



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Departamento de Química Fundamental**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Tese de Doutorado**

**Tratamento de Dados em Multiescala Utilizando  
Transformada Wavelet para Localização de  
Pontos de Inflexão em Curvas de Análise  
por Redissolução Potenciométrica**

**Valdomiro Lacerda Martins**

**Recife-PE Brasil**

**Outubro / 2005**



*UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA*

# **Tratamento de Dados em Multiescala Utilizando Transformada Wavelet para Localização de Pontos de Inflexão em Curvas de Análise por Redissolução Potenciométrica**

**Valdomiro Lacerda Martins**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutorado em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Roberto Kawakami Harrop Galvão**

**Co-Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo**

**Bolsista CNPq**

**Recife-PE Brasil**

**Outubro / 2005**

Martins, Valdomiro Lacerda

Tratamento de dados em multiescala utilizando transformada wavelet para localização de pontos de inflexão em curvas de análise por redissolução potenciométrica / Valdomiro Lacerda Martins. - Recife: O autor, 2005.

x, 87 folhas : il., fig., tab.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2005.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica. 2. Determinação de pontos de inflexão. 3. Transformada wavelet. 4. Quimiometria. 5. Análise por redissolução potenciométrica. I. Título.

543

CDD (22.ed.)

FQ2007-0025

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:

---

Prof. Mário César Ugulino Araújo  
Departamento de Química da UFPB

---

Prof. Valberes Bernardo do Nascimento  
Departamento de Química da UFRPE

---

Prof. Claudimir Lúcio do Lago  
Instituto de Química da USP

---

Prof. Benício de Barros Neto  
Departamento de Química Fundamental da UFPE

---

Prof. Ana Paula Silveira Palm  
Departamento de Química Fundamental da UFPE

*“Tratamento de Dados em Multiescala Utilizando Transformada Wavelet para Localização de Pontos de Inflexão em Sinais Obtidos por Redissolução Potenciométrica”*

por

**VALDOMIRO LACERDA MARTINS**

Departamento de Química Fundamental  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Universidade Federal de Pernambuco  
Recife-PE-Brasil  
21 de outubro de 2005

# DEDICATÓRIA

“Quero a utopia quero tudo e mais,  
quero a felicidade nos olhos de um pai...  
...quero que a justiça reine em meu país...  
...Se o poeta é aquele que sonha o que vai ser real,  
vou sonhar coisas boas que o homem faz  
e esperar pelos frutos no quintal.”

*Milton Nascimento – (Coração Civil)*

Dedico às duas pessoas, que muito me ensinaram e  
sempre me incentivaram a estudar e trabalhar  
honestamente: meus pais (João e Maria).

À minha filha Larissa, presente de Deus

Aos meus irmãos pelo apoio e incentivo

# AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo pela orientação, atenção e incentivo.
- Ao Prof. Dr. Edvan Cirino da Silva pelo apoio, incentivo e sugestões.
- Ao Prof. Dr. Edvaldo da Nóbrega Gaião por ter contribuído na solução dos problemas relacionados aos eletrodos e do potenciostato *labmade*.
- A Josenita pelo incentivo, estando presente em momentos difíceis.
- A Karla pela realização das medidas nas análises das amostras de águas.
- Aos colegas do LAQA pela amizade, incentivo e colaboração.
- A todos os professores do programa de pós-graduação em química do DQF/UFPE que colaboraram para a minha formação científica.
- A todos os amigos do DQF/UFPE e do DQ/UFPB que, colaboraram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.
- A coordenação de pós-graduação em química da Universidade Federal de Pernambuco pela oportunidade de realização deste trabalho.
- Ao CNPq, pela bolsa concedida e financiamento do projeto que possibilitou à realização desta tese.

# SUMÁRIO

|   |      |
|---|------|
| LISTA DE Figuras.....   | iii  |
| LISTA DE Tabelas .....  | vii  |
| LISTA DE Símbolos.....  | viii |
| Resumo .....  | ix   |
| Abstract.....   | x    |
| <br>  |      |
| <b>Capítulo 1</b> .....   | 1    |
| Introdução.....   | 1    |
| 1.1 Tipos de ruídos instrumentais .....   | 1    |
| 1.1.1 Ruído térmico .....   | 2    |
| 1.1.2 Ruído <i>Shot</i> .....   | 2    |
| 1.1.3 Ruído <i>Flicker</i> .....  | 3    |
| 1.1.4 Ruído ambiental .....   | 3    |
| 1.2 Classificação dos tipos de ruídos quanto às frequências .....                                 | 4    |
| 1.2.1 Ruídos de baixas frequências .....  | 4    |
| 1.2.2 Ruídos de frequências intermediárias .....  | 4    |
| 1.2.3 Ruídos de altas frequências .....   | 4    |
| 1.3 Métodos para minimização de ruídos .....  | 5    |
| 1.3.1 Métodos de <i>hardware</i> .....  | 5    |
| 1.3.2 Métodos de <i>software</i> .....  | 5    |
| 1.3.2.1 Média boxcar .....  | 6    |
| 1.3.2.2 Média móvel .....   | 7    |
| 1.3.2.3 Savitzky-Golay .....  | 10   |
| 1.3.2.4 Método da Transformada de Fourier .....   | 13   |
| 1.3.2.5 Método da Transformada <i>Wavelet</i> .....   | 17   |
| 1.4 Aspectos teóricos da <i>PSA</i> .....   | 18   |
| 1.5 Apresentação e objetivos do trabalho .....  | 22   |
| <br>  |      |
| <b>Capítulo 2</b> .....   | 23   |
| Base Teórica da Estratégia Proposta para Localização de Pontos de Inflexão Usando <i>WT</i> ..... | 23   |
| 2.1 Notação .....   | 23   |
| 2.2 A transformada <i>Wavelet</i> .....   | 24   |
| 2.3 Localização de pontos de inflexão baseada em <i>WT</i> .....                                  | 25   |
| 2.4 Procedimento proposto para escolha das escalas da <i>WT</i> .....                             | 28   |
| <br>  |      |
| <b>Capítulo 3</b> .....   | 30   |
| Materiais e Métodos .....   | 30   |
| 3.1 Reagentes, soluções padrão e amostras .....   | 30   |
| 3.2 Materiais e equipamentos.....   | 31   |
| 3.2.1 Sistema <i>PSA labmade</i> .....  | 31   |

|  |    |
|--|----|
| 3.2.1.1 O potenciostato/galvanostato <i>labmade</i> .....  | 32 |
| 3.2.1.2 Sistema de eletrodos .....   | 33 |
| 3.2.1.3 Interface PCL-711 .....  | 34 |
| 3.2.2 Sistema <i>PSA</i> comercial .....   | 35 |
| 3.2.2.1 O potenciostato/galvanostato <i>Autolab</i> .....  | 36 |
| 3.2.2.2 A célula eletroquímica .....   | 37 |
| 3.3 Procedimento analítico com o sistema <i>PSA labmade</i> .....  | 37 |
| 3.3.1 Medida do sinal analítico antes da adição de analito .....   | 37 |
| 3.3.1.1 Pré-tratamento do eletrodo de carbono vítreo .....   | 38 |
| 3.3.1.2 Deposição do filme de mercúrio no eletrodo de carbono vítreo ...                                   | 38 |
| 3.3.1.3 Registro do sinal residual .....   | 39 |
| 3.3.1.4 Deposição dos metais no eletrodo de filme de mercúrio .....  | 39 |
| 3.3.1.5 Redissolução dos metais e obtenção do sinal analítico .....  | 40 |
| 3.3.2 Medida do sinal analítico após a adição de analito .....   | 42 |
| 3.4 Procedimento de análise com o sistema <i>PSA autolab</i> .....   | 43 |
| 3.5 Softwares .....  | 45 |
| 3.5.1 <i>Softwares</i> desenvolvidos para sistema <i>PSA labmade</i> .....                                 | 45 |
| 3.5.1.1 Software de controle e aquisição das curvas <i>PSA</i> .....                                       | 46 |
| 3.5.1.2 Software utilizado na estratégia <i>WT</i> proposta .....  | 47 |
| 3.5.2 Software GPES do $\mu$ <i>Autolab</i> .....  | 49 |
| <b>Capítulo 4</b> .....  | 51 |
| Resultados e Discussão .....   | 51 |
| 4.1 Aplicação da ferramenta proposta a curvas simuladas .....  | 51 |
| 4.1.1 Determinação de ponto de inflexão na presença de ruído .....   | 55 |
| 4.1.2 Efeito de assimetria na determinação do ponto de inflexão .....                                      | 57 |
| 4.2 Determinação de ponto de inflexão em curvas <i>PSA</i> usando a estratégia<br><i>WT</i> proposta ..... | 61 |
| 4.3 Análise de amostras sintéticas e reais .....   | 65 |
| 4.3.1 Análise de amostras sintéticas .....   | 65 |
| 4.3.2 Análise das amostras reais .....   | 67 |
| <b>Capítulo 5</b> .....  | 69 |
| Conclusões .....   | 69 |
| Propostas futuras .....  | 70 |
| <b>Referências</b> .....   | 71 |
| <b>Apêndices</b> .....   | 77 |

# LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.1.</b> Exemplo ilustrativo do emprego do método da média <i>boxcar</i> na suavização de ruídos. Sinal original (a) e suavizado com uma janela $n = 3$ (b). .....  | 6  |
| <b>Figura 1.2.</b> Exemplo ilustrativo do emprego do método da média <i>boxcar</i> na suavização de ruídos do espectro NIR de um óleo vegetal. Espectro original (a) e suavizado pelo método da média <i>boxcar</i> com uma janela $n = 9$ (b). .....   | 7  |
| <b>Figura 1.3.</b> Exemplo ilustrativo do emprego do método da média móvel na suavização de ruídos. Sinal original (a) e suavizado pelo método da média móvel com uma janela $n = 3$ (b). .....   | 8  |
| <b>Figura 1.4.</b> Exemplo ilustrativo do emprego do método da média móvel na suavização de ruídos do espectro NIR de um óleo vegetal. Espectro original (a) e suavizado pelo método da média móvel com uma janela $n = 9$ (b). .....   | 9  |
| <b>Figura 1.5.</b> Exemplo ilustrativo do emprego do método de Savitzky-Golay na suavização de ruídos. Sinal original (a) e suavizado pelo método Savitzky-Golay com uma janela $n = 5$ (b). .....  | 10 |
| <b>Figura 1.6.</b> Exemplo ilustrativo do emprego do método de Savitzky-Golay na suavização de ruídos do espectro NIR de um óleo vegetal. Espectro original (a) e suavizado pelo método de Savitzky-Golay com uma janela $n = 9$ (b), $n = 15$ (c) e $n = 21$ (d). .....                                      | 12 |
| <b>Figura 1.7.</b> Exemplo ilustrativo de como a transformada de Fourier e Wavelet atuam sobre o sinal. ....  | 13 |
| <b>Figura 1.8.</b> Exemplo ilustrativo de como utilizar a <i>FT</i> para suavização de ruídos em sinais analíticos. Sinal original (a), transformado no domínio frequência (b) e restaurado usando os seguintes critérios de apodização: a eliminação das frequências inferiores a 10 (c) e a 20 Hz (d). .... | 15 |
| <b>Figura 1.9.</b> Espectro ilustrativo dividido em 8 regiões por janelas retangulares. ....  | 16 |
| <b>Figura 1.10.</b> Exemplo ilustrativo de uma curva <i>PSA</i> (potencial x tempo), onde cada platô indica a presença de um analito e o comprimento dele corresponde ao parâmetro analítico. ....  | 19 |
| <b>Figura 1.11.</b> Exemplo ilustrativo da obtenção dos parâmetros analíticos de curvas <i>PSA</i> . ....   | 20 |
| <b>Figura 1.12.</b> Exemplo ilustrativo da obtenção de parâmetros analíticos usando curva <i>dPSA</i> dos parâmetros analíticos $\tau_1$ e $\tau_2$ de uma amostra contendo os analitos “1” e “2”. ....   | 21 |
| <b>Figure 2.1.</b> Wavelet chapéu mexicano. ....  | 26 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 3.1.</b> Fotografia do sistema <i>PSA labmade</i> . .....  | 31 |
| <b>Figura 3.2.</b> Diagrama de bloco do potenciostato/galvanostato <i>labmade</i> . .....  | 32 |
| <b>Figura 3.3.</b> Esquema da montagem da célula eletroquímica. ....   | 33 |
| <b>Figura 3.4.</b> Fotografia da interface PCL-711. ....   | 34 |
| <b>Figura 3.5.</b> Fotografia do sistema <i>PSA comercial</i> . ....   | 35 |
| <b>Figura 3.6.</b> Diagrama de blocos do potenciostato/galvanostato <i>μAutolab Type II</i> . ....   | 36 |
| <b>Figura 3.7.</b> Processos de Medidas usando o sistema <i>PSA labmade</i> .<br>(i) deposição do filme de mercúrio no eletrodo de carbono vítreo;<br>(ii) deposição dos metais no eletrodo de mercúrio e<br>(iii) redissolução dos metais depositados e obtenção do sinal analítico. .... | 38 |
| <b>Figura 3.8.</b> Curva residual obtida aplicando um potencial de $-1,0$ V durante 1 s. ....  | 39 |
| <b>Figura 3.9.</b> Curva potencial versus tempo ( $E \times t$ ). ....   | 41 |
| <b>Figura 3.10.</b> Curva da derivada versus tempo ( $dE/dt \times t$ ). ....  | 41 |
| <b>Figura 3.11.</b> Curva da <i>PSA</i> e a determinação do parâmetro analítico $\tau$ (distância entre dois pontos de inflexão consecutivos) usando a curva <i>WT</i> . ....  | 42 |
| <b>Figura 3.12.</b> Cursas <i>PSA</i> antes e após adições de analitos (a) da análise da amostra sintética A (Cd e Pb) e (b) da amostra de água mineral C (Pb e Cu). ....  | 43 |
| <b>Figura 3.13.</b> Curva <i>dPSA</i> ( $dt / dE \times E$ ) de uma amostra de água mineral contendo Pb e Cu. ....   | 44 |
| <b>Figura 3.14.</b> Determinação dos parâmetros analíticos na curva <i>CCPSA</i> . ....  | 44 |
| <b>Figura 3.15.</b> Diagrama de fluxo do software de controle e aquisição do sistema <i>PSA labmade</i> . ....   | 45 |
| <b>Figura 3.16.</b> Diagrama de fluxo do software da estratégia <i>WT</i> proposta. ....   | 46 |
| <b>Figura 3.17.</b> Janela principal do software de controle e aquisição das curvas <i>PSA</i> . ....  | 46 |
| <b>Figura 3.18.</b> Janela principal do software da estratégia <i>WT</i> proposta. ....  | 47 |
| <b>Figura 3.19.</b> (a) Seleção da região com ponto de inflexão e (b) Curvas <i>WT</i> desta região. ....  | 48 |
| <b>Figura 3.20.</b> Ponto de inflexão calculado. ....  | 48 |
| <b>Figura 3.21.</b> (a) Escolha do método <i>CCPSA</i> do <i>μAutolab</i> via <i>software</i> e (b) definição dos parâmetros desse método. ....  | 49 |
| <b>Figura 4.1.</b> Sinal sigmoidal simulado com um ponto de inflexão em $t = 1000$ . O retângulo indica a região selecionada pelo analista, onde pode estar localizado um ponto de inflexão. ....  | 51 |
| <b>Figura 4.2.</b> Primeira derivada da curva sigmoidal modelo ( <b>Figura 4.1</b> ). ....   | 52 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 4.3.</b> A <i>WT</i> , em valor absoluto, na região selecionada do sinal sigmoidal modelo (retângulo da <b>Figura 4.1</b> ) usando a <i>wavelet</i> -mãe chapéu mexicano. ....  | 52 |
| <b>Figura 4.4.</b> Vista superior do gráfico tridimensional da <b>Figura 4.3</b> . ....   | 53 |
| <b>Figura 4.5.</b> A <i>WT</i> na região selecionada do sinal sigmoidal modelo (retângulo da <b>Figura 4.1</b> ) usando a <i>wavelet</i> -mãe chapéu mexicano nas escalas $a_{min} = 37,5$ (linha sólida), $a_{max} = 75$ (linha pontilhada) e $a = 128 > a_{max}$ (linha tracejada-pontilhada). .... | 54 |
| <b>Figura 4.6.</b> Visualização expandida ( <i>zoom</i> ) da <b>Figura 4.5</b> em torno dos pontos de cruzamento de zero próximos a $t = 1000$ . $a_{min} = 37,5$ (linha sólida), $a_{max} = 75$ (linha pontilhada) e $a = 128 > a_{max}$ (linha tracejada-pontilhada). ....                          | 55 |
| <b>Figura 4.7.</b> Sinal sigmoidal simulado com um ponto de inflexão em $t = 1000$ e com a adição de ruído Gaussiano branco de média zero e desvio padrão de 0,001. O retângulo indica a região selecionada pelo analista, onde pode estar localizado um ponto de inflexão. ....                      | 55 |
| <b>Figura 4.8.</b> Primeira derivada da curva sigmoidal com ruído ( <b>Figura 4.7</b> ). ....   | 56 |
| <b>Figura 4.9.</b> A <i>WT</i> na região selecionada do sinal sigmoidal com ruído (retângulo da <b>Figura 4.7</b> ) usando a <i>wavelet</i> -mãe chapéu mexicano nas escalas $a_{min} = 37,5$ (linha sólida) e $a_{max} = 75$ (linha pontilhada). ....  | 56 |
| <b>Figura 4.10.</b> Visualização expandida ( <i>zoom</i> ) da <b>Figura 4.9</b> em torno dos pontos de cruzamento de zero da <i>WT</i> . $a_{min} = 37,5$ (linha sólida) e $a_{max} = 75$ (linha pontilhada). ....  | 57 |
| <b>Figura 4.11.</b> Sinal sigmoidal assimétrico simulado com um ponto de inflexão em $t = 1000$ e com a adição de ruído Gaussiano branco de média zero e desvio padrão de 0,001. O retângulo indica a região selecionada pelo analista, onde pode estar localizado um ponto de inflexão. ....         | 58 |
| <b>Figura 4.12.</b> A <i>WT</i> na região selecionada do sinal sigmoidal assimétrico com ruído (retângulo da <b>Figura 4.11</b> ) usando a <i>wavelet</i> -mãe chapéu mexicano nas escalas $a_1 = 37,5$ ; $a_2 = 46,875$ ; $a_3 = 56,25$ ; $a_4 = 65,625$ e $a_5 = 75$ . ....                         | 58 |
| <b>Figura 4.13.</b> Extrapolação dos pontos (instantes de tempo) onde se dá o cruzamento de zero da <i>WT</i> nas cinco escalas consideradas ( $a_1 = 37,5$ ; $a_2 = 46,875$ ; $a_3 = 56,25$ ; $a_4 = 65,625$ e $a_5 = 75$ ) na <b>Figura 4.12</b> . ....   | 59 |
| <b>Figura 4.14.</b> Histograma resultante do estudo de Monte Carlo (1000 realizações). ....   | 60 |
| <b>Figura 4.15.</b> Curva <i>PSA</i> experimental de uma amostra contendo iguais concentrações de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ de Pb(II) e Cd(II). O retângulo indica a  |    |

