear.

Há, porém, uma exigência sobre o sinal amostrado. A transformada de Fourier e sua inversa, assim como suas versões discretas, são operações indistinguíveis do ponto de vista da matemática. Dessa forma, quando se aplica a TDF ou a TIDF sobre um sinal real, obtém-se um espectro complexo simétrico em relação ao valor central. Logo, ao se eliminar a parte imaginária do espectro, a aplicação da transformada inversa produzirá um sinal complexo simétrico em relação ao campo central  $B = 0,5$ , cuja parte real traz o sinal sem linha de base.

Se a região de interesse da assinatura não estiver contida na primeira metade do sinal, a aplicação da TIDF fará com que a parte da assinatura que ocupar a segunda metade interfira com a



primeira, criando uma falsa assinatura na região de sobreposição. A linha de base, por sua vez, precisa ser capturada em todo espectro. A Figura 2.8 ilustra essa discussão.



**Figura 2.8: Efeito da remoção da linha de base caso o suporte da assinatura não esteja contido na primeira metade do sinal**

Dessa forma, a exigência é que o sinal amostrado deve ter toda a região de interesse da assinatura contida na primeira metade do espectro, mas deve ser amostrado em um intervalo com, no mínimo, o dobro do comprimento dessa região. Ressalte-se que essa exigência é facilmente satisfeita na prática, bastando se ajustar os valores mínimo e máximo do campo na varredura do espectrômetro.

A subrotina do algoritmo que elimina a linha de base é denominada `elimina_LB`, e depende apenas do vetor `signal`,  $1 \times N$ , que traz a intensidade do sinal em cada um dos  $N$  pontos amostrados. A função retorna o vetor `signal_sem_LB`.

## 2.4 Ruído

A TDF de um ruído AWGN também é um ruído AWGN. Como a assinatura e a linha de base se manifestam nas frequências baixas ou médias do espectro, as frequências altas possuem apenas informações referentes ao ruído branco, e podem ser eliminadas através da aplicação de um filtro passa-baixa com frequência de corte  $\lambda_{corte}$ . Em particular, se a linha de base for previamente removida, basta eliminar as frequências acima de  $\lambda_{corte} = \frac{\Lambda_\epsilon}{2\pi c_{min}}$ , como descrito na Seção 2.4.

O problema central é estimar o valor de  $\frac{\Lambda_\epsilon}{2\pi c_{min}}$ . No caso do sinal de apenas um elétron desemparelhado, sem o acoplamento hiperfino, tal estimativa poderia ser obtida da maneira descrita na Seção 2.4, simplesmente tomando-se a frequência relativa ao máximo do módulo da TDF e multiplicando por  $\Lambda_\epsilon$ , com erro na obtenção da amplitude pico a pico inferior a 0,1% para  $\epsilon < 0,01$ .

Na prática, porém, todos os sinais de interesse apresentam ressonância em mais de um valor de  $B_j$ , e essa estratégia não pode mais ser aplicada. Uma alternativa simples é estabelecer uma frequência de corte fixa  $\lambda_{max}$ , associada ao valor  $c_{min}$  de um sinal de apenas um elétron, sem acoplamento hiperfino, e que seja o mais estreito possível dentre os de interesse para a área de dosimetria. Como se pode ver na Figura 2.7a, o valor  $c = 0,001$  produz um sinal bastante estreito, que pode se confundir com o ruído dependendo do valor de  $a$  associado.

Como qualquer assinatura será uma soma de sinais com suporte de largura no mínimo igual à relativa ao valor  $c_{min}$ , pode-se considerar  $c_{min} = 0,001$  e, de (2.36), tem-se uma frequência de corte máxima dada por

$$\lambda_{max} \approx 160 \quad (2.49)$$

Os resultados desse filtro aplicado a sinais simulados de apenas um elétron desemparelhado, sem acoplamento hiperfino, estão descritos na Seção 3.1.1.

Considerando a modelagem de um sinal qualquer dada em (2.30), tem-se

$$\begin{aligned} |\widehat{w}(\lambda)| &= \left| \sum_{j=1}^m e^{-2\pi^2 c_j^2 \lambda^2} \cdot e^{-2\pi \lambda \cdot i \cdot B_j} \cdot (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot a_j \cdot c_j \cdot \lambda \cdot i \right| \leq \\ &\leq \sum_{j=1}^m \left| e^{-2\pi^2 c_j^2 \lambda^2} \cdot e^{-2\pi \lambda \cdot i \cdot B_j} \cdot (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot a_j \cdot c_j \cdot \lambda \cdot i \right| \leq \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$\leq (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot \sum_{j=1}^m |\lambda| \cdot e^{-2\pi^2 c_j^2 \lambda^2} \cdot a_j \cdot c_j$$

Do ponto de vista matemático, cada  $a_j$  e cada  $c_j$  podem assumir qualquer valor real positivo. Porém, do ponto de vista físico, cada ressonância terá uma amplitude pico a pico máxima, denotada por  $a_{max}$ , e um suporte de largura máxima, associada a  $c_{max}$ . Logo, no domínio estudado:

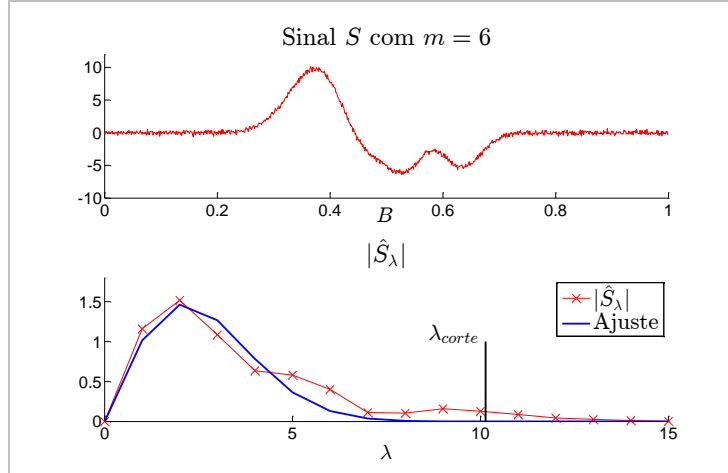
$$|\widehat{w}(\lambda)| \leq (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot a_{max} \cdot c_{max} \sum_{j=1}^m |\lambda| \cdot e^{-2\pi^2 c_j^2 \lambda^2} \quad (2.51)$$

Da mesma forma, a largura mínima do suporte também está associada a uma valor  $c_{min}$ , de modo que

$$|\widehat{w}(\lambda)| \leq (2\pi)^{\frac{3}{2}} \cdot a_{max} \cdot c_{max} \sum_{j=1}^m |\lambda| \cdot e^{-2\pi^2 c_{min}^2 \lambda^2} \leq A \cdot |\lambda| \cdot e^{-K^2 \lambda^2} \quad (2.52)$$

para algum  $A$  e algum  $K$ , com  $A, K \in \mathbb{R}_+^*$ . Ou seja, a TF de qualquer assinatura, com qualquer valor de  $m$ , tem como envoltória uma derivada de gaussiana. Isso sugere uma ideia similar à aplicada no caso teórico de apenas um elétron desemparelhado, sem acoplamento hiperfino: encontrar a frequência relativa ao maior valor dessa envoltória e, escolhido um valor de  $\epsilon$ , determinar a frequência a partir da qual se considera que a assinatura decaiu a zero.

Para isso, ajusta-se uma derivada de Gaussiana à TDF do sinal, já extraída a linha de base, e com base no valor de  $K$  obtido obtém-se a frequência de corte  $\lambda_{corte}$  do filtro passa-baixa, como ilustrado na Figura 2.9 para um caso com  $m = 6$ .



**Figura 2.9: Ajuste de uma derivada de Gaussiana ao módulo da TDF do sinal para obtenção de  $\lambda_{corte}$**

Como  $A > 0$ , pode-se escrever

$$A = e^{\frac{1}{2}} \cdot A' \quad (2.53)$$

com  $A' > 0$ .

Seja

$$f(\lambda) = A \cdot \lambda \cdot e^{-K^2 \lambda^2} = e^{\frac{1}{2}} \cdot A' \cdot \lambda \cdot e^{-K^2 \lambda^2} = A' \cdot \lambda \cdot e^{\frac{1-2K^2 \lambda^2}{2}} \quad (2.54)$$

Fazendo  $\Lambda = K \cdot \lambda \cdot \sqrt{2}$ , tem-se

$$f(\lambda) = \frac{A'}{K \cdot \sqrt{2}} \cdot \Lambda \cdot e^{\frac{1-\Lambda^2}{2}} \quad (2.55)$$

Como  $A'$  e  $K$  são constantes, segue que o valor positivo de  $\Lambda$  a partir do qual pode se considerar que  $f$  é nula também é dado pela Tabela 2.1. Com  $\epsilon = 0,0001$  e, conseqüentemente,  $\Lambda = 4,747187$ , tem-se

$$\lambda_{corte} = \frac{4,747187}{K \cdot \sqrt{2}} \quad (2.56)$$

Pode ocorrer que  $\lambda_{corte}$  seja um valor muito baixo, o que faria com que uma parte significativa da assinatura fosse eliminada na filtragem. Assim como foi considerado um valor  $c_{min}$ , também é possível considerar um valor  $c_{max}$  associado ao maior suporte compacto de interesse prático. Tomando  $c_{max} = 0,01$ , de (2.36) tem-se uma frequência de corte mínima dada por

$$\lambda_{min} \approx 16 \quad (2.57)$$

Dessa forma, a frequência de corte é calculada por (2.56) desde que

$$16 < \lambda_{corte} < 160 \quad (2.58)$$

Se  $\lambda_{corte} \geq 160$ , toma-se  $\lambda_{corte} = 160$ ; se  $\lambda_{corte} \leq 16$ , toma-se  $\lambda_{corte} = 16$ .

No algoritmo, a subrotina que estima o valor de  $\lambda_{corte}$  é denominada `estima_lambda_corte`, e depende apenas da TDF do sinal, descrita pelo vetor `TDF_sinal`,  $1 \times N$ . Essa subrotina retorna o valor `lambda_corte`.

Estimada a frequência de corte, a filtragem descrita na TDF é feita pela subrotina `filtro_PB`, que depende apenas do vetor `sinal_sem_LB` e do escalar `lambda_corte`. Essa subrotina retorna o vetor `sinal_sem_AWGN`.

## 2.5 Construção do filtro

O algoritmo extrai do sinal de RPE a amplitude pico a pico  $h_{filt}$  da assinatura, eliminando o ruído e a componente linear da linha de base. Utilizando-se as subrotinas definidas nas seções 2.3 e 2.4:

**Entrada** `sinal`

1. `sinal_sem_LB = elimina_LB( sinal )`
2. `lambda_corte = estima_lambda_corte( TDF_sinal )`
3. `sinal_sem_AWGN = filtro_PB( sinal_sem_LB , lambda_corte )`
4. `h_filt = max( sinal_sem_AWGN ) - min( sinal_sem_AWGN )`

**Saída** `h_filt`

# Capítulo 3

## Resultados

Nesse capítulo, o algoritmo será aplicado a sinais simulados e experimentais. O algoritmo foi implementado em Matlab, versão R2012b (8.0.0.783), 64 bits.

### 3.1 Sinais simulados

Em todos os casos, a remoção da linha de base será feita pelos 2 métodos propostos: TIDF da parte real da TDF (método MTIDF) e por ajuste de um polinômio do 1º grau (método MPOL1).

#### 3.1.1 Apenas um elétron desemparelhado, sem acoplamento hiperfino

Foram simulados sinais com valor de  $c$  pertencente a  $\{0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,05\}$ . Para cada valor de  $c$ , o valor de  $a$  é calculado por

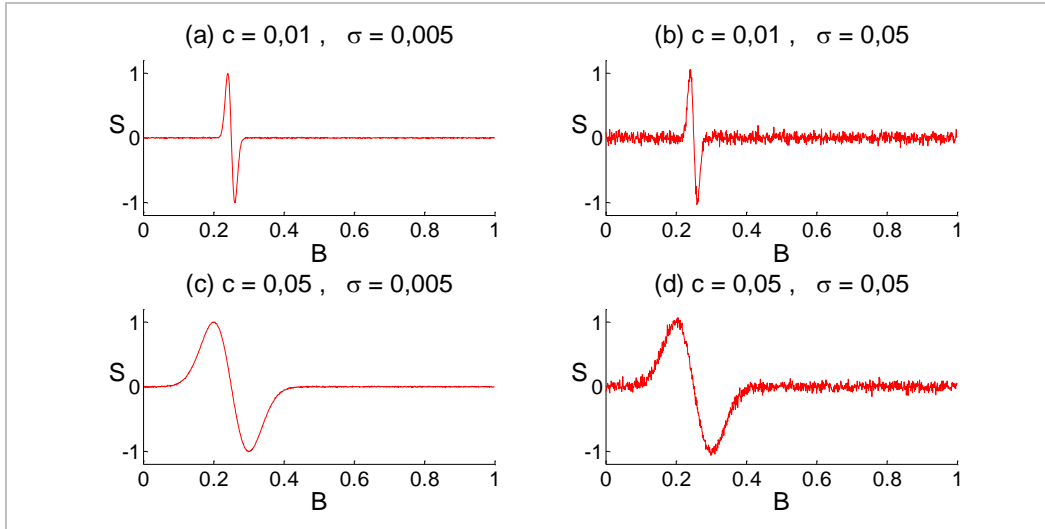
$$a = c\sqrt{e} \quad (3.1)$$

de modo que a assinatura tenha amplitude pico a pico teórica  $h = 2$ .

O ruído tem intensidade  $\sigma$  pertencente ao conjunto  $\{0,005; 0,015; 0,025; 0,035; 0,05\}$ .

Com apenas um pico de ressonância ( $m = 1$ ), o valor de  $B_{tr} = B_1$  não influencia a operação do algoritmo. Tomou-se  $B_1 = 0,25$  em todos os casos.

A Figura 3.1 ilustra os casos com os valores mínimo e máximo de  $c$  e  $\sigma$ .



**Figura 3.1: Ilustração dos casos com valores mínimo e máximo de  $c$  e  $\sigma$**

Para cada escolha de  $c$  e  $\sigma$ , gerou-se o sinal sem linha de base. Em seguida, aplicou-se o filtro passa-baixa com  $\lambda_{corte}$  fixo em 160 e automático, como descrito na Seção 2.4. Com o sinal  $S_{filt}$  obtido após reconstrução, calcula-se a amplitude pico a pico  $h_{filt}$  e, por fim, o erro relativo.

Os resultados estão na Tabela 3.1, em que é apresentado o erro relativo em função de  $c$  e  $\sigma$ , comparando os métodos de obtenção de  $\lambda_{corte}$ . Para cada combinação de  $c$  e  $\sigma$ , a linha superior, rotulada por  $F$ , refere-se ao corte fixo, ao passo que a linha inferior, rotulada com  $A$ , refere-se ao corte automático. Como o erro relativo não é calculado em módulo, um valor positivo significa que o algoritmo superestimou o valor da amplitude pico a pico, ao passo que um valor negativo indica que tal amplitude foi subestimada.

Nas linhas referentes ao corte fixo, foram dados destaques em cores. Em verde, estão destacados os casos em que apenas o corte automático foi capaz de estimar a amplitude pico a pico com erro relativo inferior, em módulo, a 0,5%; o destaque em amarelo indica os casos em que ambos os métodos foram igualmente eficazes, ou seja, tanto os casos em que ambos fizeram a estimativa com erro relativo inferior, em módulo, a 0,5%, quanto os casos em que a estimativa foi feita com erro relativo superior, em módulo, a 0,5%.

		$\sigma$					
		0,005	0,015	0,025	0,035	0,05	
C	0,01	$-7,1 \times 10^{-4}$	$-6,3 \times 10^{-3}$	$-2,3 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-2}$	F
		$-8,2 \times 10^{-4}$	$-2,2 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$-8,6 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-2}$	A
	0,02	$-4,7 \times 10^{-4}$	$-9,2 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-2}$	$9,2 \times 10^{-3}$	F
		$4,3 \times 10^{-4}$	$-7,6 \times 10^{-5}$	$7,6 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$-4 \times 10^{-3}$	A
	0,03	$-2,6 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-2}$	F
		$1,1 \times 10^{-3}$	$-5,3 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	A
	0,04	$-1,3 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	F
		$-1,2 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$6,6 \times 10^{-3}$	$-8 \times 10^{-3}$	A
	0,05	$-2,3 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$	F
		$-1,9 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$-1,5 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$-7 \times 10^{-3}$	A

**Tabela 3.1: Comparação do erro relativo obtido com  $\lambda_{corte}$  fixo (linha superior de cada célula) e automático (linha inferior de cada célula)**

Dentre os casos simulados, em nenhum deles apenas o corte fixo foi capaz de estimar a amplitude pico a pico com erro relativo inferior, em módulo, a 0,5%.

Em 84% dos casos apresentados acima, o corte automático forneceu  $h$  com erro menor, em módulo, ao do corte fixo. Além disso, o corte automático forneceu  $h$  com erro inferior a 0,5% em 84% dos casos apresentados, ante 36% dos casos tratados com corte fixo.

A Tabela 3.2 exhibe, para cada um dos casos, o valor de  $\lambda_{corte}$  obtido automaticamente e o valor teórico  $\lambda_{ideal}$ , para  $\epsilon = 0,0001$ , dado por

$$\lambda_{ideal} = \frac{4,747187}{2\pi c} \quad (3.2)$$



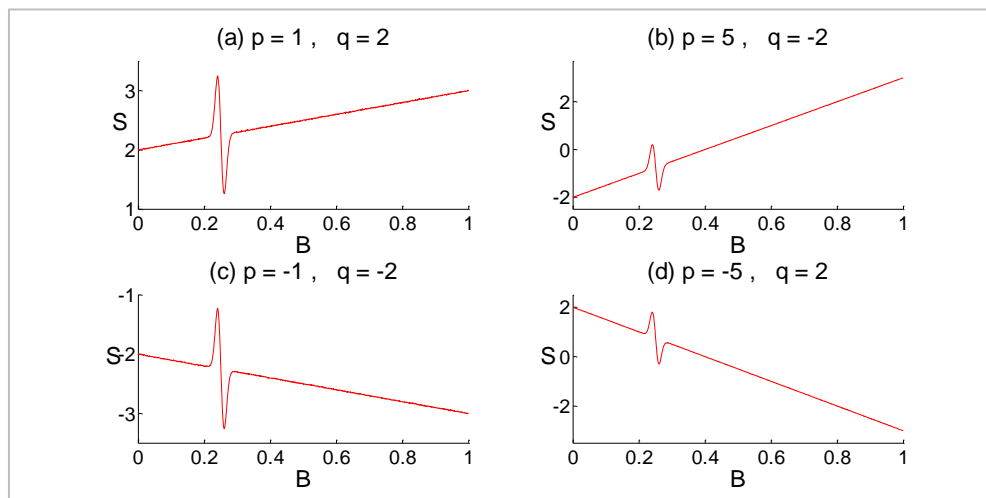
C	Corte ideal	$\sigma$				
		0,005	0,015	0,025	0,035	0,05
0,01	75,6	75,5	75,8	75,8	76,3	74,7
0,02	37,8	37,8	37,8	38,0	38,0	38,0
0,03	25,2	25,2	25,2	25,3	25,2	25,4
0,04	18,9	18,9	18,9	18,9	18,9	18,9
0,05	15,1	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0

**Tabela 3.2: Comparação entre o valor ideal da frequência de corte para  $\epsilon = 0,0001$  e o obtido automaticamente pelo filtro**

Os valores obtidos foram muito próximos para todos os casos com  $c \leq 0,04$ . Para  $c = 0,05$ , atingiu-se a frequência de corte mínima do filtro.