|  |    |
|--|----|
| região selecionada pelo analista, onde pode estar localizado um ponto de inflexão. ....  | 61 |
| <b>Figura 4.16.</b> Primeira derivada da curva <i>PSA</i> da <b>Figura 4.15</b> . O retângulo indica a região selecionada pelo analista, onde pode estar localizado um ponto de inflexão. ....   | 62 |
| <b>Figura 4.17.</b> Visualização expandida ( <i>zoom</i> ) da região selecionada pelo analista na curva <i>PSA</i> ( <b>Figura 4.15</b> ), onde pode estar localizado um ponto de inflexão. ....   | 62 |
| <b>Figura 4.18.</b> A <i>WT</i> da curva da <b>Figura 4.17</b> usando a <i>wavelet-mãe</i> chapéu mexicano nas cinco escalas ( $a_{max} = 88$ , $7a_{max}/8 = 77$ , $6a_{max}/8 = 66$ , $5a_{max}/8 = 55$ e $a_{min} = 44$ ) empregadas. ....  | 63 |
| <b>Figura 4.19.</b> Visualização expandida dos cruzamentos de zero das curvas <i>WT</i> nas cinco escalas ( $a_1 = a_{min} = 44$ , $a_2 = 5a_{max}/8 = 55$ , $a_3 = 6a_{max}/8 = 66$ , $a_4 = 7a_{max}/8 = 77$ , $a_5 = a_{max} = 88$ ) da <b>Figura 4.18</b> . Limita-se a análise aos cruzamentos com inclinação positiva, que sinalizam a presença de um ponto de inflexão na região entre $t = 4800$ a $4900$ . .... | 64 |
| <b>Figura 4.20.</b> Extrapolação dos pontos (instantes de tempo) onde se dá o cruzamento de zero da <i>WT</i> nas cinco escalas consideradas ( $a_1 = 44$ , $a_2 = 55$ , $a_3 = 66$ , $a_4 = 77$ , $a_5 = 88$ ) na <b>Figura 4.19</b> . ....   | 65 |

# LISTA DE TABELAS

- Tabela 4.1.** Concentrações dos analitos obtidas nas análises das amostras sintéticas usando a estratégia *WT* proposta (*WT-PSA*) e a *dPSA* após suavização por *WFT* (*WFT-dPSA*). ..... 66
- Tabela 4.2.** Concentrações dos analitos obtidas nas análises das amostras de águas minerais (A a D), de rio (E) e da torneira (F) usando a estratégia *WT* proposta (*WT-PSA*) e o instrumento comercial ( $\mu$ Autolab-*dPSA*). ..... 67

# LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**FT** – Fourier Transform (Transformada de Fourier)

**WFT** – Windowed Fourier Transform (Transformada de Fourier Janelada)

**STFT** – Short-Time Fourier Transform

**WT** – Wavelet Transform (Transformada Wavelet)

**PSA** – Potentiometric Stripping Analysis (Análise por Redissolução Potenciométrica)

**dPSA** – Derivative Potentiometric Stripping Analysis (Análise por Redissolução Potenciométrica Derivativa)

**DPSA** – Differential Potentiometric Stripping Analysis (Análise por Redissolução Potenciométrica Diferencial)

**CCPSA** – Current-Constant Potentiometric Stripping Analysis (Análise por Redissolução Potenciométrica por Corrente-Constante)

# RESUMO

Técnicas de análise instrumental que empregam medidas baseadas em pontos de inflexão podem ter sua precisão comprometida devido à necessidade de diferenciação dos sinais analíticos, a qual é muito sensível à presença de ruído instrumental. Para superar este inconveniente, é proposta neste trabalho uma nova estratégia para localização de pontos de inflexão que explora a capacidade de processamento em multiescala da transformada *Wavelet* (do inglês: *Wavelet Transform* - *WT*) evitando a necessidade explícita da diferenciação de sinais analíticos. Para estudar a viabilidade da estratégia *WT* proposta, ela inicialmente foi utilizada na determinação de pontos de inflexão em curvas sigmoidais simuladas. Os efeitos de ruído e assimetria nas curvas são discutidos. Como resultado, observa-se que a estratégia *WT* fornece uma estimativa não-tendenciosa do ponto de inflexão, sendo ainda menos afetada pelo ruído que um procedimento baseado na primeira derivada do sinal. Após este estudo preliminar, a utilidade prática da estratégia proposta foi avaliada na determinação de metais em águas usando a técnica de análise por redissolução potenciométrica (do inglês: *Potentiometric Stripping Analysis* - *PSA*), cuja precisão é significativamente dependente da localização do ponto de inflexão usado na determinação do parâmetro analítico. Para enfatizar a utilidade da estratégia proposta, foi empregado nas medidas um potenciostato *labmade* que apresenta sinais consideravelmente ruidosos. Inicialmente foram determinados Pb(II) e Cd(II) em amostras aquosas sintéticas e os resultados obtidos com o uso da estratégia *WT* proposta foram sempre concordantes os valores esperados. Em seguida, foram determinados Pb(II) e Cu(II) em águas naturais, com resultados concordantes com os obtidos empregando um instrumento comercial, cujo software usa *dPSA* (*Derivative Potentiometric Stripping Analysis*) para a determinação do parâmetro analítico. Os desvios padrão obtidos nas análises usando ambas as estratégias foram em média menores que  $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$  e estes podem ser considerados bastantes aceitáveis ao se levar em conta os níveis de concentração encontrados, em torno de 3 a  $7 \mu\text{g l}^{-1}$  (partes por bilhão – ppb), nas determinações de Pb(II) e Cu(II). Diante dos resultados obtidos, tanto nas curvas sigmoidais simuladas, quanto nas determinações por *PSA* com o potenciostato *labmade*, pode-se considerar que a estratégia *WT* proposta é viável, podendo ser usada em quaisquer problemas que envolvam a determinação de parâmetros analíticos com base em pontos de inflexão de uma curva.

**Palavras-chave:** Transformada Wavelet, Tratamento de dados, Pontos de inflexão, Determinação de chumbo e cobre, Análise por redissolução potenciométrica.

# ABSTRACT

The precision of instrumental analysis techniques that employ measurements based on inflection points may be compromised by the need for signal differentiation, which is very sensitive to instrumental noise. In order to circumvent this problem, the present work proposes a new strategy for inflection point localization that exploits the multiscale processing features of the Wavelet Transform (WT) to avoid the explicit differentiation of analytical signals. A preliminary assessment of the proposed WT strategy was carried out in a theoretical study concerning the determination of inflection points in simulated sigmoidal curves. The effects of noise and asymmetry in the curves are discussed. The results show that the WT strategy provides an unbiased estimate of the inflection point. Moreover, it is less affected by noise than a procedure based on the first derivative of the signal. After this initial study, the practical utility of the proposed strategy was evaluated in the determination of metals in water samples by Potentiometric Stripping Analysis (PSA). The accuracy of this instrumental technique is highly dependent on an appropriate localization of the inflection point employed in the determination of the analytical parameter. Moreover, in order to emphasize the utility of the WT strategy, a labmade potentiostat was employed to obtain measurements with a considerable amount of noise. The first analysis concerned the determination of Pb(II) and Cd(II) in synthetic aqueous samples. In this case, all results were in agreement with the expected values. A second analysis involving the determination of Pb(II) and Cu(II) in natural water samples was then carried out. The results were in agreement with those obtained by using a commercial instrument with a software that uses dPSA (Derivative Potentiometric Stripping Analysis) for the determination of the analytical parameter. In this case, the standard deviations for either analysis strategy were smaller than  $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$  on average, which may be considered acceptable since the concentration levels of Pb(II) and Cu(II) were found in the range of parts per billion (3 to  $7 \mu\text{g l}^{-1}$ ) – ppb. In view of the results obtained for the simulated sigmoidal curves and for the PSA determinations with the labmade potentiostat, the proposed WT strategy may be deemed a viable tool for use in any problem concerning the determination of analytical parameters from the inflection points of a curve.

**Keywords:** Wavelet Transform, Treatment of data, Inflection Points, Determination of lead and copper, Potentiometric Stripping Analysis.

# CAPÍTULO 1

*“Nunca ande pelo caminho traçado,  
pois ele conduz somente até  
onde os outros foram.”  
Alexander Graham Bell.*

## **Introdução**

Geralmente os sinais analíticos representam a variação de uma propriedade físico-química de uma amostra de interesse em função de uma variável instrumental (comprimento de onda, potencial, etc.), como por exemplo, aqueles obtidos por métodos espectrométricos (espectrometria de absorção atômica e fluorescência atômica, emissão atômica, massa atômica e espectrometria atômica de raio-x) e eletroanalíticos (titulação potenciométrica, coulométrica e voltametria cíclica). Contudo, estes sinais são sempre acompanhados de algum tipo de ruído, a saber: ruído de origem química, que está relacionado às inúmeras variáveis que afetam as propriedades químicas do sistema; e o ruído instrumental, que está associado a cada componente de um instrumento, desde sua fonte ao transdutor de saída, até o ruído ambiental<sup>[1,2]</sup>. Além disso, o ruído de cada um destes elementos pode ser de vários tipos e pode se originar de várias fontes, de modo que, o ruído observado é tão complexo que não pode ser totalmente caracterizado. Por outro lado, o ruído químico pode ser amenizado ou mantido constante controlando-se as variáveis que o originam. Sendo assim, serão discutidos aqui apenas os tipos de ruídos instrumentais por serem mais relevantes no resultado da análise química.

### **1.1 Tipos de ruídos instrumentais**

Os tipos de ruídos instrumentais mais comuns são: ruído térmico (ruído *Johnson*), *Shot*, *Flicker* e de interferência ou ambiental<sup>[1-3]</sup>, os quais serão discutidos em mais detalhes a seguir.

### 1.1.1 Ruído térmico

O ruído *térmico*, também conhecido como ruído *Johnson*, é causado pela agitação térmica de elétrons ou outros transportadores de cargas em terminais de componentes que constituem o circuito eletrônico. Essa agitação de partículas carregadas é aleatória e periodicamente cria não-homogeneidades de carga e esta, por sua vez, cria flutuações de tensão que aparecem no sinal de saída como ruído. Sua magnitude em um elemento resistivo do circuito é obtida de considerações térmicas, sendo dada pela **Equação 1.1**.

$$\overline{v_{rms}} = \sqrt{4kTR\Delta f} \quad (1.1)$$

onde  $\overline{v_{rms}}$  é o valor efetivo (do inglês: *root mean square – rms*) do ruído na tensão em um intervalo de largura de banda de frequência de  $\Delta f$  (Hz);  $k$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>),  $T$  é a temperatura em Kelvin e  $R$  é o valor da resistência, em ohms ( $\Omega$ ), do elemento resistivo.

Quanto maior a faixa dinâmica de frequências do componente, por exemplo, a faixa de comprimentos de onda que um sensor espectroscópico é capaz de monitorar, maior o ruído *Johnson*. Embora esse ruído seja independente da frequência monitorada, ele depende da largura de banda da faixa monitorada, ou seja, se distribui uniformemente em todo o espectro. Por este motivo, o ruído *Johnson* também é conhecido como ruído branco<sup>[3]</sup>. Este tipo de ruído torna-se particularmente crítico em detectores de radiação eletromagnética, de modo que em alguns casos resfria-se o detector, na tentativa de minimizá-lo.

### 1.1.2 Ruído *Shot*

O ruído *Shot* ocorre quando elétrons ou outras partículas carregadas atravessam uma junção, como por exemplo: junções entre semicondutores tipo pn, dois metais (termoacoplamento) e condução solução-metal (cela eletroquímica). Em fotocélulas e tubos de vácuo, a junção consiste do espaço sob vácuo entre o ânodo e o cátodo. As correntes consistem de uma série de eventos quantizados que

ocorrem aleatoriamente e com velocidade que está sujeita a flutuações estatísticas, segundo a **Equação 1.2**.

$$i_{rms} = \sqrt{2Ie\Delta f} \quad (1.2)$$

onde  $i_{rms}$  é o valor efetivo da flutuação da corrente associada com a corrente contínua média,  $I$ ;  $\Delta f$  representa a largura de banda das frequências que estão sendo consideradas e  $e$  é a carga do elétron ( $1,6 \times 10^{-19}$  C).

Como o ruído *Johnson*, o ruído *Shot* pertence também à classe de ruído branco, ou seja, ele se distribui uniformemente em todas as frequências. Além disso, por não apresentarem frequências características, a exemplo do ruído originado da rede elétrica, eles podem se tornar irredutíveis caso as variáveis da **Equação 1.2** não sejam controladas durante a montagem do projeto elétrico.

### 1.1.3 Ruído *Flicker*

O ruído *Flicker*, também chamado deriva (do inglês: *drift*), é caracterizado por ter uma magnitude inversamente proporcional à frequência do sinal que está sendo observado. Por este motivo, ele é algumas vezes chamado de ruído  $1/f$ . Por variar com a frequência do sinal ele é classificado no grupo dos ruídos coloridos.