Para os mesmos sinais simulados anteriormente, acrescentou-se a linha de base. A remoção do ruído foi feita apenas com  $\lambda_{corte}$  escolhido automaticamente, e a eliminação da linha de base foi feita pelos dois métodos descritos na Seção 2.3: TIDF da parte real da TDF e ajuste de um polinômio do 1º grau. Respectivamente, esses métodos serão representados pelas siglas MTIDF e MPOLI.

Foram simulados sinais com 4 linhas de base distintas, ilustradas na Figura 3.2.



**Figura 3.2: Sinais com as 4 possibilidades de linhas de base acrescentadas a cada um dos casos simulados anteriormente**

Os resultados estão resumidos nas Tabelas 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6. Na linha referente ao método MTIDF, os destaques em cores foram dados seguindo-se a mesma lógica utilizada para a Tabela 3.1. Em verde, estão destacados os casos em que apenas o método MTIDF foi capaz de estimar a amplitude pico a pico com erro relativo inferior, em módulo, a 0,5%; o destaque em amarelo indica os casos em que ambos os métodos MTIDF e MPOL1 foram igualmente eficazes, ou seja, tanto os casos em que ambos fizeram a estimativa com erro relativo inferior, em módulo, a 0,5%, quanto os casos em que a estimativa foi feita com erro relativo superior, em módulo, a 0,5%.

		$\sigma$					
		0,005	0,015	0,025	0,035	0,05	
C	0,01	-1,3 x 10 <sup>-4</sup>	8,2 x 10 <sup>-3</sup>	1,4 x 10 <sup>-2</sup>	-2,3 x 10 <sup>-2</sup>	-4 x 10 <sup>-2</sup>	MTIDF
		1,1 x 10 <sup>-3</sup>	6,1 x 10 <sup>-3</sup>	3,5 x 10 <sup>-3</sup>	-1,6 x 10 <sup>-2</sup>	-2,8 x 10 <sup>-2</sup>	MPOL1
	0,02	9 x 10 <sup>-4</sup>	2,8 x 10 <sup>-3</sup>	6,9 x 10 <sup>-3</sup>	7,5 x 10 <sup>-3</sup>	2 x 10 <sup>-2</sup>	MTIDF
		2,9 x 10 <sup>-4</sup>	2,4 x 10 <sup>-3</sup>	-3,1 x 10 <sup>-3</sup>	1 x 10 <sup>-2</sup>	1,1 x 10 <sup>-2</sup>	MPOL1
	0,03	-2,5 x 10 <sup>-3</sup>	1,3 x 10 <sup>-4</sup>	8,1 x 10 <sup>-4</sup>	2,3 x 10 <sup>-3</sup>	-1,2 x 10 <sup>-2</sup>	MTIDF
		-4,3 x 10 <sup>-3</sup>	-1,7 x 10 <sup>-3</sup>	-2 x 10 <sup>-3</sup>	-1,3 x 10 <sup>-3</sup>	-7,6 x 10 <sup>-3</sup>	MPOL1
	0,04	-2,8 x 10 <sup>-4</sup>	3,3 x 10 <sup>-3</sup>	9,2 x 10 <sup>-3</sup>	-5,9 x 10 <sup>-3</sup>	-4,3 x 10 <sup>-3</sup>	MTIDF
		-2,3 x 10 <sup>-3</sup>	-4,1 x 10 <sup>-5</sup>	3,3 x 10 <sup>-3</sup>	-1,9 x 10 <sup>-3</sup>	-4,1 x 10 <sup>-3</sup>	MPOL1
	0,05	-9,8 x 10 <sup>-4</sup>	2,1 x 10 <sup>-3</sup>	3,2 x 10 <sup>-4</sup>	4,5 x 10 <sup>-4</sup>	6,8 x 10 <sup>-3</sup>	MTIDF
		-7,9 x 10 <sup>-3</sup>	-8,3 x 10 <sup>-3</sup>	-9,5 x 10 <sup>-3</sup>	-1 x 10 <sup>-2</sup>	-2,1 x 10 <sup>-3</sup>	MPOL1

**Tabela 3.3: Erro obtido com remoção da linha de base ( $p = 1$  e  $q = 2$ ) com o método MTIDF (linha superior de cada célula) e com o método MPOL1 (linha inferior de cada célula)**

		$\sigma$					
		0,005	0,015	0,025	0,035	0,05	
C	0,01	$1,5 \times 10^{-3}$	$-1,1 \times 10^{-2}$	$-5,7 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-2}$	MTIDF
		$9,8 \times 10^{-4}$	$-6,1 \times 10^{-3}$	$-1,6 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-2}$	MPOL1
	0,02	$1 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$-1,8 \times 10^{-2}$	$-8,3 \times 10^{-3}$	$2,6 \times 10^{-3}$	MTIDF
		$-2,9 \times 10^{-4}$	$-1,5 \times 10^{-3}$	$-8,7 \times 10^{-3}$	$-4,5 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-2}$	MPOL1
	0,03	$-8,7 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-4}$	$-3,9 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-3}$	MTIDF
		$-2 \times 10^{-3}$	$-3,8 \times 10^{-3}$	$-5,6 \times 10^{-3}$	$-7,9 \times 10^{-3}$	$-6,5 \times 10^{-3}$	MPOL1
	0,04	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-3}$	$-2,2 \times 10^{-3}$	$-6,1 \times 10^{-3}$	MTIDF
		$-2,2 \times 10^{-3}$	$-3 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3}$	$-1,4 \times 10^{-2}$	MPOL1
	0,05	$-5,2 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-4}$	$-2,1 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$	MTIDF
		$-8,5 \times 10^{-3}$	$-7 \times 10^{-3}$	$-9,2 \times 10^{-3}$	$-5,7 \times 10^{-3}$	$-1,1 \times 10^{-2}$	MPOL1

**Tabela 3.4:** Erro obtido com remoção da linha de base ( $p = 5$  e  $q = -2$ ) com o método MTIDF (linha superior de cada célula) e com o método MPOL1 (linha inferior de cada célula)

		$\sigma$					
		0,005	0,015	0,025	0,035	0,05	
C	0,01	$9,2 \times 10^{-4}$	$8,9 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-2}$	$-3,9 \times 10^{-3}$	$-4,3 \times 10^{-3}$	MTIDF
		$1,9 \times 10^{-3}$	$-1,8 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-2}$	MPOL1
	0,02	$-1,6 \times 10^{-3}$	$-6,9 \times 10^{-4}$	$-4,8 \times 10^{-3}$	$8,5 \times 10^{-4}$	$-2,1 \times 10^{-2}$	MTIDF
		$-2,2 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$-3,5 \times 10^{-3}$	$-4,4 \times 10^{-3}$	$-1,6 \times 10^{-2}$	MPOL1
	0,03	$-1,9 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$-1 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-4}$	$-9,5 \times 10^{-3}$	MTIDF
		$-2,4 \times 10^{-3}$	$-2,9 \times 10^{-4}$	$-9,8 \times 10^{-3}$	$-4,1 \times 10^{-3}$	$-7 \times 10^{-3}$	MPOL1
	0,04	$1,2 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$-1,6 \times 10^{-3}$	$-1,6 \times 10^{-3}$	$-1 \times 10^{-3}$	MTIDF
		$-1,7 \times 10^{-3}$	$7,6 \times 10^{-4}$	$-3,2 \times 10^{-3}$	$-5,6 \times 10^{-3}$	$-7,2 \times 10^{-3}$	MPOL1
	0,05	$5,8 \times 10^{-4}$	$-2,1 \times 10^{-3}$	$-8,6 \times 10^{-4}$	$-4,8 \times 10^{-3}$	$-7,4 \times 10^{-3}$	MTIDF
		$-6,8 \times 10^{-3}$	$-5,4 \times 10^{-3}$	$-5,1 \times 10^{-3}$	$-3,4 \times 10^{-3}$	$-6,5 \times 10^{-3}$	MPOL1

**Tabela 3.5:** Erro obtido com remoção da linha de base ( $p = -1$  e  $q = -2$ ) com o método MTIDF (linha superior de cada célula) e com o método MPOL1 (linha inferior de cada célula)