Há uma grande quantidade de fenômenos que geram ruído *Flicker*, como por exemplo, a corrente catódica em tubos a vácuo, a flutuação do valor da resistência em resistores devido à constituição do material com que são feitos. O fato é que suas causas não são bem-entendidas, embora esteja sempre presente e possa ser reconhecido através de sua dependência com a frequência.

### 1.1.4 Ruído ambiental

O ruído ambiental (interferência), ocorre devido à interação das ondas eletromagnéticas existentes no ambiente, como por exemplo, ondas de rádio, TV e campos magnéticos, com os instrumentos analíticos. Isto faz com que ocorra

sobreposição e modulação dos sinais obtidos. Um exemplo prático desse tipo de interferência é a presença de picos com amplitude relativamente constante e frequência de 60 Hz (e múltiplos harmônicos) adicionados ao sinal analítico. Tal interferência é comum e provém da rede elétrica.

## **1.2 Classificação dos tipos de ruídos quanto às frequências**

Os ruídos também podem ser classificados de acordo com as frequências que os caracterizam<sup>[2,4,5]</sup>. Nessa classificação, simplificada, os ruídos são divididos em três tipos, quais sejam: ruídos de baixas, intermediárias e de altas frequências.

### **1.2.1 Ruídos de baixas frequências**

Os ruídos de baixas frequências caracterizam-se, na prática, por deslocamentos e derivas na linha base de sinais analíticos. Este tipo de ruído pode ser minimizado empregando um amplificador *lock-in*<sup>[1]</sup>, o qual permite acoplar a frequência da fonte de sinais com a frequência usada na detecção.

### **1.2.2 Ruídos de frequências intermediárias**

Os ruídos de frequências intermediárias estão associados principalmente aos ruídos de interferência ou ambiental. Dentre eles, o ruído mais comum é o ruído de interferência da rede elétrica, cuja frequência fundamental é da ordem de 60 Hz ou de seus harmônicos. Este tipo de ruído pode ser removido instrumentalmente, modulando-se a frequência da fonte de sinais e a frequência usada na detecção, longe da faixa de frequências associada ao ruído de interferência. Pode ser minimizado, também, através de algoritmos matemáticos (por exemplo, Savitzky-Golay, transformada de *Fourier* e *Wavelet*) projetados para esta finalidade, como discutido em detalhes na [Seção 1.3.2](#).

### **1.2.3 Ruídos de altas frequências**

Uma característica marcante desses tipos de ruídos é a inexistência de uma frequência característica, ao contrário dos ruídos de frequências

intermediárias. Os ruídos de altas frequências são geralmente minimizados através de algoritmos matemáticos (por exemplo, Savitzky-Golay, transformada de *Fourier* e *wavelet*) implementados por *software*, conforme discutido na **Seção 1.3.2**.

### **1.3 Métodos para minimização de ruídos**

Os ruídos instrumentais podem ser minimizados empregando métodos de *hardware* e/ou *software*<sup>[1]</sup>. Estes métodos são discutidos em mais detalhes nas seções a seguir.

#### **1.3.1 Métodos de *hardware***

A minimização de ruído por métodos de *hardware* é realizada incorporando-se componentes no projeto do instrumento, tais como: aterragem e blindagem, filtros analógicos, moduladores/amplificadores (*choppers* e *lock-in*)<sup>[1]</sup>. Esses dispositivos removem ou atenuam o ruído sem afetar o sinal analítico significativamente. Na maioria dos casos, os métodos de *hardware* são usados em conjunto com os métodos de *software*, descritos a seguir, para obtenção de medidas mais precisas em instrumentos analíticos.

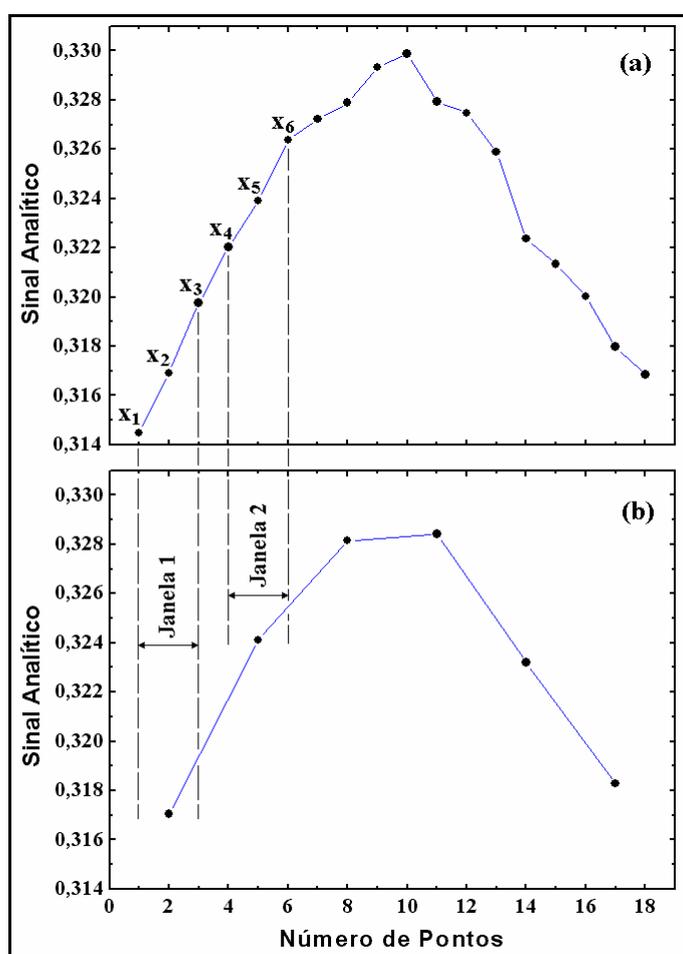
#### **1.3.2 Métodos de *software***

A qualidade da análise por qualquer técnica instrumental, em especial aquela usada neste trabalho, ou seja, em Análise por Redissolução Potenciométrica (do inglês: *Potentiometric Stripping Analysis – PSA*), está intimamente ligada ao método de *software* utilizado para minimização de ruídos gerados nestes instrumentos. Isto ocorre porque os ruídos dificultam a interpretação e modelagem das propriedades associadas aos sinais analíticos obtidos por estes instrumentos, afetando significativamente as figuras de mérito (precisão, exatidão, limites de detecção, entre outros) dos métodos analíticos<sup>[6]</sup>. Dentre os métodos de *software* para minimização de ruídos, os mais comumente utilizados são: média *boxcar*, média móvel, Savitzky-Golay e transformada de *Fourier*<sup>[7-9]</sup>, sendo os métodos da

média boxcar e da média móvel os mais utilizadas pelos químicos analíticos, por serem estes simples de entender, fáceis de implementar e de execução rápida.

### 1.3.2.1 Média *boxcar*

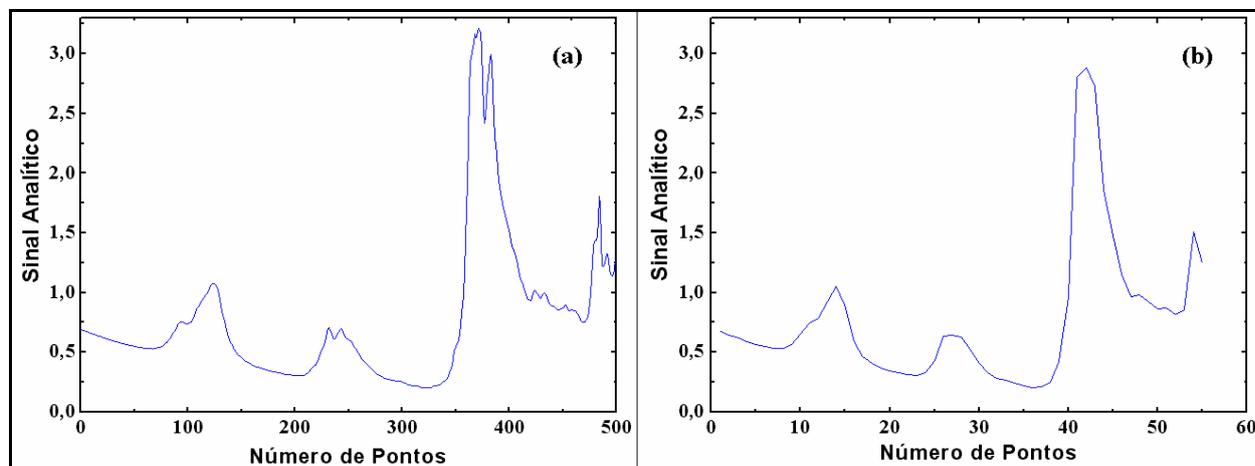
A média *boxcar* é um procedimento digital de remoção de irregularidades e de melhora da relação sinal-ruído. Sua implementação consiste em se dividir o sinal analítico em uma série de janelas de comprimento  $n$  e efetuar a média em cada janela, tal como ilustrado na **Figura 1.1**.



**Figura 1.1.** Exemplo ilustrativo do emprego do método da média *boxcar* na suavização de ruídos. Sinal original (a) e suavizado com uma janela  $n = 3$  (b).

Vale salientar que no uso do método da média *boxcar*, o número de pontos do sinal original é reduzido por um fator de  $n$ . Esta redução de pontos pode implicar, em alguns casos, em perda de informação analítica importante (por exemplo, picos em espectros), conforme ilustrado na **Figura 1.2**.

Observa-se na **Figura 1.2** que picos presentes nos sinais originais (**Figura 1.2a**) desaparecem após a suavização pelo método da média *boxcar* ao se usar uma janela de  $n = 9$  (**Figura 1.2b**).



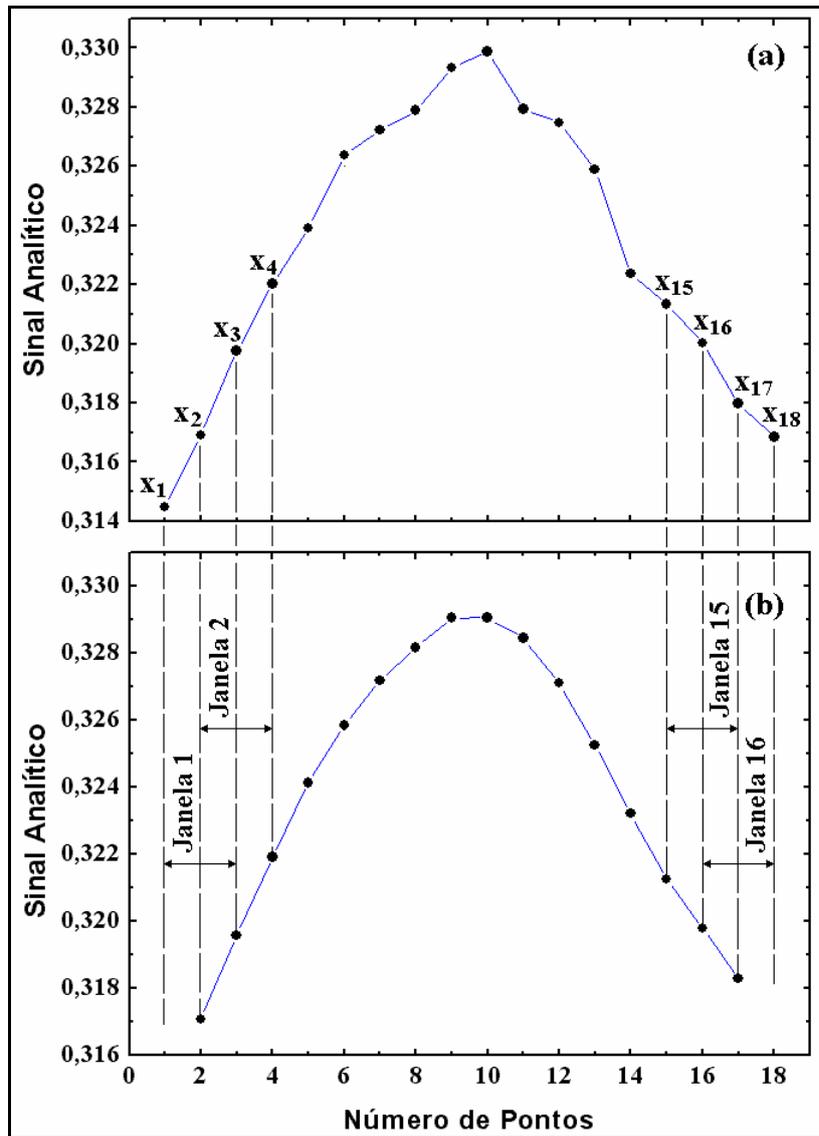
**Figura 1.2.** Exemplo ilustrativo do emprego do método da média *boxcar* na suavização de ruídos do espectro NIR de um óleo vegetal. Espectro original (a) e suavizado pelo método da média *boxcar* com uma janela  $n = 9$  (b).

Os problemas do método da média *boxcar* relacionados à redução do número de pontos e perda de informação analítica importante podem ser minimizados usando o método da média móvel, discutido em mais detalhes a seguir.

### 1.3.2.2 Média móvel

O método da média móvel tornou-se, nos últimos anos, um método muito utilizado na suavização de ruídos em sinais analíticos. O motivo para tal popularidade deve-se à sua simplicidade teórica e a facilidade de implementação em *software*.

A implementação do método da média móvel consiste em se calcular as médias de janelas de comprimento  $n$  que se movem ao longo do sinal analítico, um ponto por vez, tal como mostra a **Figura 1.3**. A diferença de sua implementação em relação à do método da média *boxcar* é essencialmente a forma como a janela é movida. No método da média *boxcar* move-se uma janela inteira por vez, enquanto no método da média móvel, move-se a janela de um ponto por vez.



**Figura 1.3.** Exemplo ilustrativo do emprego do método da média móvel na suavização de ruídos. Sinal original (a) e suavizado pelo método da média móvel com uma janela  $n = 3$  (b).

Os sinais suavizados pelo método da média móvel, **Figura 1.3b**, são obtidos a partir de um algoritmo matemático implementado por *software* empregando a **Equação 1.3**.

$$x_i^s = \frac{1}{2m+1} \cdot \sum_{j=-m}^m x_{(i+j)} \quad (1.3)$$

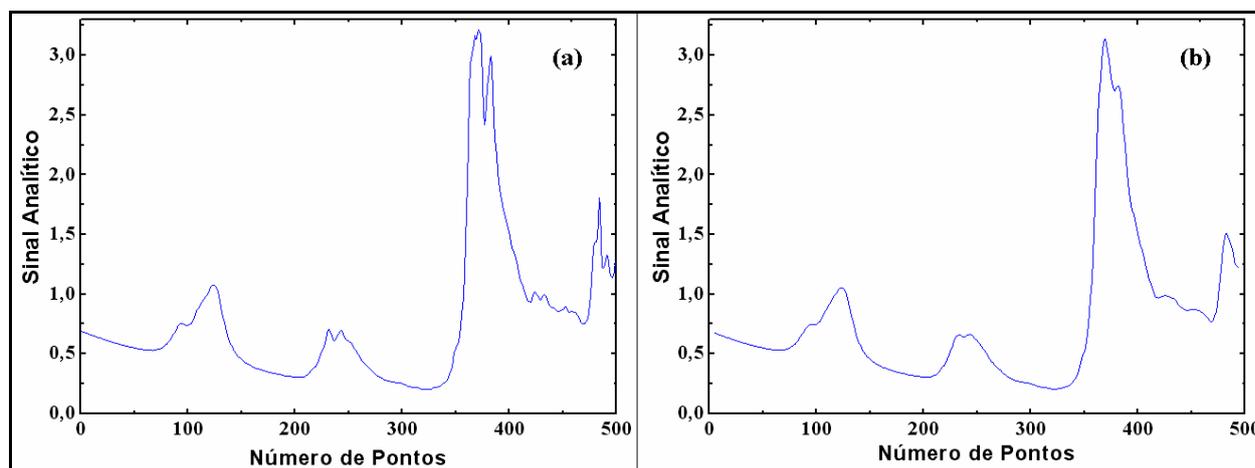
onde  $x_i^s$  representa o  $i$ -ésimo ponto do sinal suavizado (**Figura 1.3b**),  $x_{i+j}$  é o sinal original (**Figura 1.3a**) e  $m$  é um parâmetro que define o comprimento  $n$  da janela, com  $n = 2m + 1$ . Esta relação assegura que a janela terá um número ímpar de

pontos, com igual número  $m$  de pontos à esquerda e a direita do ponto central correspondente a  $x_i^s$ .