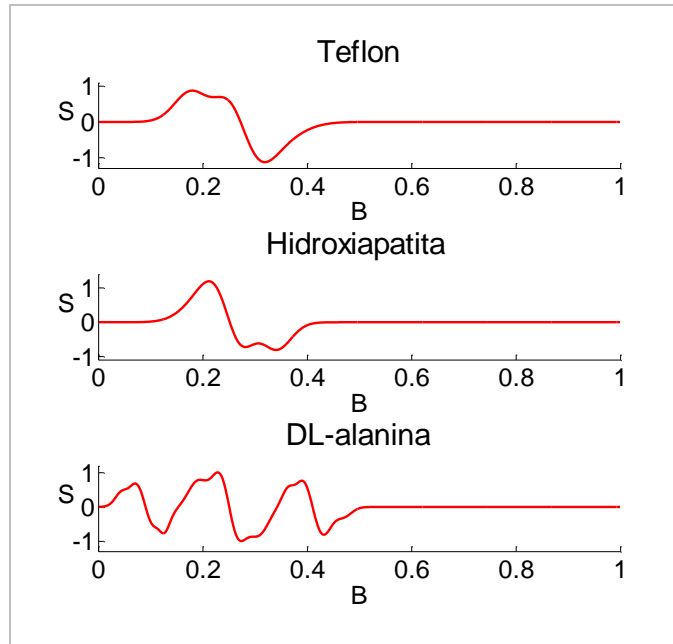
		$\sigma$					
		0,005	0,015	0,025	0,035	0,05	
C	0,01	$-6,8 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$7,2 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-2}$	MTIDF
		$-2 \times 10^{-3}$	$8,6 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-3}$	MPOL1
	0,02	$-2 \times 10^{-3}$	$-2,4 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$-4 \times 10^{-3}$	MTIDF
		$-1,3 \times 10^{-3}$	$-8,4 \times 10^{-6}$	$4,3 \times 10^{-3}$	$-3,8 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	MPOL1
	0,03	$-7,9 \times 10^{-4}$	$-5,4 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$-3 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-2}$	MTIDF
		$-2,5 \times 10^{-3}$	$-4 \times 10^{-3}$	$-4,5 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-2}$	MPOL1
	0,04	$1,5 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$-3,1 \times 10^{-3}$	MTIDF
		$-1,9 \times 10^{-3}$	$-1,3 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$-1,5 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	MPOL1
	0,05	$5,6 \times 10^{-4}$	$9,4 \times 10^{-4}$	$-1,2 \times 10^{-3}$	$-4,4 \times 10^{-3}$	$-7,5 \times 10^{-3}$	MTIDF
		$-6,8 \times 10^{-3}$	$-6,8 \times 10^{-3}$	$-1,2 \times 10^{-2}$	$-1,6 \times 10^{-2}$	$-9,2 \times 10^{-3}$	MPOL1

**Tabela 3.6: Erro obtido com remoção da linha de base ( $p = -5$  e  $q = 2$ ) com o método MTIDF (linha superior de cada célula) e com o método MPOL1 (linha inferior de cada célula)**

De modo geral, cada um dos métodos forneceu, aproximadamente, o menor erro em metade dos casos. Porém, o método MTIDF forneceu estimativas com erro inferior a 0,5% em 65% dos casos, ante 55% dos casos com o método MPOL1.

### 3.1.2 Sinais de interesse prático

Considerando-se mais de um elétron desemparelhado e o acoplamento hiperfino, é possível simular sinais de interesse prático. Isso foi feito, nas mesmas condições de ruído e linha de base dos espectros anteriores, para sinais de teflon, hidroxiapatita e DL-alanina, ilustrados na Figura 3.3.

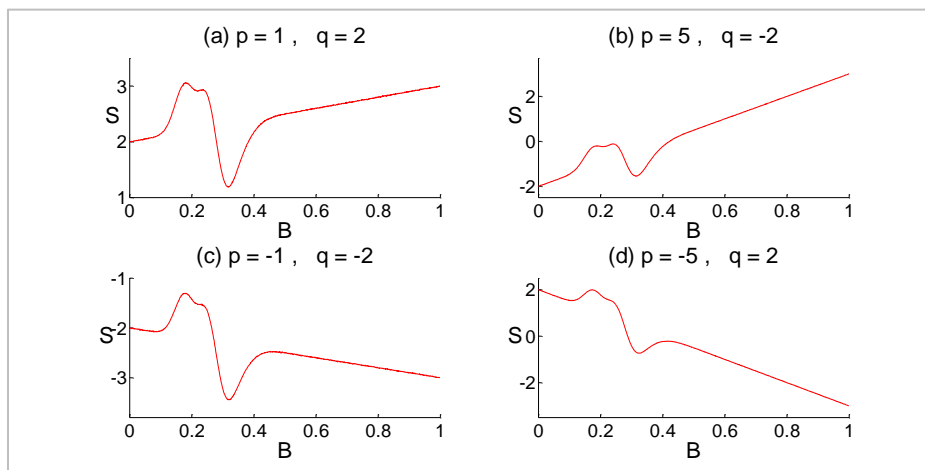


**Figura 3.3: Sinais simulados de teflon, hidroxiapatita e DL-alanina**

Em todas as tabelas apresentadas, os destaques em amarelo e verde foram dados seguindo-se a mesma lógica utilizada para as Tabelas 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6.

## Teflon

Para os sinais de teflon, os casos estão ilustrados na Figura 3.4 e os resultados estão resumidos nas Tabelas 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10.



**Figura 3.4: Sinais de teflon com as 4 possibilidades de linhas de base**

$\sigma$	MTIDF	MPOL1
0,005	$-5,8 \times 10^{-4}$	$-1 \times 10^{-2}$
0,015	$-3,7 \times 10^{-3}$	$-1 \times 10^{-2}$
0,025	$4,4 \times 10^{-3}$	$-7,4 \times 10^{-3}$
0,035	$8,1 \times 10^{-3}$	$-4,4 \times 10^{-3}$
0,05	$-4,6 \times 10^{-3}$	$-1,5 \times 10^{-2}$

**Tabela 3.7:** Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico do teflon em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = 1$  e  $q = 2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.

$\sigma$	MTIDF	MPOL1
0,005	$-1,1 \times 10^{-3}$	$-1,1 \times 10^{-2}$
0,015	$2,3 \times 10^{-3}$	$-8 \times 10^{-3}$
0,025	$-5,5 \times 10^{-3}$	$-1,3 \times 10^{-2}$
0,035	$-3,2 \times 10^{-3}$	$-1,1 \times 10^{-2}$
0,05	$7,1 \times 10^{-3}$	$-8,3 \times 10^{-3}$

**Tabela 3.8:** Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico do teflon em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = 5$  e  $q = -2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.

$\sigma$	MTIDF	MPOL1
0,005	$-8,7 \times 10^{-4}$	$-1,1 \times 10^{-2}$
0,015	$-1,6 \times 10^{-3}$	$-1,1 \times 10^{-2}$
0,025	$-1,5 \times 10^{-3}$	$-9,8 \times 10^{-3}$
0,035	$-6,7 \times 10^{-6}$	$-1 \times 10^{-2}$
0,05	$6,8 \times 10^{-3}$	$-6,4 \times 10^{-3}$

**Tabela 3.9:** Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico do teflon em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = -1$  e  $q = -2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.

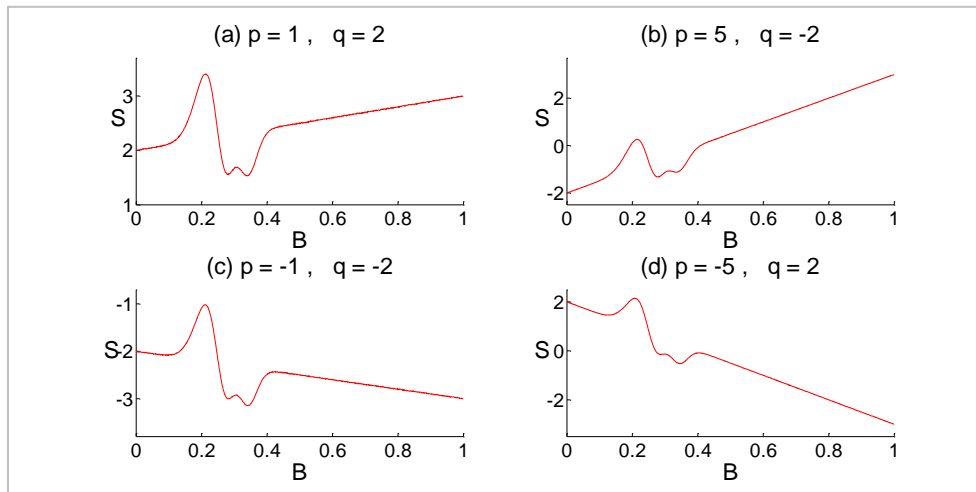
$\sigma$	MTIDF	MPOL1
0,005	$-1,7 \times 10^{-3}$	$-1,1 \times 10^{-2}$
0,015	$-3,1 \times 10^{-3}$	$-1,4 \times 10^{-2}$
0,025	$7,4 \times 10^{-4}$	$-7 \times 10^{-3}$
0,035	$1,1 \times 10^{-3}$	$-7,5 \times 10^{-3}$
0,05	$1,5 \times 10^{-2}$	$-7 \times 10^{-3}$

**Tabela 3.10:** Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico do teflon em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = -5$  e  $q = 2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.