Uma observação pertinente em relação à **Figura 1.3b** é que o primeiro ( $x_1$ ) e último ( $x_{18}$ ) ponto do sinal original, **Figura 1.3a**, não são suavizados. Isto ocorre em função do parâmetro que define a janela,  $m$ . Se a janela escolhida é  $n = 3$ , o parâmetro  $m = (n - 1)/2$  é igual a 1 e isto define segundo **Equação 1.3** o número de pontos que não pode ser suavizado. De fato, se o primeiro e último ponto fossem suavizados a janela ultrapassaria os limites do sinal original, conduzindo ao problema denominado de “efeito de borda”.

O “efeito de borda” é um fenômeno que ocorre com perda ou distorção de informações em extremos de sinais analíticos, relacionados com o tamanho da janela utilizada quando um método de suavização é aplicado. Quanto maior o tamanho da janela, maior é o “efeito de borda”.

Embora o método da média móvel permita suavizar sinais analíticos mantendo praticamente o mesmo número de pontos, em alguns casos podem ocorrer perdas de informação analítica, ou seja, desaparecimento de picos ao longo do sinal original, conforme ilustrado na **Figura 1.4**.



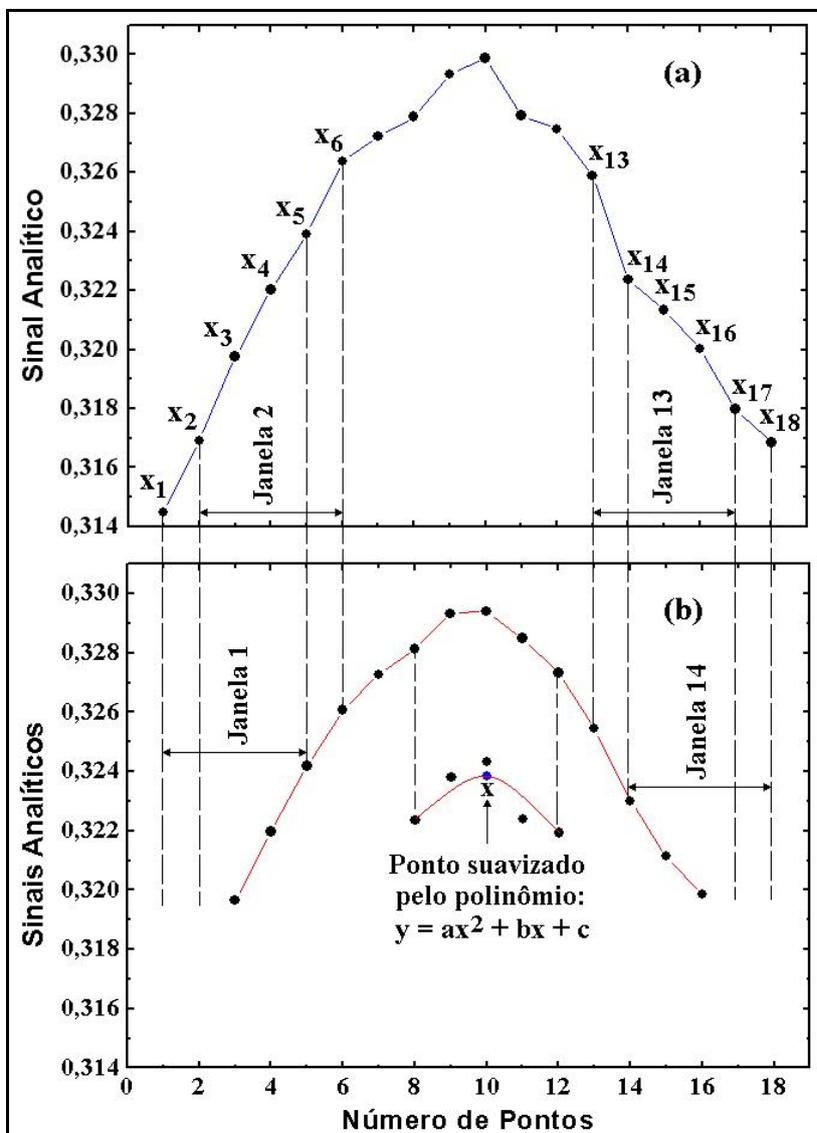
**Figura 1.4.** Exemplo ilustrativo do emprego do método da média móvel na suavização de ruídos do espectro NIR de um óleo vegetal. Espectro original (a) e suavizado pelo método da média móvel com uma janela  $n = 9$  (b).

O problema de desaparecimento de picos pode ser contornado utilizando-se um menor número de pontos para a janela definida para suavização do ruído. Entretanto, se um número menor de pontos for definido para a janela, isto poderá

comprometer a suavização do ruído. Assim, a escolha do número de pontos definidos para a janela é um parâmetro muito crítico ao se usar o método da média móvel. Para contornar este problema recorre-se, usualmente, ao método desenvolvido por Savitzky-Golay<sup>[10]</sup>, discutido em mais detalhes a seguir.

### 1.3.2.3 Savitzky-Golay

Savitzky-Golay<sup>[10]</sup> é um método matemático de suavização baseado em uma regressão polinomial. A sua implementação consiste, a exemplo da média móvel, em se tomar uma janela de comprimento  $n$  e movê-la um ponto por vez ao longo de todo o sinal analítico, conforme ilustrado pela **Figura 1.5**.



**Figura 1.5.** Exemplo ilustrativo do emprego do método de Savitzky-Golay na suavização de ruídos. Sinal original (a) e suavizado pelo método Savitzky-Golay com uma janela  $n = 5$  (b).

Diferentemente do método da média móvel, o método Savitzky-Golay ao invés de efetuar a média da janela, faz-se uma regressão polinomial dos pontos da mesma (polinômio de primeira, segunda ou de ordem maior, dependendo do tipo de sinal analítico). Após estimar os parâmetros do polinômio da janela, usa-se este polinômio para calcular o valor do ponto central ( $x$ ) da janela e este passa a ser o valor suavizado na janela, tal como mostrado na **Figura 1.5b**.

Os sinais suavizados pelo método de Savitzky-Golay, **Figura 1.5b**, são obtidos a partir de um algoritmo matemático implementado por *software* empregando a **Equação 1.4**.

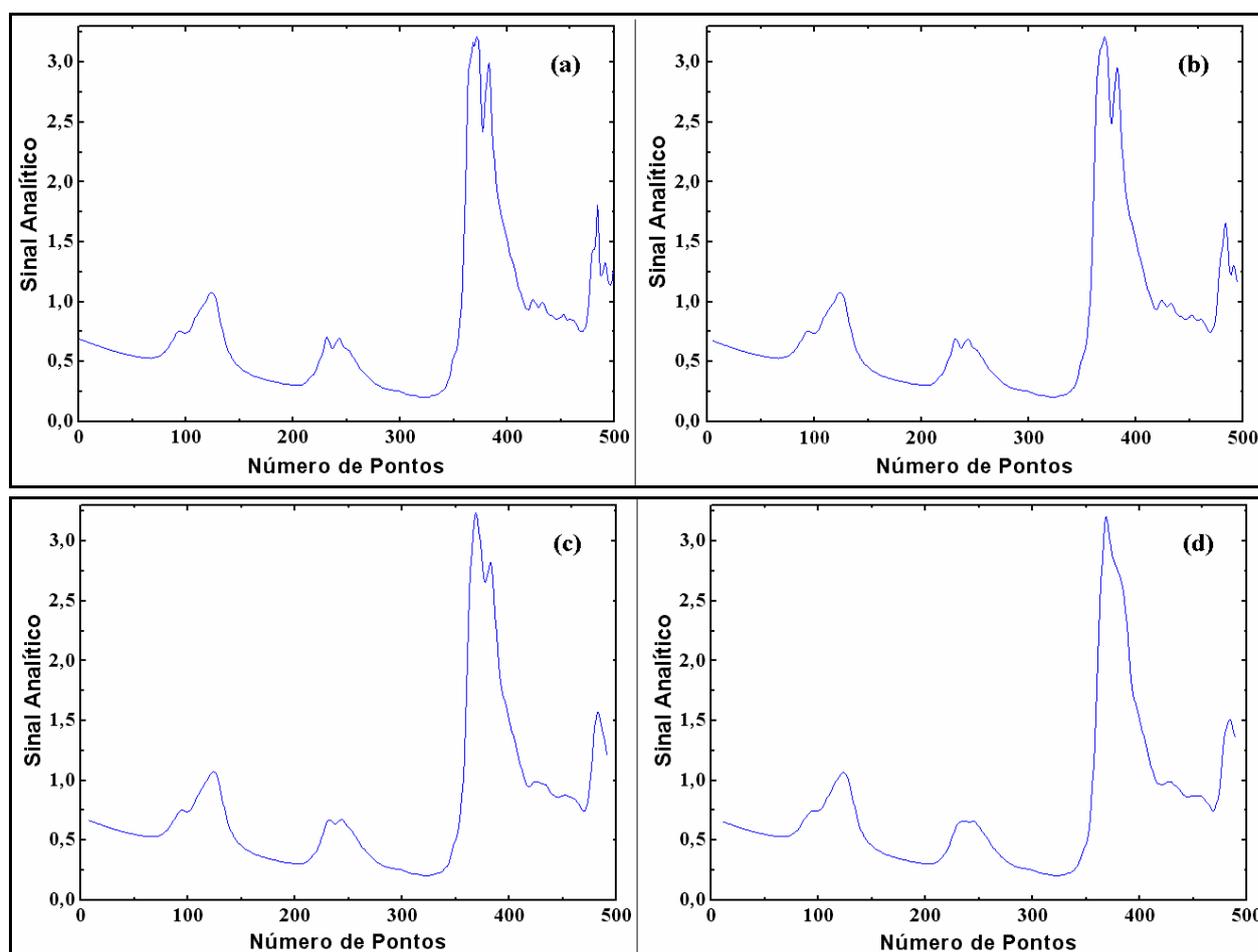
$$x_i = \frac{1}{2m + 1} \cdot \sum_{j=-m}^m w_j \cdot x_{(i+j)} \quad (1.4)$$

Conforme pode ser observado na **Equação 1.4**, a diferença entre ela e a equação da média móvel (**Equação 1.3**) é essencialmente os parâmetros  $w_j$ , os quais dependem da ordem do polinômio e da janela escolhida para suavização do ruído. A literatura<sup>[9-11]</sup> relata os procedimentos para obtenção dos parâmetros  $w_j$ , bem como apresenta diversas tabelas com estes valores.

O método Savitzky-Golay consegue ser menos afetado em relação ao problema de desaparecimento de picos, conforme pode ser verificado ao se comparar os espectros NIR de um óleo vegetal que foram suavizados usando uma mesma janela de 9 pontos e o método *Boxcar* (**Figura 1.2b**), o método da média móvel (**Figura 1.4b**) e o método de Savitzky-Golay (**Figura 1.6b**). Isto ocorre porque no método Savitzky-Golay o novo ponto, isto é, o ponto central suavizado, é obtido através do ajuste dos pontos da janela por um polinômio e não pela simples emprego de médias como usado pelos métodos *Boxcar* e da média móvel.

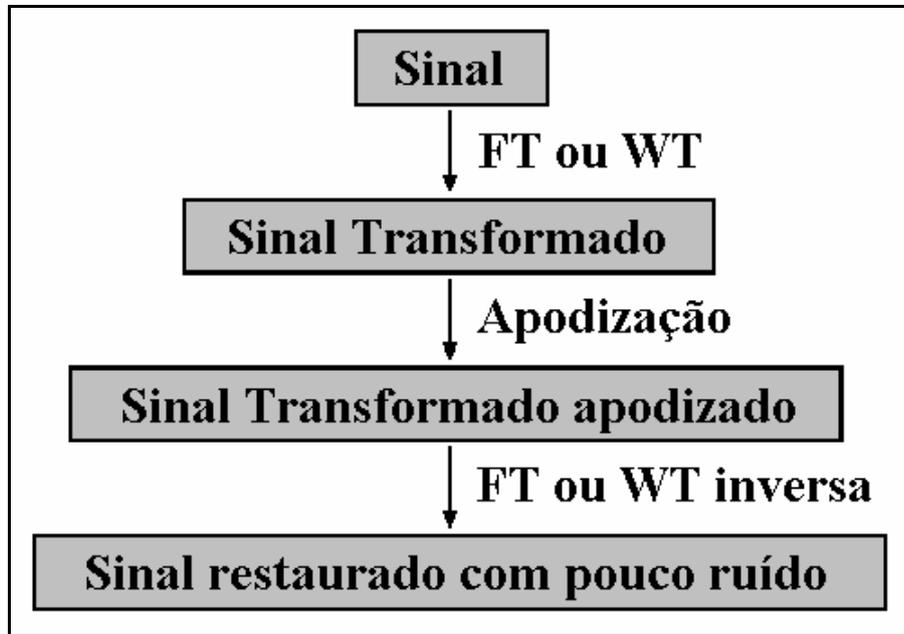
Embora o método Savitzky-Golay apresente resultados superiores aos outros métodos de suavização discutidos acima, entretanto, ainda se observa distorção do sinal à medida que o número de pontos da janela aumenta, conforme pode ser observado nas **Figura 1.6c** e **1.6d**. Além disso, o método Savitzky-Golay

atua diretamente sobre o sinal analítico e não sobre as frequências que compõem tal sinal. Esta característica torna este método de suavização pouco seletivo, isto é, incapaz de diferenciar o que é sinal do que é ruído. Assim, ao se aplicar este processo de suavização de ruído uma parte da informação útil contida no sinal é geralmente removida junto com a remoção do ruído. Este problema pode ser minimizado ao se empregar métodos de suavização que atuam diretamente sobre as frequências que compõem o sinal analítico, possibilitando a remoção mais seletiva de ruído. Dentre estes tipos de métodos de suavização, o mais popular é o método baseado na transformada de *Fourier* (do inglês: *Fourier Transform - FT*). Entretanto, nas duas últimas décadas o método baseado na transformada *Wavelet* (do inglês: *Wavelet Transform - WT*) vem ganhando popularidade.



**Figura 1.6.** Exemplo ilustrativo do emprego do método de Savitzky-Golay na suavização de ruídos do espectro NIR de um óleo vegetal. Espectro original (a) e suavizado pelo método de Savitzky-Golay com uma janela  $n = 9$  (b),  $n = 15$  (c) e  $n = 21$  (d).

Para uma melhor compreensão de como os métodos que empregam a transformada de *Fourier* e *Wavelet* atuam sobre o sinal analítico, é apresentado na **Figura 1.7** um diagrama esquemático do procedimento de implementação desses métodos.



**Figura 1.7.** Exemplo ilustrativo de como a transformada de Fourier e Wavelet atuam sobre o sinal.

Como pode ser visto na **Figura 1.7**, o sinal analítico é transformado no domínio de frequências através da *FT* ou *WT* e, em seguida, é aplicada uma função de apodização para remover sinais espúrios, ou seja, sinais não relacionados à informação analítica. A literatura relata inúmeras funções de apodização<sup>[12]</sup>. Após apodização tem-se um sinal transformado suavizado, no qual aplica-se a inversa da *FT* ou *WT* para restaurar o sinal original com o ruído minimizado. Uma melhor descrição desses métodos será discutida nas seções a seguir.

#### 1.3.2.4 Método da Transformada de Fourier

A Transformada Fourier<sup>[13-15]</sup> é um método matemático usado para converter um sinal no domínio do tempo,  $f(t)$ ,  $t = 0, 1, \dots, J - 1$ , para o domínio da frequência,  $FT(\omega)$ . Essa transformação é realizada de acordo com a **Equação 1.5**.

$$FT(\omega) = \underbrace{\sum_{t=0}^{J-1} f(t)\cos(\omega t)}_{\text{Parte Real}} - i \underbrace{\sum_{t=0}^{J-1} f(t)\text{sen}(\omega t)}_{\text{Parte Imaginária}} \quad (1.5)$$

onde  $FT$  é a transformada de Fourier na frequência  $\omega$  para o sinal  $f(t)$  e  $t$  é o tempo.

A  $FT$  também pode ser expressa na forma:

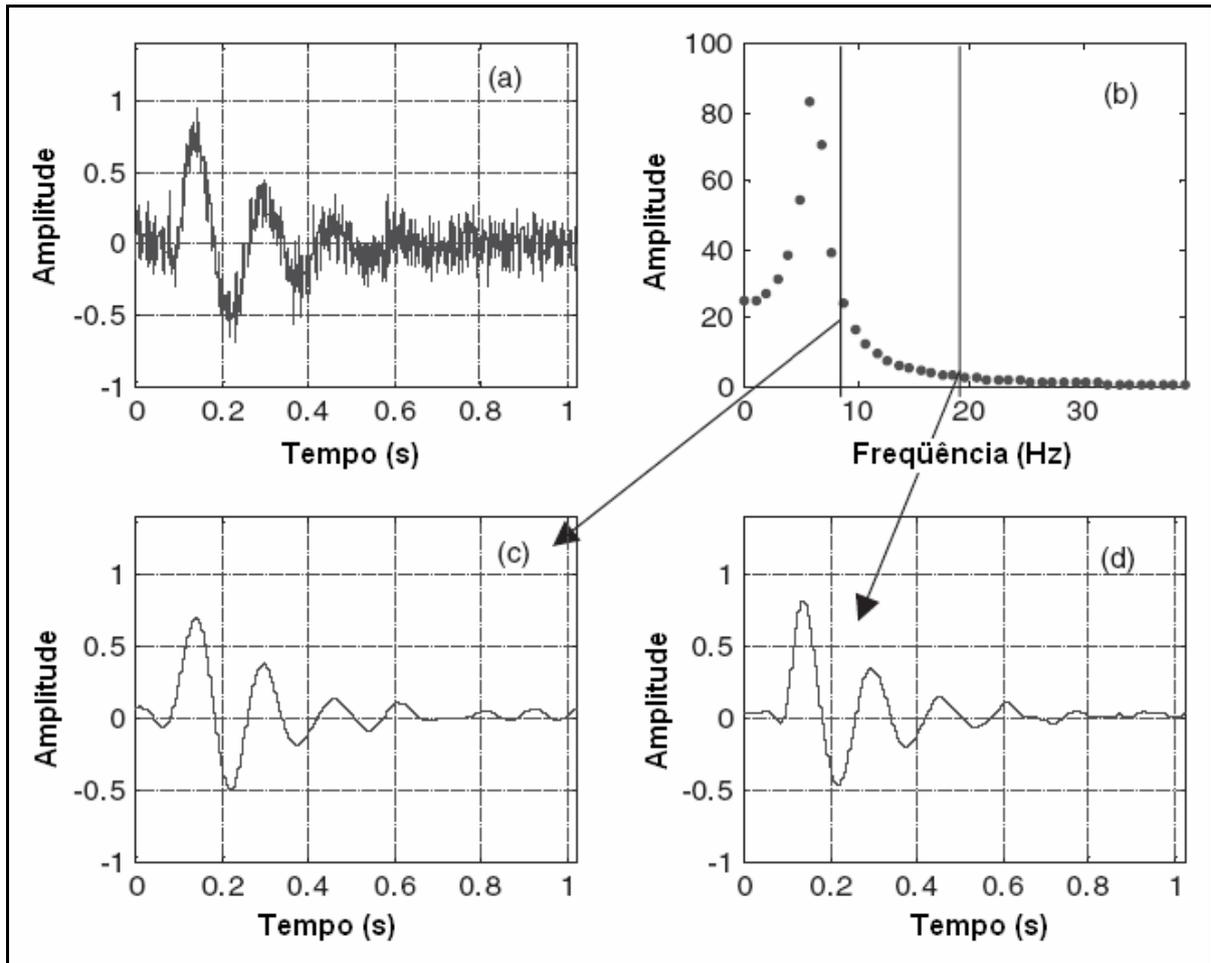
$$FT(\omega) = \sum_{t=0}^{J-1} f(t)e^{-i\omega t} \quad (1.6)$$

Vale observar que esta formulação da  $FT$  considera um período de amostragem unitário para  $f(t)$ , caso em que o cálculo de  $FT(\omega)$  se estende até a frequência  $\omega = \pi$  rad/s (correspondendo a 0,5 Hz). Caso o período de amostragem seja de  $T$  segundos, o cálculo de  $FT(\omega)$  se estenderá até  $\omega = \pi/T$  rad/s (correspondendo a  $0,5/T$  Hz).

A **Figura 1.8** mostra um exemplo do uso da transformada Fourier em suavização de sinais.

Verifica-se que na apodização com a eliminação das frequências inferiores a 10 Hz (**Figura 1.8c**) e 20 Hz (**Figura 1.8d**), o sinal restaurado com o último critério apresentou uma melhor suavização. Isto mostra que o critério de apodização é um parâmetro muito importante quando se usa a  $FT$  na suavização de ruídos instrumentais. Contudo, o critério de apodização não é o problema mais relevante no uso da  $FT$ , mas a sua aplicação a sinais não estacionários, isto é, sinais cujas frequências características variam com tempo. Este problema foi bem discutido e ilustrado por Cerqueira et al<sup>[2]</sup>.

Uma alternativa para resolver o problema de sinais não estacionários seria dividir o sinal global em trechos nos quais os sinais seriam considerados estacionários. Para isso foi proposta a Transformada de Fourier Janelada<sup>[16-18]</sup> (do inglês: *Windowed Fourier Transform – WFT*), também conhecida como *Short Time Fourier Transform – STFT*).



**Figura 1.8.** Exemplo ilustrativo de como utilizar a *FT* para suavização de ruídos em sinais analíticos. Sinal original (a), transformado no domínio frequência (b) e restaurado usando os seguintes critérios de apodazição: a eliminação das frequências inferiores a 10 (c) e a 20 Hz (d).

A *WFT*, cuja expressão matemática é dada pela [Equação 1.7](#), difere da *FT* ([Equação 1.6](#)) por uma função de janelamento,  $w(t - b)$ . Nela os sinais são divididos em pequenos segmentos (janelas) nos quais os sinais podem ser considerados estacionários. A função de janelamento é responsável pela delimitação do trecho que está sendo considerado no sinal e o parâmetro  $b$  é a posição da janela dentro do sinal.

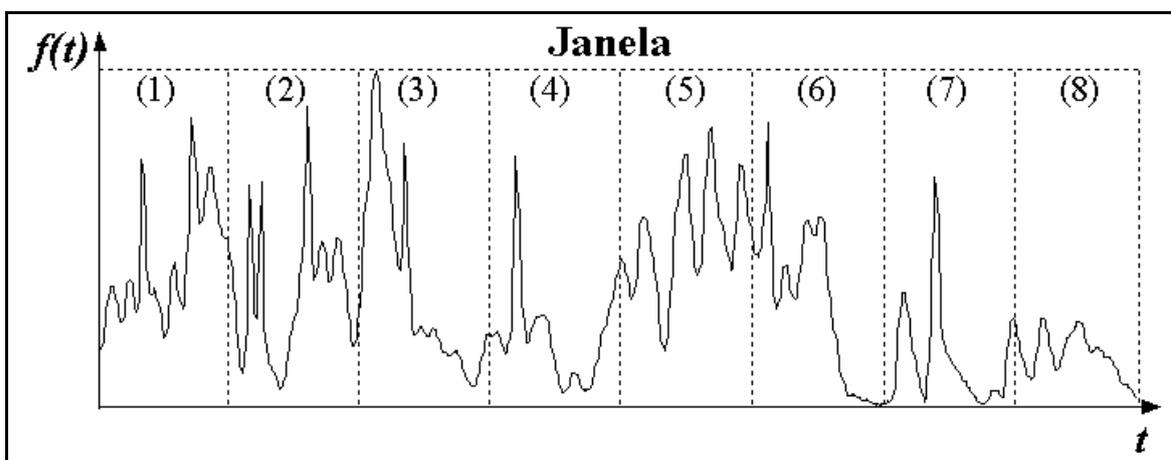
$$WFT(b, \omega) = \sum_{t=0}^{J-1} f(t)w(t - b)e^{-i\omega t} \quad (1.7)$$

Conforme pode ser visto na [Equação 1.7](#), em *WFT* aplica-se a *FT* a cada uma das janelas, ao invés de todo o sinal como em *FT*.

A título de ilustração, a **Figura 1.9** mostra um espectro dividido em 8 janelas retangulares. Neste exemplo, a função  $w(t)$  realiza cortes abruptos, dividindo o sinal em janelas bem delimitadas. Contudo, esse procedimento causa um problema conhecido como “efeito de borda” ou “fenômeno de Gibbs”<sup>[19]</sup>, que pode ser minimizado usando-se janelas com decaimento suave a exemplo da gaussiana, cuja função é expressa através da **Equação 1.8**.

$$w(t) = e^{-t^2/2} \quad (1.8)$$

Todavia, a recuperação do sinal a partir de uma *WFT* que empregue janelas desse tipo é uma tarefa complexa<sup>[19]</sup>, o que dificulta sua aplicação à filtragem de ruído.. Soma-se ao problema anterior um outro ainda mais relevante que é a escolha da largura para a função de janelamento. Suponha, por exemplo, que sejam usadas janelas retangulares com  $M$  variáveis  $t$ . Então, cada janela dá origem a  $M$  coeficientes Fourier e, portanto, a preservação do número total de  $N$  variáveis requer o uso de  $N/M$  janelas. Deste modo, aumentando  $M$ , melhora-se a análise de cada janela (maior número de coeficientes Fourier), mas perde-se resolução espacial (menor número de janelas). Para ilustrar a dificuldade em se escolher uma janela de largura conveniente, pode-se notar na **Figura 1.9** que a região 2 precisaria ser dividida em janelas mais estreitas que a região 8.



**Figura 1.9** Espectro ilustrativo dividido em 8 regiões por janelas retangulares.

Para contornar os problemas de efeito de borda e escolha da largura da janela, foi introduzida a  $WT$ <sup>[20-24]</sup>, cujo histórico e formulação matemática são apresentados e discutidos em detalhes na seção a seguir.

### 1.3.2.5 Método da Transformada *Wavelet*

*Wavelets* são funções matemáticas que transformam sinais em diferentes componentes de frequências e permitem o estudo de cada componente com uma resolução conhecida como escala.

A literatura registra tratamentos matemáticos semelhantes à  $WT$  desde o começo do século XX (Alfred Haar, 1910, Daubechies<sup>[21]</sup> e Meyer<sup>[24]</sup>). Contudo, somente no final da década de 70 a mesma passou a ter uma identidade própria. Nessa ocasião, o francês Jean Morlet, trabalhando para a companhia de petróleo *Elf Aquitaine*, propôs uma modificação na  $FT$ , para melhor tratar sinais geofísicos. Por falta de embasamento matemático, Morlet inicialmente encontrou muitos opositores. Esses, como lembra Daubechies<sup>[25]</sup>, criticavam as idéias de Morlet com frases do tipo: “*Se isso estivesse correto, já estaria nos livros de matemática. Como não está, provavelmente é inútil*”. No entanto, alguns anos depois, as “*Wavelets*” de Morlet atraíram a atenção de Yves Meyer, um matemático que ajudou a enriquecer e amadurecer a nova teoria, encontrando paralelos surpreendentes em diversos outros campos da matemática, antes estudados separadamente. Logo em seguida, Stéphane Mallat, um estudante de processamento de imagens, desenvolveu um algoritmo para calcular a  $WT$  de forma computacionalmente eficiente, abrindo então as portas à comunidade de processamento de sinais<sup>[22,26]</sup>.

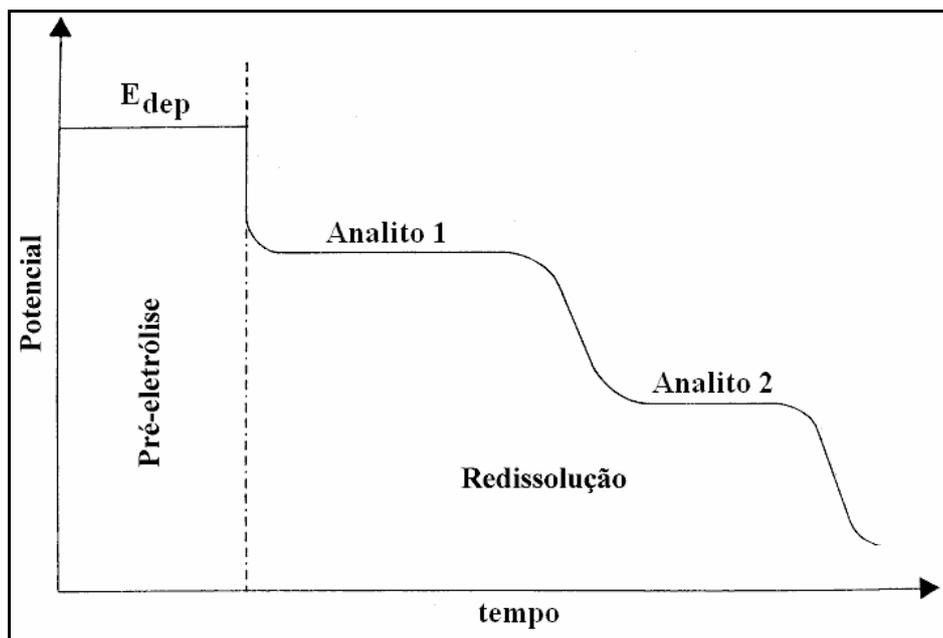
Em estudos químicos a  $WT$  tem sido empregada desde 1989 e já foram publicados mais de uma centena de artigos<sup>[27]</sup>. Como se vê, desde seu início, a teoria de wavelets se mostrou interdisciplinar, o que em parte explica a grande popularidade adquirida nos últimos anos, fazendo com que alguns autores<sup>[28]</sup> a considerem como o “*evento matemático de maior relevância da década de 80*”.

Na química analítica a *WT* tem sido empregada principalmente na solução de problemas de calibração multivariada<sup>[29-36]</sup>. Recentemente, o nosso grupo de pesquisa apresentou de forma simples e sucinta um estudo comparativo sobre redução de ruídos espectrais usando transformadas de Fourier e Wavelet<sup>[37]</sup>. Foi demonstrado que em espectros que apresentam poucos pontos notáveis, tais como espectros de absorção molecular UV-VIS, os resultados da filtragem via *FT* e *WT* são semelhantes. Entretanto, para sinais com baixo “fator de preenchimento” (*filling factor*), como espectros de emissão em plasma, o uso da *WT* conduz a melhores filtragens, principalmente por não distorcer o formato de picos estreitos.

A constatação da utilidade da *WT* para redução de ruído em sinais instrumentais motivou a investigação, neste trabalho, da aplicação da *WT* em técnicas de análise instrumental que empregam medidas baseadas em pontos de inflexão. Esse é o caso, por exemplo, da técnica de análise por redissolução potenciométrica<sup>[38]</sup>, que pode ter a sua precisão comprometida por causa da necessidade de diferenciar o sinal analítico. De fato, a diferenciação é muito sensível a ruído instrumental, o que dificulta a localização dos pontos de inflexão.

#### 1.4 Aspectos teóricos da *PSA*

A *PSA* é uma técnica eletroanalítica que se baseia na medida, ao longo do tempo, de potenciais de redissolução de espécies eletroativas, presentes em uma amostra, que foram previamente depositadas (pré-eletrólise) em um determinado eletrodo de trabalho (geralmente, um eletrodo de filme de mercúrio, cujo filme é construído, *a priori*, em um eletrodo inerte de carbono vítreo). Para a deposição das espécies eletroativas de interesse na análise (os analitos) é aplicado um potencial ( $E_{\text{dep}}$ ) superior (em valor absoluto) ao potencial de redissolução desse(s) analito(s). Durante a redissolução uma curva de potencial ( $E$ ) *versus* tempo ( $t$ ) é obtida, conforme ilustrado na **Figura 1.10**.