No caso do teflon, nota-se que o método MTIDF fez uma estimativa melhor de  $h$  na maioria (75%) dos casos. Se não forem considerados os casos mais ruidosos ( $\sigma = 0,05$ ), nos quais o método MPOL1 forneceu uma estimativa de  $h$  com erro superior, em módulo, a 0,5%, o Método MTIDF fez uma estimativa melhor de  $h$  em 87,5% dos casos.

### Hidroxiapatita

Para os sinais de hidroxiapatita, os casos estão ilustrados na Figura 3.5 e os resultados estão resumidos nas Tabelas 3.11, 3.12, 3.13 e 3.14.



**Figura 3.5:** Sinais de hidroxiapatita com as 4 possibilidades de linhas de base

$\sigma$	MTIDF	MPOL1
0,005	$1,7 \times 10^{-3}$	$-6,3 \times 10^{-3}$
0,015	$8,1 \times 10^{-3}$	$-3,4 \times 10^{-3}$
0,025	$2,4 \times 10^{-4}$	$-1 \times 10^{-2}$
0,035	$2,6 \times 10^{-3}$	$-7,1 \times 10^{-3}$
0,05	$-6,7 \times 10^{-4}$	$-1 \times 10^{-2}$

**Tabela 3.11:** Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da hidroxiapatita em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = 1$  e  $q = 2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.

$\sigma$	MTIDF	MPOL1
0,005	$5,2 \times 10^{-4}$	$-7,4 \times 10^{-3}$
0,015	$2 \times 10^{-3}$	$-8,7 \times 10^{-3}$
0,025	$1 \times 10^{-2}$	$-3 \times 10^{-3}$
0,035	$2,4 \times 10^{-3}$	$-8,7 \times 10^{-3}$
0,05	$-3,2 \times 10^{-3}$	$-6,5 \times 10^{-3}$

**Tabela 3.12:** Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da hidroxiapatita em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = 5$  e  $q = -2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.

$\sigma$	MTIDF	MPOL1
0,005	$-1,2 \times 10^{-5}$	$-8 \times 10^{-3}$
0,015	$2,3 \times 10^{-3}$	$-4,4 \times 10^{-3}$
0,025	$1,5 \times 10^{-3}$	$-7,8 \times 10^{-3}$
0,035	$-9,3 \times 10^{-3}$	$-1,1 \times 10^{-2}$
0,05	$-1,1 \times 10^{-2}$	$-1,7 \times 10^{-2}$

**Tabela 3.13:** Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da hidroxiapatita em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = -1$  e  $q = -2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.



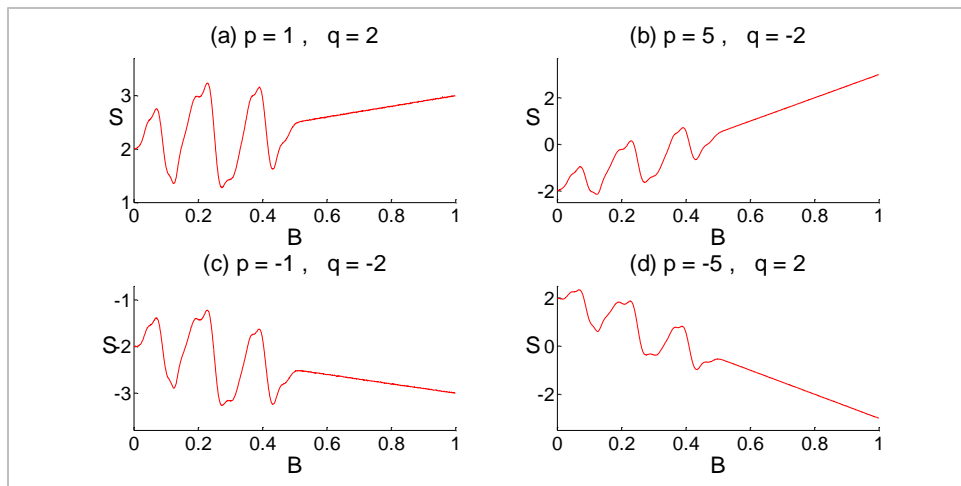
$\sigma$	MTIDF	MPOL1
0,005	$2,1 \times 10^{-3}$	$-7,2 \times 10^{-3}$
0,015	$3,4 \times 10^{-3}$	$-6,1 \times 10^{-3}$
0,025	$2,9 \times 10^{-3}$	$-8,5 \times 10^{-3}$
0,035	$9,9 \times 10^{-3}$	$-2,4 \times 10^{-3}$
0,05	$-1,1 \times 10^{-2}$	$-1 \times 10^{-2}$

**Tabela 3.14:** Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da hidroxiapatita em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = -5$  e  $q = 2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.

Os resultados foram semelhantes aos do teflon. O método MTIDF fez uma estimativa melhor de  $h$  na maioria (70%) dos casos. Se não forem considerados os casos mais ruidosos ( $\sigma = 0,05$ ), nos quais o método MPOL1 forneceu uma estimativa de  $h$  com erro superior, em módulo, a 0,5%, o método MTIDF fez uma estimativa melhor de  $h$  em 81,25% dos casos.

### DL-alanina

Para os sinais de DL-alanina, os casos estão ilustrados na Figura 3.6 e os resultados estão resumidos nas Tabelas 3.15, 3.16, 3.17 e 3.18.



**Figura 3.6:** Sinais de DL-alanina com as 4 possibilidades de linhas de base

$\sigma$	MTIDF	MPOL1
0,005	$-6,6 \times 10^{-3}$	$-8,8 \times 10^{-3}$
0,015	$-6 \times 10^{-3}$	$-7,8 \times 10^{-3}$
0,025	$-1,1 \times 10^{-2}$	$-1,1 \times 10^{-2}$
0,035	$-1,2 \times 10^{-2}$	$-1,9 \times 10^{-2}$
0,05	$-8,4 \times 10^{-3}$	$-1,6 \times 10^{-2}$

**Tabela 3.15:** Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da DL-alanina em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = 1$  e  $q = 2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.

$\sigma$	MTIDF	MPOL1
0,005	$-6,9 \times 10^{-3}$	$-8,3 \times 10^{-3}$
0,015	$-1,1 \times 10^{-2}$	$-1,2 \times 10^{-2}$
0,025	$-7,7 \times 10^{-3}$	$-1 \times 10^{-2}$
0,035	$-6,3 \times 10^{-3}$	$-8,2 \times 10^{-4}$
0,05	$2 \times 10^{-3}$	$-3,4 \times 10^{-3}$

**Tabela 3.16:** Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da DL-alanina em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = 5$  e  $q = -2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.

$\sigma$	MTIDF	MPOL1
0,005	$-6,8 \times 10^{-3}$	$-9,2 \times 10^{-3}$
0,015	$-1,1 \times 10^{-2}$	$-8,9 \times 10^{-3}$
0,025	$-8,5 \times 10^{-3}$	$-1,7 \times 10^{-2}$
0,035	$-1,5 \times 10^{-2}$	$-1,7 \times 10^{-2}$
0,05	$-1,3 \times 10^{-2}$	$-8 \times 10^{-3}$

**Tabela 3.17:** Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da DL-alanina em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = -1$  e  $q = -2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.

$\sigma$	MTIDF	MPOL1
0,005	$-7,7 \times 10^{-3}$	$-9 \times 10^{-3}$
0,015	$-3,1 \times 10^{-3}$	$-6,2 \times 10^{-3}$
0,025	$-5,5 \times 10^{-3}$	$-1 \times 10^{-2}$
0,035	$-1,8 \times 10^{-3}$	$-3,6 \times 10^{-3}$
0,05	$-9,3 \times 10^{-3}$	$-2,2 \times 10^{-2}$

**Tabela 3.18: Erro relativo na obtenção da amplitude pico a pico da DL-alanina em função de  $\sigma$  para linha de base com  $p = -5$  e  $q = 2$ , com remoção pelos métodos MTIDF e MPOL1.**

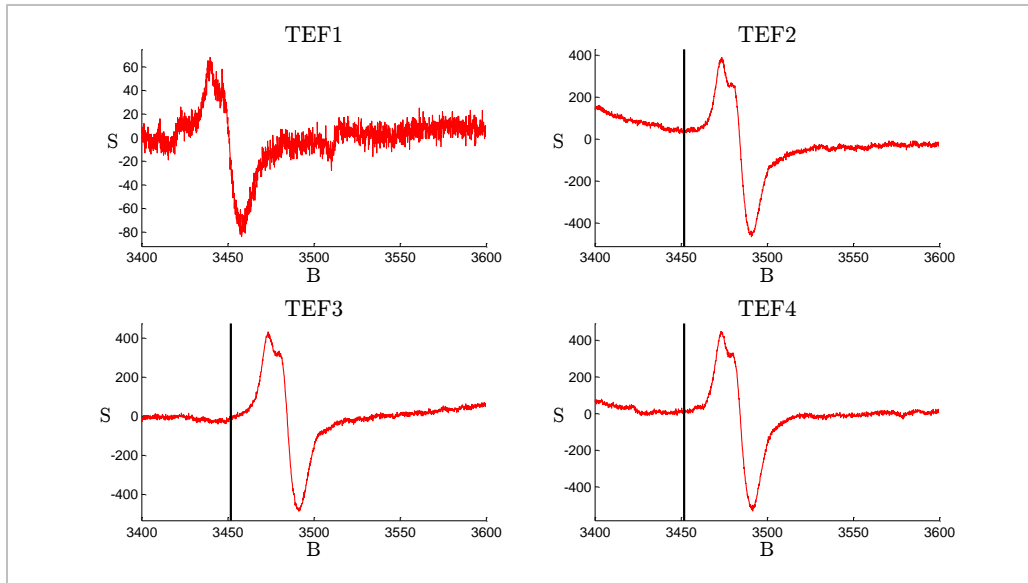
No caso da DL-alanina, o método MTIDF também se mostrou superior ao método MPOL1 na maioria (80%) dos casos. Porém, ao contrário do ocorrido com o teflon e a hidroxiapatita, ambos os métodos forneceram estimativas com erro superior, em módulo, a 0,5% na maioria dos casos (85% para o método MTIDF e 90% para o método MPOL1). Isso ocorreu devido aos picos de ressonância mais estreitos que compõem o espectro da DL-alanina.

## 3.2 Sinais experimentais

Espectros experimentais foram obtidos no Laboratório de Dosimetria de Doses Altas (LDA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Ipen), a partir de um espectrômetro Bruker, modelo EMXplus, operando na banda X. Os sinais foram produzidos por amostras de teflon, hidroxiapatita e DL-alanina irradiadas com Raios-X.

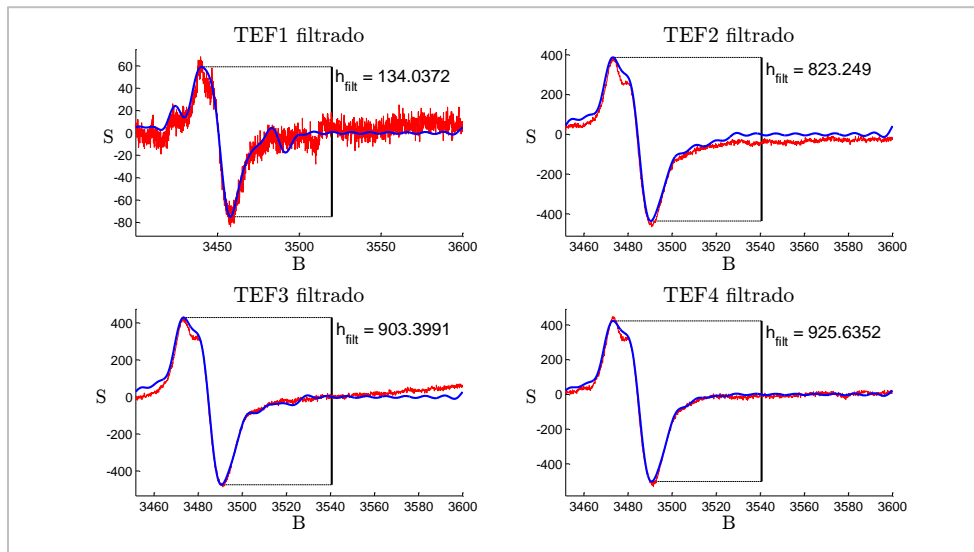
### 3.2.1 Teflon

Foram gerados 4 espectros a partir de amostras irradiadas com doses desconhecidas de Raios-X. As amostras, denotadas por TEF1, TEF2, TEF3 e TEF4, produziram os espectros exibidos na Figura 3.7. Para que se possa aplicar o método de remoção da linha de base por TIDF da parte real da TDF, o suporte da assinatura precisa ocupar a primeira metade do espectro. Dessa forma, ainda na Figura 3.7 estão exibidas as partes que serão desconsideradas de cada espectro, à esquerda da barra vertical.



**Figura 3.7: Espectros experimentais de teflon.**

O filtro automático foi aplicado em cada um dos espectros. Os sinais filtrados estão exibidos na Figura 3.8.

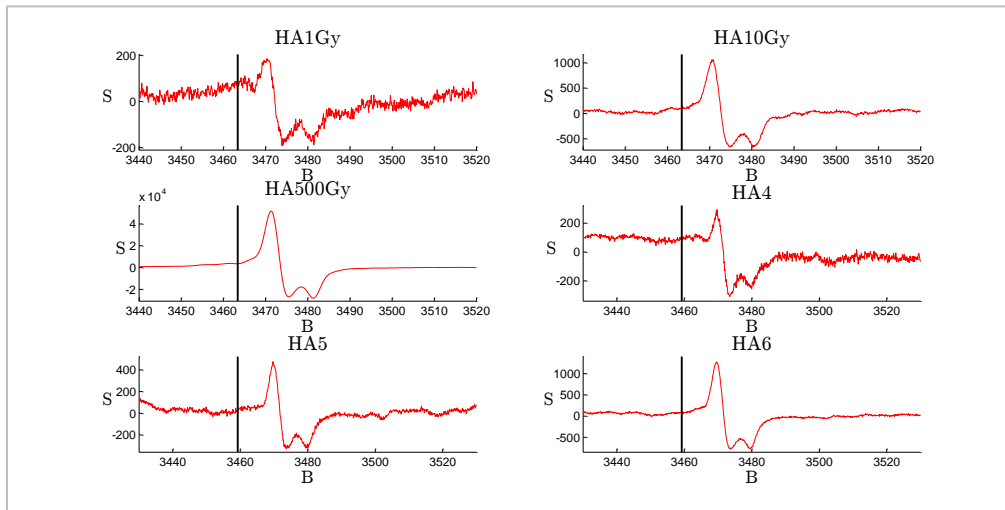


**Figura 3.8: Espectros experimentais de teflon filtrados**

Como as doses são desconhecidas, o caso em questão tem o intuito de exibir, de maneira qualitativa, a extração da assinatura.

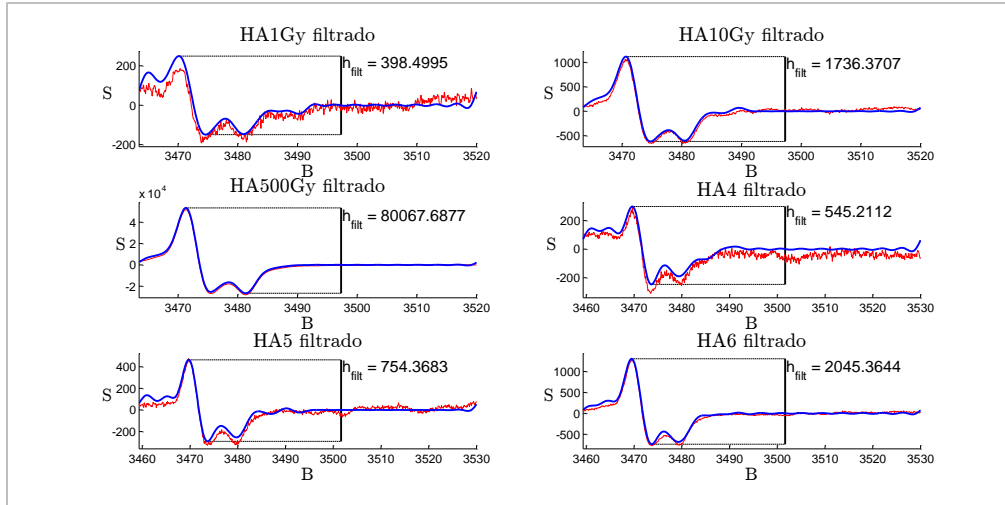
### 3.2.2 Hidroxiapatita

Foram gerados 6 espectros a partir de amostras irradiadas com Raios-X, 3 delas com doses de 1 Gy, 10 Gy e 500 Gy, respectivamente denotadas por HA1Gy, HA10Gy e HA500Gy, e as outras 3 com doses desconhecidas, denotadas por HA4, HA5 e HA6. Os espectros estão exibidos na Figura 3.9, novamente com a barra vertical delimitando a parte do espectro que será utilizada.



**Figura 3.9: Espectros experimentais de hidroxiapatita**

O filtro automático foi aplicado em cada um dos espectros. Os sinais filtrados estão exibidos na Figura 3.10.



**Figura 3.10: Espectros experimentais de hidroxiapatita filtrados**

Tomando-se os 3 casos de doses conhecidas como base, pode-se ajustar uma reta, sendo o valor de  $R^2$  igual a 1,0000. Porém, como um dos pontos utilizados (referente à dose de 500 Gy) está muito distante dos outros dois, é natural que o valor de  $R^2$  seja bastante próximo de 1, não sendo um indicador seguro de que a reta se ajusta perfeitamente aos dados.