**Figura 1.10.** Exemplo ilustrativo de uma curva PSA (potencial x tempo), onde cada platô indica a presença de um analito e o comprimento dele corresponde ao parâmetro analítico.

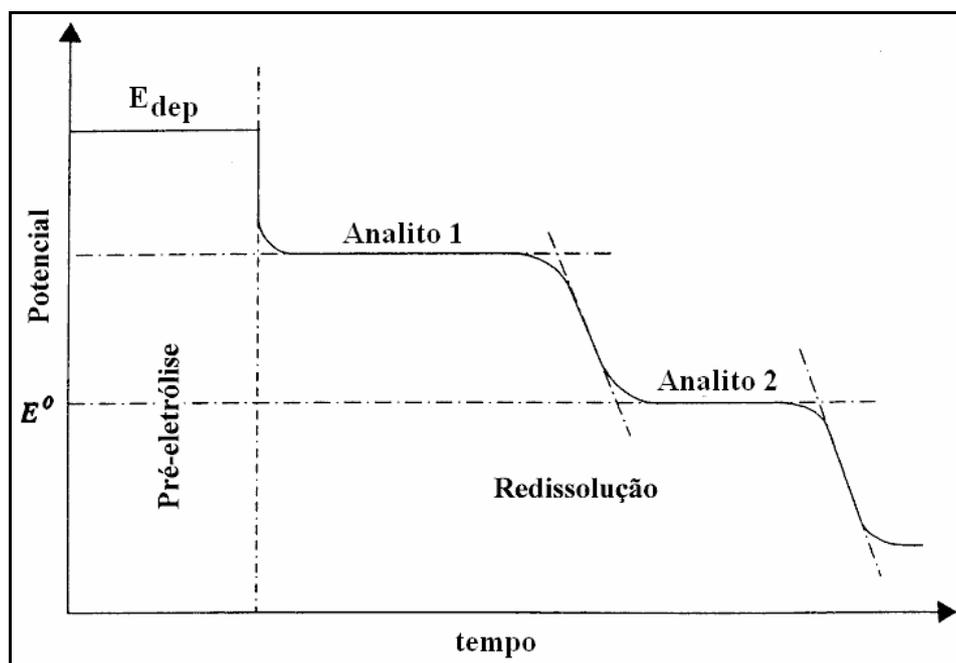
A partir da curva *PSA* é possível obter duas informações: uma qualitativa e outra quantitativa. A informação qualitativa é feita observando-se a posição em que cada patamar (platô) aparece no eixo das ordenadas (Potencial), enquanto a análise quantitativa é feita medindo-se o comprimento de cada platô no eixo das abscissas (tempo). O comprimento do platô, conhecido como tempo de redissolução de cada analito presente na amostra (os Analitos 1 e 2 na [Figura 1.10](#), por exemplo), é proporcional a sua concentração, segundo a [Equação 1.9](#).

$$\tau = k [C_a] t_{dep} \quad (1.9)$$

onde  $\tau$  é o tempo de redissolução (informação analítica),  $t_{dep}$  é o tempo de deposição,  $[C_a]$  é a concentração do analito na amostra e  $k$  é uma constante que envolve o processo de difusão, agitação e concentração do oxidante.

A *PSA* foi proposta por Jagner e Graneli<sup>[39]</sup>, em 1976. Nesse trabalho, todo o procedimento analítico era realizado manualmente e os sinais eram adquiridos em um registrador potenciométrico na forma de uma curva  $E \times t$ . Para encontrar o parâmetro analítico,  $\tau$  (comprimento do platô na curva  $E \times t$ ), necessário para determinar a concentração do analito na amostra, traçavam-se retas tangentes aos segmentos horizontais (platô) e verticais da curva, de modo que a

distância entre duas interseções consecutivas corresponde ao valor  $\tau$  de cada analito presente na amostra (os Analitos 1 e 2 na **Figura 1.11**, por exemplo).

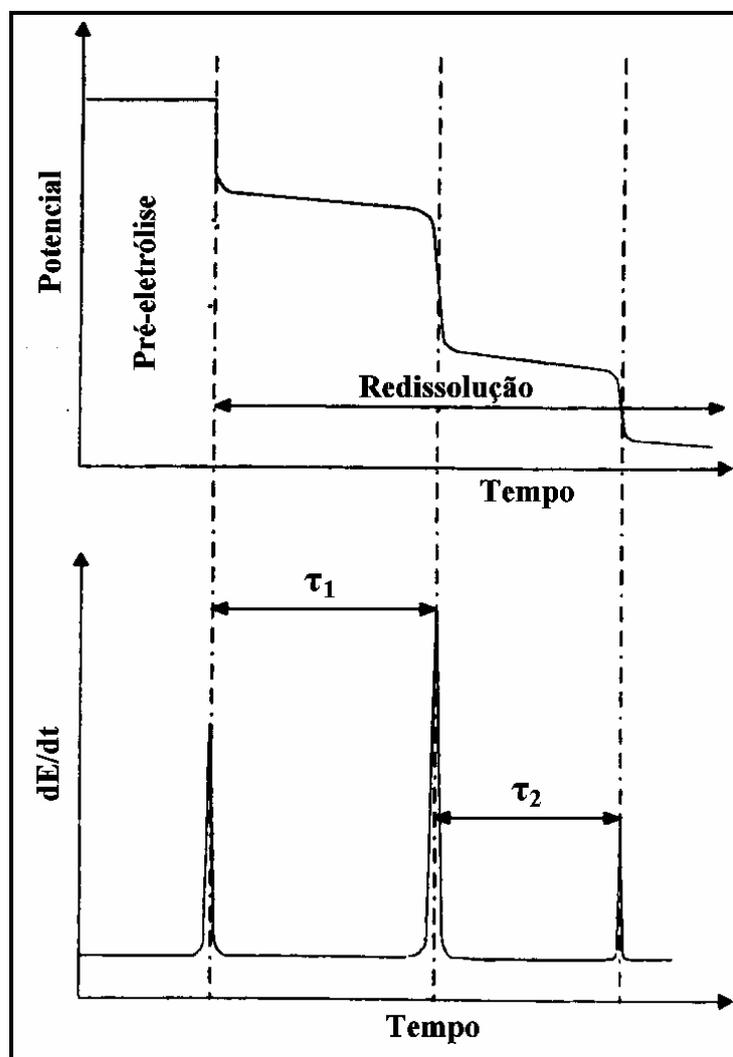


**Figura 1.11.** Exemplo ilustrativo da obtenção dos parâmetros analíticos de curvas PSA.

É importante ressaltar o problema de imprecisão inerente ao procedimento usado por Jagner e Graneli para determinar o parâmetro analítico,  $\tau$ , ou seja, a maneira como as retas tangentes eram traçadas, que variam significativamente até para um mesmo analista. Este problema foi contornado usando uma nova variante da *PSA*, a *dPSA* (do inglês: *Derivative Potentiometric Stripping Analysis*), proposta posteriormente por Jagner e Årén<sup>[40]</sup>. A *dPSA* baseia-se no emprego da derivada dos sinais em função do tempo de redissolução ( $dE/dt \times t$ ), conforme ilustrado na **Figura 1.12**.

No trabalho de Jagner e Årén, as curvas  $dE/dt \times t$  eram adquiridas via registrador potenciométrico, empregando um circuito derivativo desenvolvido pelos autores. Estas curvas apresentavam-se na forma de picos, onde a distância entre dois picos consecutivos correspondia ao parâmetro analítico desejado,  $\tau$ . Ao contrário do procedimento descrito na proposta inicial de *PSA*<sup>[39]</sup>, em *dPSA* não era necessário traçar retas tangentes para determinar  $\tau$ , pois este era encontrado medindo a distância entre dois máximos consecutivos da curva  $dE/dt \times t$ . Contudo, a implementação da *dPSA* por um circuito derivativo contribuiu, geralmente, para

introdução de ruídos nas medidas, intrínseco dos circuitos eletrônicos empregados. Este problema foi minimizado realizando-se a derivada por software, isto é, retirando-se da eletrônica dos instrumentos *PSA* à parte do circuito responsável pela derivada.



**Figura 1.12.** Exemplo ilustrativo da obtenção usando curva *dPSA* dos parâmetros analíticos  $\tau_1$  e  $\tau_2$  de uma amostra contendo os analitos “1” e “2”.

Embora a realização da derivada por *software* dispense a necessidade de eletrônica derivativa empregada em *dPSA*, a presença de ruídos inerentes em uma curva *PSA* clássica conduz a picos mal definidos na derivada por *software*, causando imprecisão na determinação do parâmetro analítico,  $\tau$ . Por este motivo, os químicos analíticos, em especial aqueles que trabalham com *PSA*, passaram a buscar algoritmos matemáticos que permitissem contornar este problema<sup>[41, 42]</sup>.

Chow et al<sup>[41, 42]</sup> usaram os métodos de Savitzky-Golay e da *FT* para suavizar a curva *PSA*. Conforme já discutido nas **Seções 1.3.2.3 e 1.3.2.4**, estes métodos tendem, em geral, a distorcer os sinais analítico, fazendo com que continue ainda o problema da determinação do parâmetro analítico,  $\tau$ , com precisão. Uma alternativa para minimizar este problema é possivelmente o uso da *WT*. Todavia, não tem sido encontrado na literatura até o momento o uso de *WT* em curvas *PSA*.

## 1.5 Apresentação e objetivos do trabalho

Técnicas instrumentais que empregam medidas baseadas em pontos de inflexão, a exemplo da *PSA*, podem ter sua precisão comprometida ao utilizar o método da diferenciação como meio de determinar estes pontos. Isto ocorre porque a diferenciação é muito sensível a ruídos instrumentais, que podem comprometer a obtenção de pontos de inflexão com boa precisão. A *WT* tem sido empregada com sucesso na localização de pontos característicos em sinais instrumentais, devido as suas características de processamento localizado e análises multiescala<sup>[43-47]</sup>. Além disso, em aplicações envolvendo a suavização de sinais ruidosos<sup>[37,48]</sup>, tem sido mostrado que a *WT* é o método que menos distorce picos, vales e pontos de inflexão quando comparada a outros métodos de suavização tais como: boxcar, média móvel, Savitzky-Golay e transformada de Fourier<sup>[7]</sup>.

Neste trabalho, propõe-se uma estratégia para localização de pontos de inflexão que emprega a capacidade de processamento em multiescala da *WT* e evita a necessidade de diferenciação explícita de sinais, conforme os aspectos teóricos discutidos em detalhes no **Capítulo 2**. Para avaliar a potencialidade da estratégia proposta, ela será inicialmente aplicada a curvas sigmoidais simuladas com e sem ruídos. Em seguida, a estratégia será aplicada a um problema analítico real envolvendo a determinação de Pb e Cd em amostras sintéticas e de Pb e Cu em águas minerais, empregando *PSA*. Com intuito de realçar a importância do método proposto, um potenciostato/galvonostato *labmade* com problemas de ruídos será utilizada na obtenção das curvas *PSA* dos metais a serem analisados.

# CAPÍTULO 2

*“A desobediência é uma virtude  
necessária à criatividade.”*

*Raul Seixas.*

## Base Teórica da Estratégia Proposta para Localização de Pontos de Inflexão Usando WT

### 2.1 Notação

Denominam-se  $\mathfrak{R}$  e  $\mathfrak{R}^*$  os conjuntos de números reais com e sem zero, respectivamente.  $L^2(\mathfrak{R})$  representa o espaço de Hilbert<sup>[49,50]</sup> de funções  $f: \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}$  tais que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f(t)|^2 dt < \infty \quad (2.1)$$

A norma do espaço  $L^2(\mathfrak{R})$  é definida como:

$$\|f(t)\| = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} |f(t)|^2 dt \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Dadas duas funções  $f$  e  $g \in L^2(\mathfrak{R})$ , seu produto interno é definido como:

$$\langle f, g \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)g(t)dt \quad (2.3)$$

e sua convolução como:

$$(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)g(t - \tau)d\tau \quad (2.4)$$

O suporte  $I_f$  de uma função  $f: \mathfrak{R} \rightarrow \mathfrak{R}$  é o maior conjunto tal que  $f(t) \neq 0, \forall t \in I_f$ . Se  $I_f$  é um intervalo com limites  $t_1$  e  $t_2$ , então a largura do suporte de  $f$  é definida como  $D_f = t_2 - t_1$ .

$Wf$  indica a transformada *Wavelet* do sinal  $f$ .

## 2.2 A transformada *Wavelet*

A *WT* é uma ferramenta de análise que fornece um quadro de como o conteúdo em frequência de um sinal  $f(t)$  evolui com o tempo <sup>[21,23,51,52]</sup>. *WT* é obtida como o produto interno de  $f(t)$  com uma família de funções *Wavelets*,  $\psi_{a,b}$  definidas a partir de uma função  $\psi \in L^2(\mathfrak{R})$  conhecida como *wavelet-mãe*. As *wavelets*  $\psi_{a,b}$  relacionam-se com a *wavelet-mãe*  $\psi$  através da **Equação 2.5**.

$$\psi_{a,b}(t) = \frac{1}{|a|^{1/2}} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad (2.5)$$

onde  $a \in \mathfrak{R}^*$  e  $b \in \mathfrak{R}$  são os parâmetros escala e translação, respectivamente. O fator  $1/|a|^{1/2}$  é usado para normalização, garantindo que todas as *wavelets* tenham norma unitária em  $L^2(\mathfrak{R})$ . A *WT* é então um mapeamento de  $\mathfrak{R}^*$  versus  $\mathfrak{R}$  em  $\mathfrak{R}$  <sup>[21,23,51,52]</sup>, definida como:

$$Wf(a,b) = \langle f, \psi_{a,b} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \psi_{a,b}(t) dt \quad (2.6)$$

A inversibilidade dessa transformação requer que a média de  $\psi$  seja zero <sup>[21]</sup>. Além dessa condição, a função  $\psi$  é usualmente escolhida de modo a assegurar uma boa localização em ambos os domínios do tempo e frequência, no sentido que  $\psi(t)$  e sua transformada de Fourier,  $\Psi(\omega)$ , decresçam rapidamente a zero quando respectivamente  $|t| \rightarrow \infty$  e  $|\omega| \rightarrow \infty$ . Desta maneira, a transformada *wavelet*,  $Wf(a,b)$ , pode capturar componentes do sinal em janelas tempo-frequência bem localizadas. Vale salientar que essa condição é um fator importante na escolha

da *wavelet* para uma aplicação específica, como a que será apresentada na **Seção 2.3**.