Como o espectro referente à dose de 1 Gy é bastante ruidoso, considere a reta ajustada apenas aos pontos referentes às doses de 10 Gy e 500 Gy. Sendo  $x$  a dose, em Gy, a amplitude pico a pico dada pela reta é

$$h(x) = 159,86 \cdot x + 137,80 \quad (3.3)$$

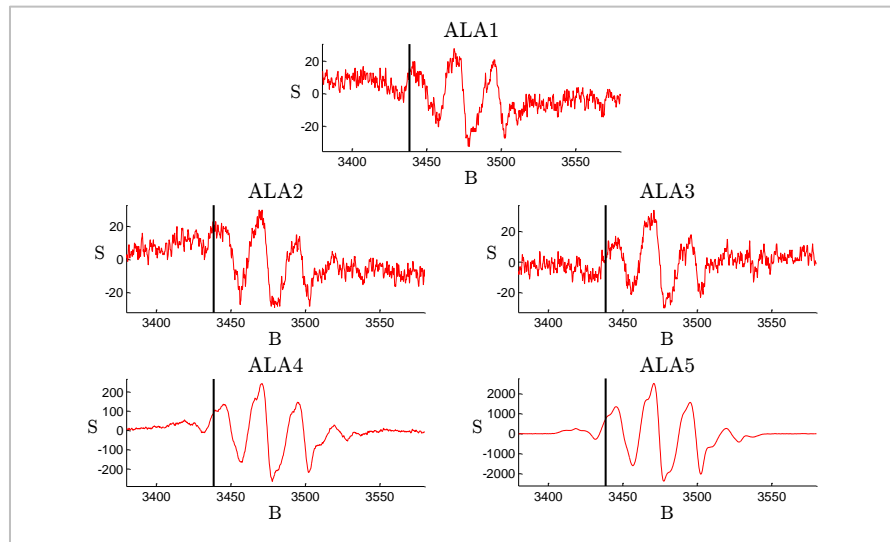
Usando-se essa reta para estimar as doses dos espectros HA4, HA5 e HA6, obtém-se os dados apresentados na Tabela 3.19.

Espectro	Dose (Gy)
HA4	2,5
HA5	3,9
HA6	11,9

**Tabela 3.19: Doses estimadas dos espectros HA4, HA5 e HA6, obtidas por regressão linear**

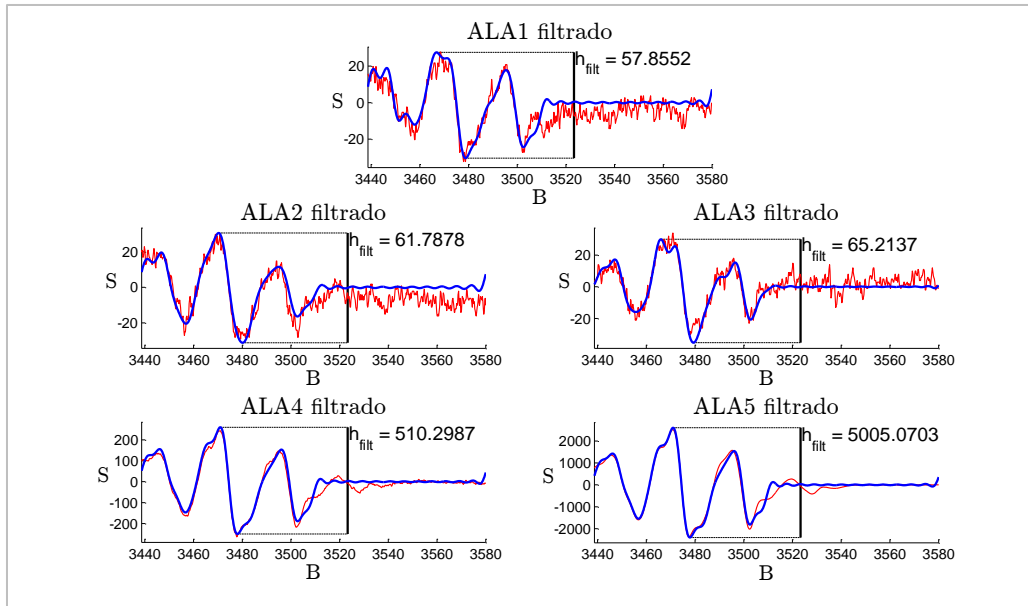
### 3.2.3 DL-alanina

Foram gerados 5 espectros a partir de amostras irradiadas com doses desconhecidas de Raios-X. As amostras, denotadas por ALA1, ALA2, ALA3, ALA4 e ALA5, produziram os espectros exibidos na Figura 3.11.



**Figura 3.11: Espectros experimentais de DL-alanina.**

O filtro automático foi aplicado em cada um dos espectros. Os sinais filtrados estão exibidos na Figura 3.12.



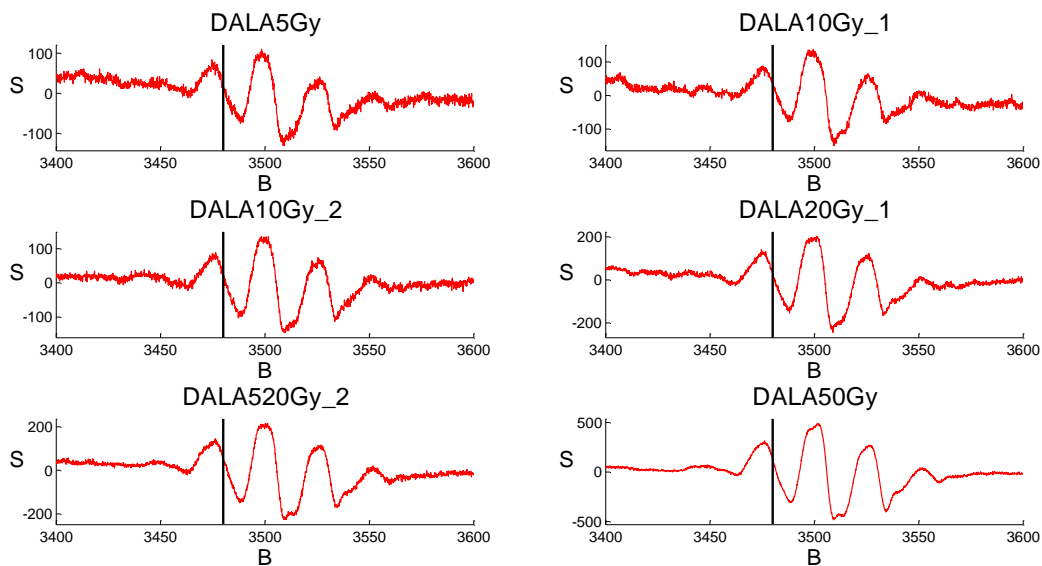
**Figura 3.12: Espectros experimentais de DL-alanina filtrados.**

Assim como no casos dos espectros de teflon, como as doses são desconhecidas, o caso em questão tem o intuito de exibir, de maneira qualitativa, a extração da assinatura.

### 3.2.4 Dosímetros de alanina padronizados

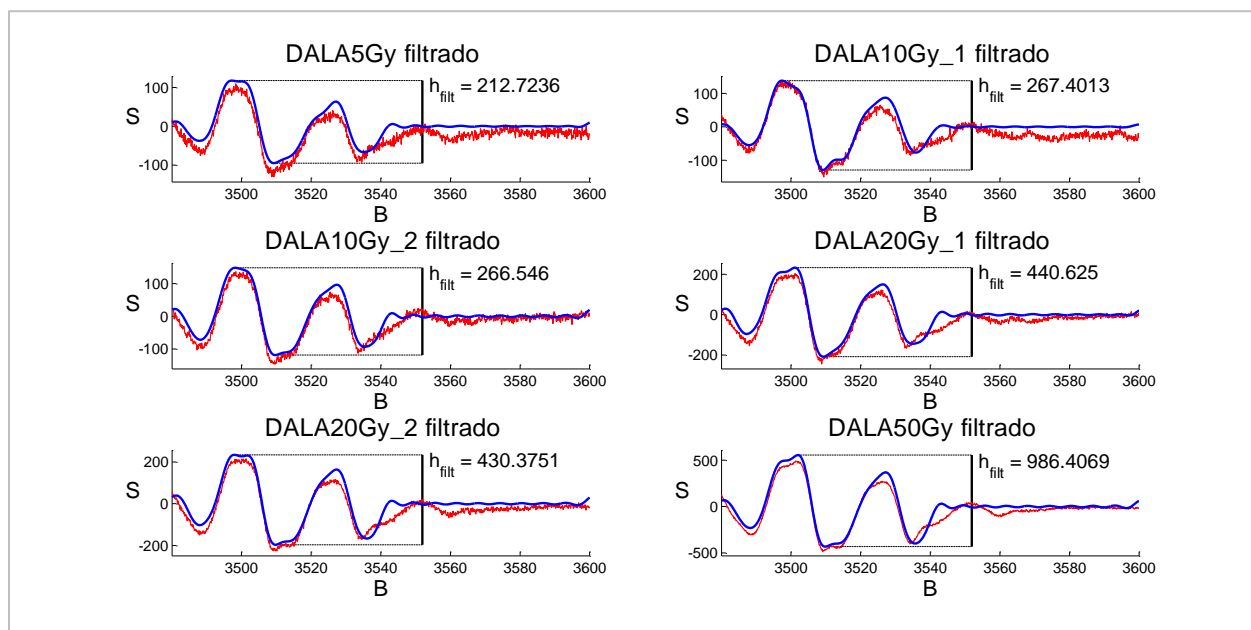
Dosímetros de alanina padronizados irradiados foram irradiados com doses conhecidas de Co-60. Uma amostra recebeu uma dose de 5Gy, duas receberam doses de 10Gy cada uma, outras duas receberam doses de 20Gy e, a última, uma dose de 50Gy. As amostras foram denotadas, respectivamente, por DALA5Gy, DALA10Gy\_1, DALA10Gy\_2, DALA20Gy\_1, DALA20Gy\_2, DALA50Gy, e produziram os espectros apresentados na Figura 3.13.





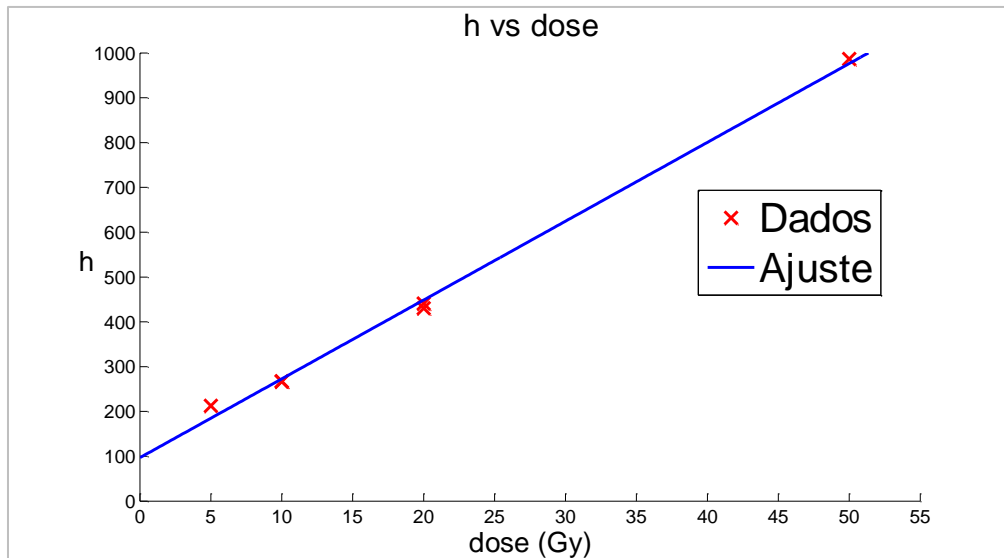
**Figura 3.13: Espectros de dosímetros de alanina padronizados irradiados com Co-60**

O filtro automático foi aplicado em cada um dos espectros. Os sinais filtrados estão exibidos na Figura 3.14.



**Figura 3.14: Espectros de dosímetros de alanina padronizados filtrados**

Relacionando graficamente as doses com as amplitudes pico a pico, tem-se a Figura 3.15.



**Figura 3.15: Relação entre as doses e as amplitudes pico a pico dos dosímetros de alanina padronizados**

Sendo  $x$  a dose, em Gy, a reta ajustada tem equação

$$h(x) = 17,5893 \cdot x + 96,8722 \quad (3.4)$$

sendo o valor de  $R^2$  igual a 0,9967. Ou seja, os dados são bem representados por uma reta, o que corrobora a hipótese de proporcionalidade entre a dose e variação da amplitude pico a pico.

Supondo-se que os dosímetros não exibam sinal de RPE para uma dose nula, pode-se concluir que, no primeiro uso, os dosímetros já haviam sido irradiados. Igualando-se  $h(x)$  a 0, obtém-se

$$x = -5,5 \quad (3.5)$$

Dessa forma, conclui-se que a dose inicial dos dosímetros era de cerca de 5,5 Gy.

# Conclusões

No presente trabalho, objetivou-se extrair de maneira automática o valor da amplitude pico a pico da assinatura de uma sinal de RPE. Para tanto, utilizou-se a TDF que, aliada a considerções físicas sobre o sinal, se mostrou uma ferramenta eficaz.

As análises sobre sinais simulados permitiram concluir que, respeitadas as hipóteses sobre dominância da componente linear da linha de base e sobre a largura mínima dos picos de ressonância, o filtro automático é eficaz, recuperando o valor da amplitude pico a pico da assinatura com erro inferior, em módulo, a 0,5%. O filtro ainda pode ser aprimorado para lidar com linhas de base com componentes não lineares dominantes e picos de ressonância sem largura mínima. Nesse sentido, a análise multirresolução pode ser a solução, através da Transformada de Fourier Janelada ou outras transformadas, como a Transformada Wavelet.

O algoritmo desenvolvido nesse trabalho traz, dentro das hipóteses consideradas, três grandes contribuições, além do baixo erro obtido: mostra que a análise física do sinal pode produzir resultados de interesse para a filtragem; mostra que a parte imaginária da TF pode ser uma fonte valiosa de informações em problemas aplicados, não devendo ser negligenciada; não exige a intervenção de um usuário.

O baixo erro permitiu, também, confirmar uma hipótese da área de dosimetria, sobre a proporcionalidade entre a dose e amplitude pico a pico. Além disso, o filtro é de simples descrição: elimina-se a linha de base por TDIF da parte real da TDF e, feito isso, aplica-se um filtro passa-baixa na TDF, com frequência de corte estimada por ajuste de uma derivada de gaussiana ao módulo da TDF.

Estudos futuros serão conduzidos para que sinais fora das hipóteses consideradas também possam ser corretamente processados, sempre apoiados na premissa de que não deve haver intervenção de um usuário no pós-processamento matemático.

# Referências Bibliográficas

- Banwell(1994)** Banwell, C. N. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy* (4a ed.). Berkshire: McGraw-Hill. Citado nas págs. 4 e 12
- Damelin et al.(2012)** Damelin, S. B., & Miller Jr., W. *The Mathematics of Signal Processing*. Cambridge: Cambridge University Press. Citado na pág. 18
- Desrosiers et al.(2001)** Desrosiers, M., & Schauer, D. A. Electron paramagnetic resonance (EPR) in biodosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 220. Citado na pág. 1
- Dezfouli et al.(2014)** Dezfouli, M. A., Dezfouli, M. P., & Rad, H. S. A Novel Approach for Baseline Correction in 1H-MRS Signals Based on Ensemble Empirical Mode Decomposition. *Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC), 2014 36th Annual International Conference of the IEEE* (pp. 3196-3199). Chicago: IEEE. Citado na pág. 2
- Eaton et al.(1998)** Eaton, G. R., Eaton, S. S., & Salikhov, K. M. *Foundations of Modern EPR*. Singapore: World Scientific. Citado na pág. 1
- Eaton et al.(2010)** Eaton, G. R., Eaton, S. S., Barr, D. P., & Weber, R. T. *Quantitative EPR*. New York: SpringerWienNewYork. Citado nas págs. 6, 9 e 10
- Epstein(2005)** Epstein, C. L. How well does the finite Fourier transform approximate the Fourier transform? *Communications on Pure and Applied Mathematics*, LVIII(10), pp. 1421-1435. Citado na pág. 21
- Galloway et al.(2009)** Galloway, C. M., Le Ru, E. C., & Etchegoin, P. G. An Iterative Algorithm for Background Removal in Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 63(12), 1370-1376. Citado na pág. 2
- Mazet et al.(2005)** Mazet, V., Carteret, C., Brie, D., Idier, J., & Humbert, B. Background removal from spectra by designing and minimising a non-quadratic cost function. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 76(2), 121-133. Citado na pág. 2
- Papoulis(1977)** Papoulis, A. *Signal Analysis*. Auckland: McGraw-Hill. Citado na pág. 2
- Pusey(1900)** Pusey, W. A. Roentgen-rays in the treatment of skin disease and for the removal of hair. *Journal of cutaneous and genito-urinary diseases*, XVIII(7), p. 840. Citado na pág. 1

**Schauer et al.(2006)** Schauer, D. A., Iwasaki, A., Romanyukha, A. A., Swartz, H. M., & Onori, S. Electron paramagnetic resonance (EPR) in medical dosimetry. *Radiation Measurements*, 41, S117-S123. Citado na pág. 1

**Sivia et al.(1992)** Sivia, D. S., & Carlile, C. J. Molecular spectroscopy and Bayesian spectral analysis — how many lines are there? *The Journal of Chemical Physics*, 96(1), 170-178. Citado na pág. 2

**Stein et al.(2003)** Stein, E. M., & Shakarchi, R. *Fourier Analysis: An Introduction*. New Jersey: Princeton University Press. Citado na pág. 19

# Índice Remissivo

acoplamento hiperfino .....	11, 22, 24, 28, 36, 37, 41, 47
amplitude pico a pico.....	1, 2, 6, 28, 29, 30, 31, 36, 37, 41, 42, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 60
assinatura .....	1, 2, 5, 8, 10, 11, 14, 15, 16, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 33, 34, 35, 36, 37, 39, 41, 54
DL-alanina .....	10, 11, 13, 47, 51, 52, 53, 57, 58
domínio das frequências .....	14, 15, 18
domínio do campo .....	14, 15, 18
domínio do tempo.....	14, 15, 18
dose .....	1, 2, 56, 58, 60
doses .....	2, 54, 55, 57, 58, 59, 60
Dosímetros de alanina padronizados .....	58
erro .....	30, 36, 42, 43, 46, 47, 49, 51, 53
espectrômetro.....	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 24, 53
filtro automático.....	3, 54, 56, 57, 59
frequência de corte.....	2, 15, 29, 36, 37, 39, 44
gaussiana.....	11, 37
hidroxiapatita .....	10, 11, 13, 47, 49, 50, 51, 53, 56
interação hiperfina .....	8, 11
linha de base.....	1, 2, 4, 5, 6, 10, 12, 15, 16, 21, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 41, 42, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54
RPE .....	1, 2, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 14, 18, 60
ruído.....	1, 2, 4, 5, 6, 10, 11, 15, 16, 21, 33, 36, 41, 44, 47
sinal filtrado .....	30
TDF.....	2, 14, 15, 16, 21, 22, 27, 28, 29, 30, 32, 33, 34, 36, 37, 38, 41, 44, 54
teflon .....	13, 47, 48, 49, 51, 53, 54, 55
TF.....	14, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 29, 32, 33, 34, 37