Para o propósito deste trabalho, que é a localização de pontos de inflexão, é interessante apontar que a *WT* pode ser escrita como uma integral de convolução<sup>[43]</sup>. De fato, denominando de  $\bar{\psi}$  a versão revertida no tempo de  $\psi$ , isto é

$$\bar{\psi}(t) = \psi(-t) \quad (2.7)$$

e por  $\bar{\psi}_a$  a versão dilatada de  $\bar{\psi}$ , que é

$$\bar{\psi}_a(t) = \frac{1}{|a|^{1/2}} \bar{\psi}\left(\frac{t}{a}\right) \quad (2.8)$$

tem-se, então, combinando as **Equações 2.5 a 2.8** que

$$Wf(a, b) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \bar{\psi}_a(b-t) d\tau = (f * \bar{\psi}_a)(b) \quad (2.9)$$

Vale notar que, se a *Wavelet* é uma função par, ou seja, uma função simétrica em torno de  $t = 0$ , então a relação abaixo é válida.

$$\psi(t) = \psi(-t) = \bar{\psi}(t)$$

e  $\psi$  pode ser usada na integral de convolução, **Equação 2.9**, dando

$$Wf(a, b) = (f * \psi_a)(b) \quad (2.10)$$

### 2.3 Localização de pontos de inflexão baseada em *WT*

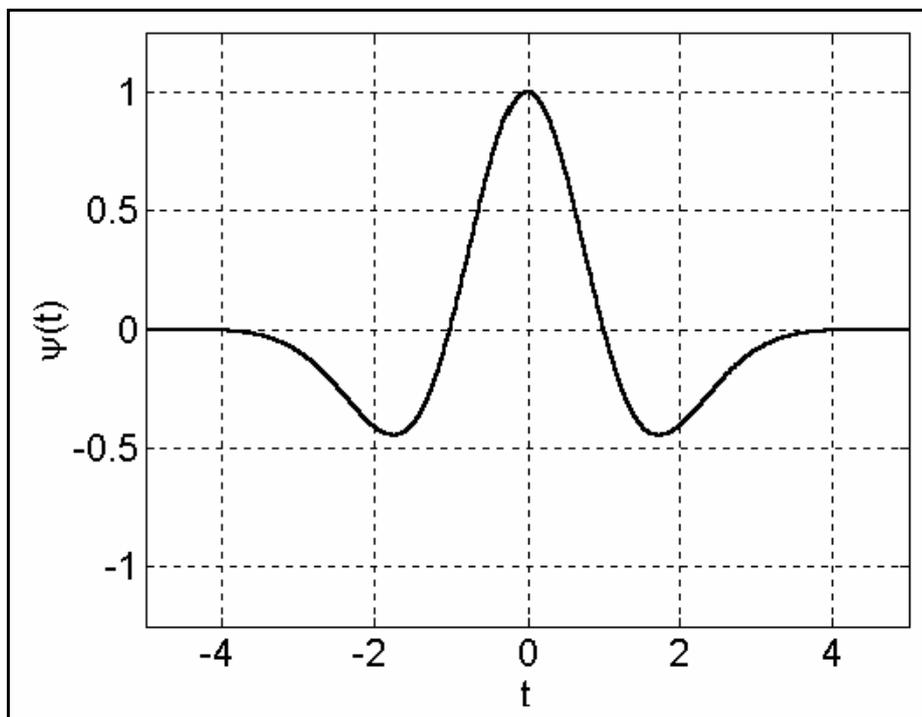
Dada a função  $f(t)$ , a localização de um ponto de inflexão para qual  $\frac{d^2 f}{dt^2} = 0$  pode ser efetuada usando funções *wavelet*,  $\psi(t)$ , obtidas a partir de funções de alisamento.

Funções de alisamento são funções reais,  $\theta(t)$ , que são localizadas no tempo (isto é, decaem a zero rapidamente quando  $|t| \rightarrow \infty$ ) e cuja integral é diferente de zero<sup>[43]</sup>. Um exemplo típico é a função Gaussiana,  $\theta(t) = e^{-t^2/2}$ . O uso de uma função de alisamento em uma integral de convolução tem o mesmo efeito de um processo de filtragem por média móvel<sup>[7-9]</sup>.

Seja agora uma wavelet-mãe  $\psi(t)$  proporcional à segunda derivada de uma função de alisamento,  $\theta(t)$ :

$$\psi = k \frac{d^2\theta}{dt^2} \quad (2.11)$$

onde  $k$  é um fator constante. Por simplicidade, será aqui considerado que  $\psi(t)$  é uma função par, isto é, uma função simétrica, de modo que a **Equação 2.10** seja válida. Tal condição é satisfeita pela função *wavelet* chapéu mexicano, mostrada na **Figura 2.1** e dada por  $\psi(t) = (1 - t^2)e^{-t^2/2}$ , que é a segunda derivada da função Gaussiana com uma mudança de sinal ( $k = -1$  na **Equação 2.11**).



**Figure 2.1.** Wavelet chapéu mexicano.

Considerando  $\theta_a$  a versão dilatada de  $\theta$ , dada por:

$$\theta_a(t) = \frac{1}{|a|^{1/2}} \theta\left(\frac{t}{a}\right) \quad (2.12)$$

então a **Equação 2.10** pode ser reescrita como:

$$Wf(a, b) = ka^2 \left( f * \frac{d^2 \theta_a}{dt^2} \right)(b) \quad (2.13)$$

A **Equação 2.13** pode ser reescrita com base na seguinte propriedade de integrais de convolução<sup>[53]</sup>:

$$f * \frac{d^n g}{dt^n} = \frac{d^n f}{dt^n} * g \quad (2.14)$$

Para quaisquer funções  $f$  e  $g \in L^2(\mathfrak{R})$  e qualquer inteiro  $n > 0$  as **Equações 2.13** e **2.14** podem ser combinadas dando:

$$Wf(a, b) = ka^2 \left( \frac{d^2 f}{dt^2} * \theta_a \right)(b) \quad (2.15)$$

isto é, a transformada em cada escala  $a$  é proporcional à segunda derivada da função  $f$  suavizada pela convolução com  $\theta_a$ . Como resultado, o ponto de inflexão pode ser localizado procurando os cruzamentos de zero de  $Wf(a, b)$  ao longo do eixo  $b$ .

Deve ser enfatizado que o processo de alisamento pode causar deslocamento do ponto de inflexão. Como será visto em um exemplo simulado discutido no **Capítulo 4**, este deslocamento ocorre quando  $f(t)$  é assimétrica em torno do ponto de inflexão. Entretanto, o deslocamento torna-se menos importante com o uso de escalas menores, de modo que, no limite  $a \rightarrow 0$ , a posição do cruzamento em zero corresponderá exatamente ao ponto de inflexão desejado.

Vale salientar também que na presença de ruído, os pontos de cruzamento em escalas pequenas podem não ser confiáveis e, assim, não é possível localizar o ponto de inflexão analisando diretamente o resultado da  $WT$  para  $a \rightarrow 0$ . Este problema foi contornado neste trabalho tomando o cruzamento de zero da  $WT$  em escalas grandes e usando uma extrapolação linear para estimar a posição do cruzamento em zero em  $a = 0$ . Contudo, o uso de escalas muito grandes não é recomendado por causa do problema de efeito de borda.

No processo de convolução, o efeito de borda ocorre quando o parâmetro de translação  $b$  é tal que a *wavelet* suporte cai fora do intervalo onde a função  $f$  é definida. Quando isso ocorre, pode-se assumir que  $f$  seja zero fora deste intervalo a fim de completar a operação de convolução. Entretanto, este procedimento geralmente causa um deslocamento na posição do cruzamento de zero da  $WT$ . Extensões periódicas ou simétricas de  $f$  podem ser empregadas para minimizar este problema, mas em geral não é possível eliminá-lo totalmente.

O efeito de borda compromete a determinação do ponto de inflexão quando a *wavelet*,  $\psi_{a,b}$ , tem um suporte que contém o ponto de inflexão e também uma das bordas de  $f$ . Vale salientar que algumas *wavelets*-mãe, não têm uma largura de suporte finita, como, por exemplo, a *wavelet* chapéu mexicano apresentada na [Figura 2.1](#). Neste caso, o suporte  $I\psi$  deve ser substituído por um suporte efetivo, isto é, um intervalo no qual  $|\psi(t)|$  é consideravelmente maior que zero. Para a *wavelet* chapéu mexicano, uma escolha apropriada para este intervalo seria  $[-2, +2]$ , que resultaria em uma largura de suporte efetiva de 4.

## 2.4 Procedimento proposto para escolha das escalas da $WT$

A fim de minimizar o efeito de ruído sem incorrer em problemas relacionados ao efeito de borda, é proposto neste trabalho um procedimento heurístico para escolher as escalas a serem incluídas na extrapolação linear usada na determinação do ponto de inflexão.

Primeiro o analista seleciona uma janela de tempo onde o ponto de inflexão pode ser encontrado. Denotando por  $t_{min}$  e  $t_{max}$  os limites da janela definida

pelo analista, o valor da largura da janela, dado por  $d = t_{max} - t_{min}$ , define automaticamente a escala máxima a ser empregada. De fato, adotando uma largura efetiva igual a 4 para a *wavelet*-mãe chapéu mexicano, a maior *wavelet* que se ajusta dentro da janela selecionada é a aquela cuja escala é igual  $d/4$ . Entretanto, esta *wavelet* não pode ser transladada, pois ao se fazer isto ela ultrapassa os limites da janela selecionada. Deste modo, uma escolha razoável é tomar a escala máxima como sendo  $a_{max} = d/8$ . A menor escala que pode ser empregada depende do nível do ruído. Para um bom desempenho da estratégia proposta, uma boa escolha baseada na experiência prática da aplicação realizada neste trabalho foi tomar a menor escala como sendo metade da escala máxima, ou seja,  $a_{min} = a_{max}/2 = d/16$ .

Finalmente, para permitir um ajuste mais confiável da linha reta que conduz ao ponto de inflexão, três outras escalas igualmente, espaçadas entre  $a_{min}$  e  $a_{max}$  foram empregadas. Isto significa que o procedimento de extrapolação linear para a determinação do ponto de inflexão, baseado na *WT*, utiliza cinco escalas diferentes, quais sejam:  $a_{max}$ ,  $7a_{max}/8$ ,  $6a_{max}/8$ ,  $5a_{max}/8$  e  $a_{min}$ .

# CAPÍTULO 3

*“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”*

*Cora Coralina.*

## **Materiais e Métodos**

### **3.1 Reagentes, soluções padrão e amostras**

Inicialmente, foram preparadas, a partir de ampolas Titrisol (Merck), três soluções estoques de  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  de Pb(II), Cd(II) e Cu(II) em  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  de HCl. A partir das soluções estoques de Pb(II) e Cd(II) preparou-se, por adequadas diluições, uma mistura padrão estoque contendo  $5,0 \text{ mg l}^{-1}$  de cada analito para utilizá-la na preparação das amostras sintéticas e para adições de padrão nessas amostras sintéticas.

Para as análises das amostras reais (águas minerais), preparou-se, também por adequadas diluições das soluções estoques de Pb(II) e Cu(II), uma mistura padrão estoque contendo  $1,0 \text{ mg l}^{-1}$  de cada analito para usá-la nas adições de padrão nessas amostras.

Uma solução estoque de  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  de Hg(II) foi preparada a partir do sal  $\text{HgCl}_2$ .(Merck) em  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  de HCl. A partir desta solução foi feita uma diluição de modo a se obter na cela eletroquímica uma solução de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de Hg(II) em  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  de HCl, que foi usada tanto como eletrólito suporte como também para a formação do filme de mercúrio.

Uma solução 15 % (v/v) de  $\text{HNO}_3$  foi preparada e usada no processo de limpeza dos eletrodos, cuba eletrolítica de vidro e de todo o sistema eletroquímico.

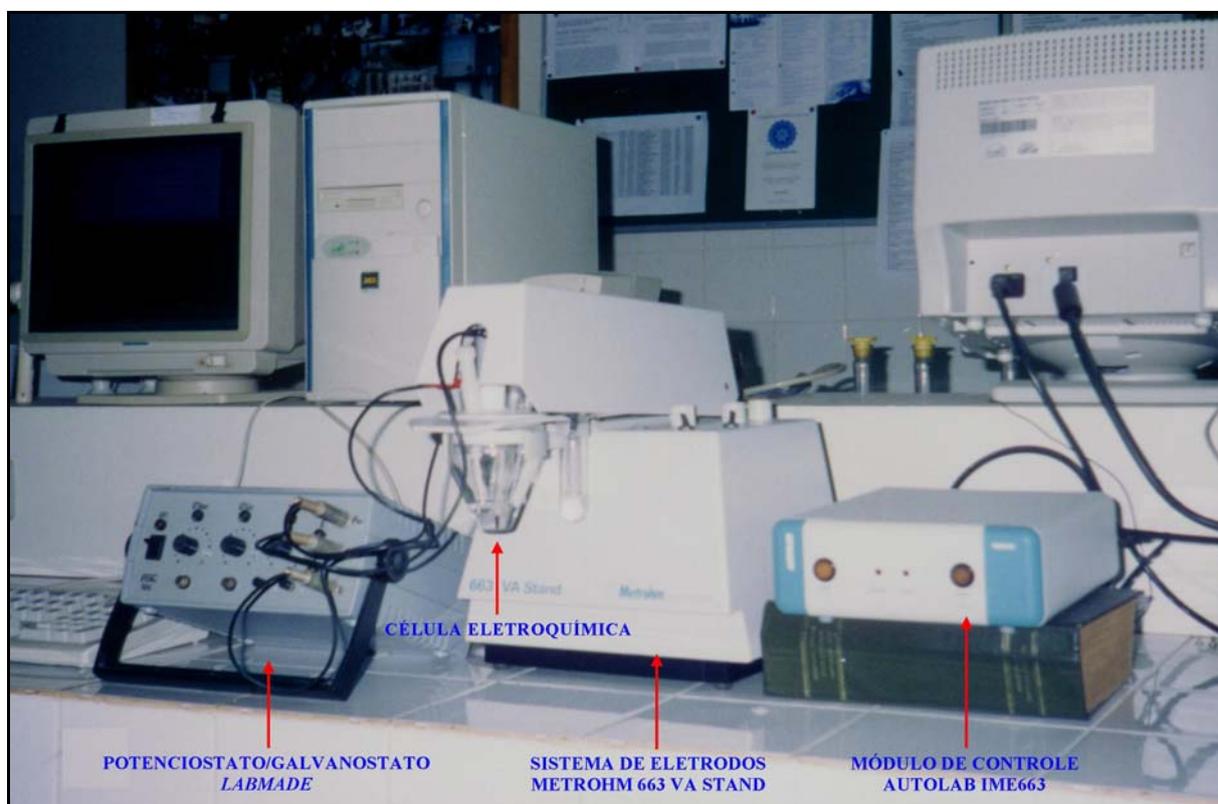
Todos os reagentes, soluções padrão e amostras foram de grau analítico, exceto o ácido clorídrico que foi de grau supra-puro (Merck)

Na preparação de todas as soluções foi sempre utilizada água recém-destillada e deionizada em Milli-Q Plus.

## 3.2 Materiais e equipamentos

### 3.2.1 Sistema *PSA labmade*

Na **Figura 3.1** é mostrada uma fotografia do sistema *PSA labmade* utilizado para demonstrar a validade da estratégia *WT* proposta neste trabalho.



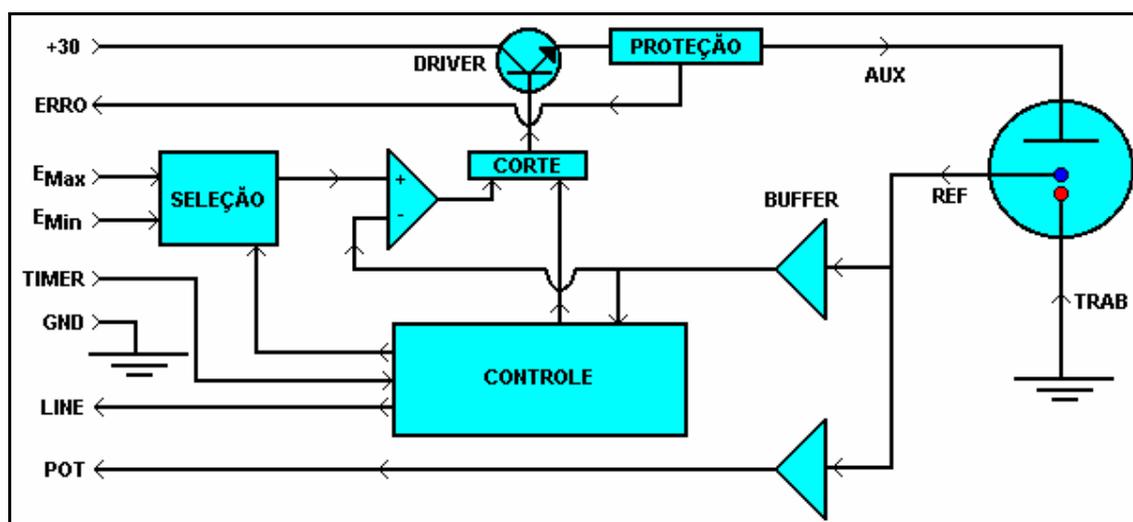
**Figura 3.1.** Fotografia do sistema *PSA labmade*.

Como pode ser observado na **Figura 3.1**, o sistema *PSA labmade* é composto de um potenciostato/galvanostato *labmade*, um sistema de eletrodos *Metrohm 663 VA Stand* (onde é acoplada uma célula eletroquímica) e um microcomputador *Pentium III 650 MHz* equipado com uma interface de comunicação *PCL-711 da PC-LabCard (Advantech)*. O módulo *Autolab (IME663)* foi empregado para permitir acionar a agitação do sistema de eletrodos *Metrohm* pelo uso de um eletrodo de disco rotatório. Uma descrição mais detalhada desses componentes será apresentada a seguir.

Para controle e aquisição de dados desse sistema foi desenvolvido um *software* em linguagem *Object-Pascal*, tendo *Delphi* como ferramenta de desenvolvimento, discutido em maiores detalhes na **Seção 3.4.1**.

### 3.2.1.1 O potenciostato/galvanostato *labmade*

O potenciostato/galvanostato, cujo diagrama de bloco é mostrado na **Figura 3.2**, foi desenvolvido e construído no Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica/Quimiometria (LAQA) do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba. Uma descrição detalhada deste aparelho pode ser encontrada no periódico *Controle e Instrumentação* [54].



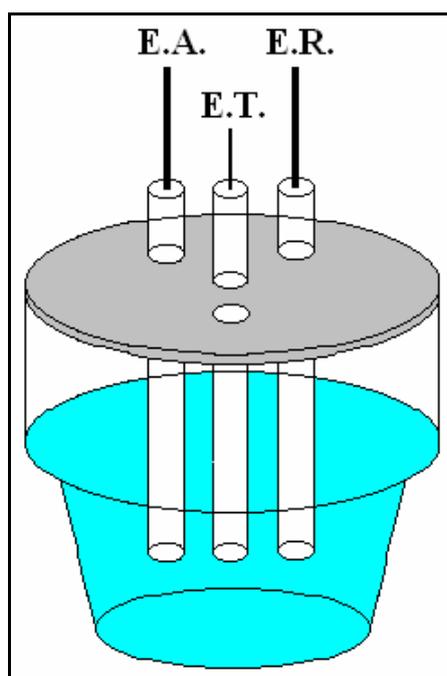
**Figura 3.2.** Diagrama de bloco do potenciostato/galvanostato *labmade*.

Este aparelho funciona como potenciostato na etapa de eletrodeposição e como galvanostato durante a redissolução dos metais. Na realização da primeira etapa, a linha *TIMER* é colocada em nível alto (nível lógico 1), fazendo com que o potenciostato aplique o potencial máximo de eletrodeposição escolhido pelo analista. Na segunda etapa (redissolução dos metais), a linha *TIMER* é colocada em nível baixo (nível lógico 0) para remover o potencial máximo aplicado na etapa anterior e permitir que seja monitorado, através da linha *POT*, a queda de potencial produzida pela redissolução dos metais até um potencial de repouso. Ambas as etapas de operação são controladas por *software*.

O analista pode ajustar, via botões do painel frontal de controle do potenciostato/galvanostato *labmade*, um potencial de eletrodeposição entre - 400 e - 1400 mV (vs Ag/AgCl) e um potencial de repouso entre - 20 e - 180 mV (vs Ag/AgCl).

### 3.2.1.2 Sistema de eletrodos

O sistema de eletrodos Metrohm (modelo 663 VA Stand) é constituído de uma célula eletroquímica e um circuito eletrônico que permite controlar, através de botões, o tamanho da gota de mercúrio (para análises que usam o eletrodo de gota pendente ou gotejante de mercúrio); o número de rotações por minutos da barra de agitação ou eletrodo de disco rotatório (responsável pela agitação da amostra) e a desaeração da amostra (retirada do oxigênio pela passagem de um gás inerte). O mecanismo responsável pela liberação da gota, rotação e desaeração é controlado pelo módulo *Autolab* IME663. A célula eletroquímica é constituída de uma cuba de vidro de formato cônico (Metrohm modelo 6.1418.150) de 100 ml, um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência, como ilustrado pela **Figura 3.3**.



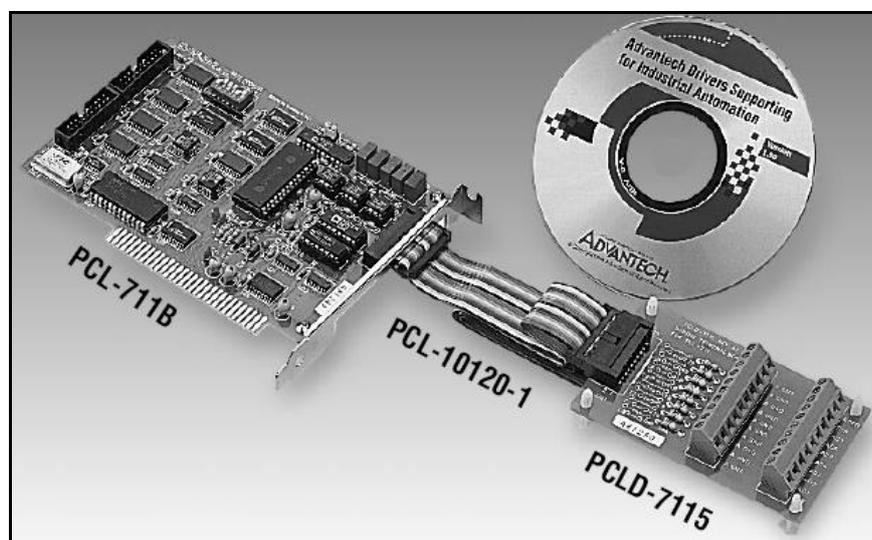
**Figura 3.3.** Esquema da montagem da célula eletroquímica.

O eletrodo de trabalho é uma fina camada de mercúrio (filme de mercúrio) depositado na superfície de um eletrodo rotatório de carbono vítreo (Metrohm, modelo 6.1204.110) com um diâmetro de 2 mm. O eletrodo auxiliar é um fio de platina (Metrohm, modelo 6.1247.010) e o eletrodo de referência é um eletrodo de prata/cloreto de prata (Metrohm, modelo 6.0728.000).

A velocidade de rotação do eletrodo de disco rotatório (eletrodo de carbono vítreo) empregada nesse trabalho foi de 1500 RPM. Essa velocidade foi empregada por ser, entre outras estudadas, a que apresentou um menor ruído e uma melhor reprodutibilidade das curvas *PSA*.

### 3.2.1.3 Interface PCL-711

O cartão PCL-711 da PC-LabCard (Advantech), **Figura 3.4**, é uma interface de controle e aquisição de dados programável acoplável a um *slot* ISA (International Standard Architecture) do microcomputador.



**Figura 3.4.** Fotografia da interface PCL-711.

A interface PCL-711 é constituída de um sistema de chaves que permite definir o endereço base a partir do qual os demais elementos são acessados, um conversor analógico/digital (AD) responsável pela transformação da informação analógica gerada pelo potenciostato/galvanostato *labmade* em uma linguagem interpretada por microcomputadores (digital), um conversor digital/analógico (DA) responsável pela transformação da informação digital em um sinal analógico, um circuito integrado (CI) que permite selecionar até 8 diferentes sinais analógicos (canais) a ser lido pelo AD, dois CI's que permitem controlar, seja enviando (saída digital) ou recebendo (entrada digital), até 16 dispositivos. Para os casos de medidas de sinais analógicos baseados no tempo, essa interface possui um CI programável comercialmente conhecido como 8253. O CI 8253 é conectado a

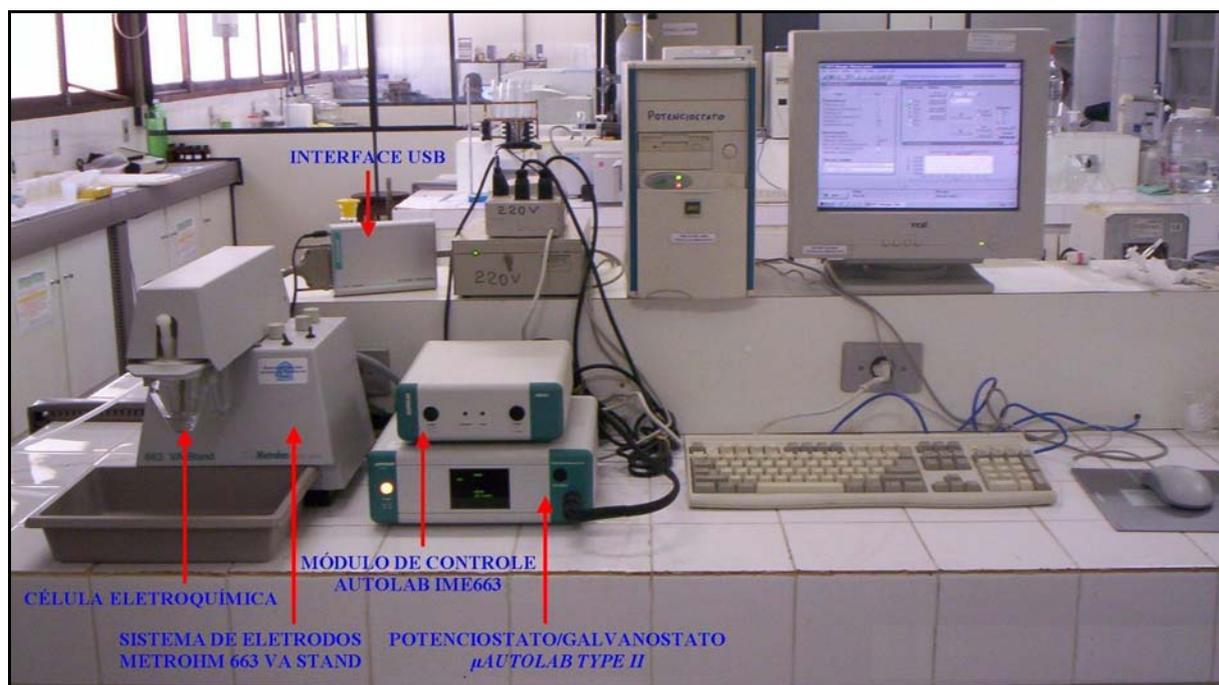
interrupção do microcomputador para que a cada intervalo de tempo programado por *software* uma interrupção seja gerada e o A/D realize um conversão.

O AD de 12 bits realiza uma conversão a cada  $25\mu\text{s}$  e pode ser configurado por *software* para trabalhar em 5 (cinco) diferentes faixas:  $\pm 5\text{ V}$  (ganho 0),  $\pm 2,5\text{ V}$  (ganho 1),  $\pm 1,25\text{ V}$  (ganho 2),  $\pm 0,625\text{ V}$  (ganho 3) e  $\pm 0,3125\text{ V}$  (ganho 4).

O DA de 12 bits realiza uma conversão a cada  $30\mu\text{s}$  e pode ser ajustado por jampemento para trabalhar nas faixas de 0 a + 5 V e 0 a + 10 V.

### 3.2.2 Sistema PSA comercial

Para comparar os resultados das análises obtidas com o sistema *PSA labmade* utilizado para demonstrar a validade da estratégia *WT* proposta, foi utilizado um sistema *PSA* comercial, cuja fotografia é mostrada na **Figura 3.5**.



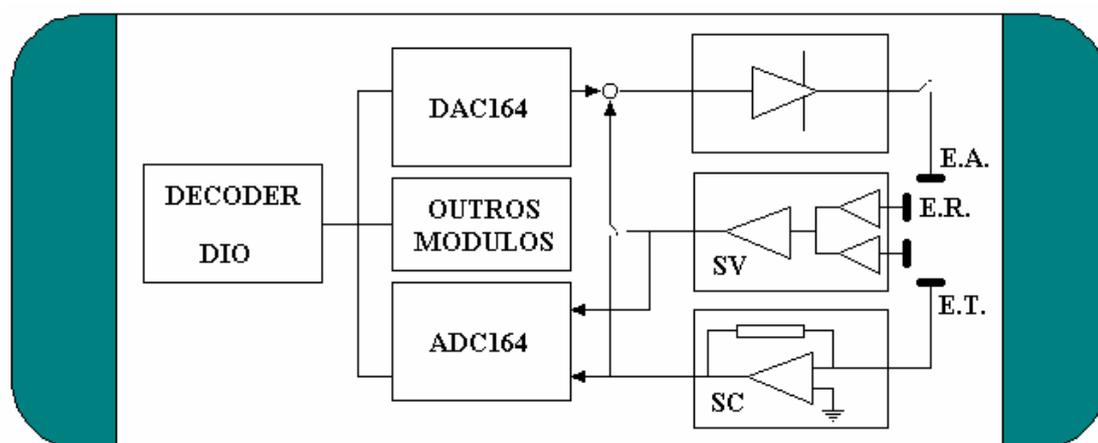
**Figura 3.5.** Fotografia do sistema *PSA* comercial.

Como pode ser observado na **Figura 3.5**, o sistema *PSA* comercial é composto de um potenciostato/galvanostato *Autolab* ( $\mu\text{Autolab Type II}$  da Eco Chemie), equipado com um sistema de eletrodos Metrohm 663 VA Stand (onde é acoplada uma célula eletroquímica), um módulo *Autolab* (IME663), uma interface

USB e um microcomputador. Além disso, faz parte do sistema *PSA* comercial um *software* do fabricante do aparelho (GPES versão 4.9) que é responsável pelo controle, aquisição e tratamento de dados. Uma descrição mais detalhada desse *software* é apresentada na [Seção 3.5.2](#).

### 3.2.2.1 O potenciostato/galvanostato *Autolab*

O potenciostato/galvanostato *Autolab Type II*, cujo diagrama de bloco é mostrado na [Figura 3.6](#), é um instrumento comercial que permite trabalhar com diversas técnicas eletroanalíticas, entre elas, a técnica *PSA*.



**Figura 3.6.** Diagrama de blocos do potenciostato/galvanostato *Autolab Type II*.

Esse instrumento possui um ADC164 (16 bits) controlado por computador que permite medir sinais analógicos nas faixas de  $\pm 10$ ,  $\pm 1$  e  $\pm 0,1$  V. Nele os sinais analógicos podem ser medidos com frequência de até 60 kHz. Além do ADC164, o *Autolab* também possui um DAC164 (16 bits) para gerar saída de sinais analógicos controlada por computador na faixa de  $\pm 10$  V. Nesse instrumento o DAC164 gera potenciais na faixa de  $\pm 5$  V com resolução de 0,00015 V (0,15 mV). O sinal gerado pelo DAC164 é usado para estabelecer o potencial a ser aplicado no eletrodo de trabalho contra o de referência ou a corrente contra o eletrodo auxiliar. As saídas digitais (DIO) permitem controlar o sistema de eletrodos ou qualquer outro equipamento controlado por sinais TTL. Quando o sistema de eletrodos Metrohm 663 VA Stand é usado, o tempo de purga do gás e

da gota para o caso de medidas baseadas em eletrodo gotejante de mercúrio (do inglês: *dropping mercury electrode - DME*) é ativado pelo DIO.

A comunicação entre o  $\mu$ Autolab e o sistema de eletrodos da Metrohm é feita através de um cabo blindado.

### 3.2.2.2 A célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada para realizar as medidas usando o  $\mu$ Autolab é mesma descrita na [Seção 3.2.1.2](#).

## 3.3 Procedimento analítico com o sistema *PSA labmade*

Para ilustrar a estratégia *WT* proposta, inicialmente foram analisadas duas amostras sintéticas com o sistema *PSA labmade*. Como descrito abaixo, estas amostras sintéticas foram preparadas *in situ*, ou seja, dentro da própria cela eletroquímica. Após estas análises, seis amostras de águas minerais foram analisadas empregando a mesma metodologia.

Uma vez que os métodos PSA são muito sensíveis a problemas de efeito de matriz<sup>[55]</sup>, recomenda-se sempre ao utilizar esta técnica o uso do método por adição de padrão<sup>[56]</sup>, chamado recentemente de método por adição de analito<sup>[57]</sup>. Este método envolve sempre duas etapas de medidas:

- (i) *medida do sinal analítico antes da adição de analitos;*
- (ii) *medidas do sinal analítico após uma ou mais adições de analitos.*

Neste trabalho foram sempre empregadas três adições de analito para a análise das amostras sintéticas e quatro adições para as análises das amostras reais de águas minerais e todas as curvas *PSA* foram sempre medidas em triplicata.

### 3.3.1 Medida do sinal analítico antes da adição de analito

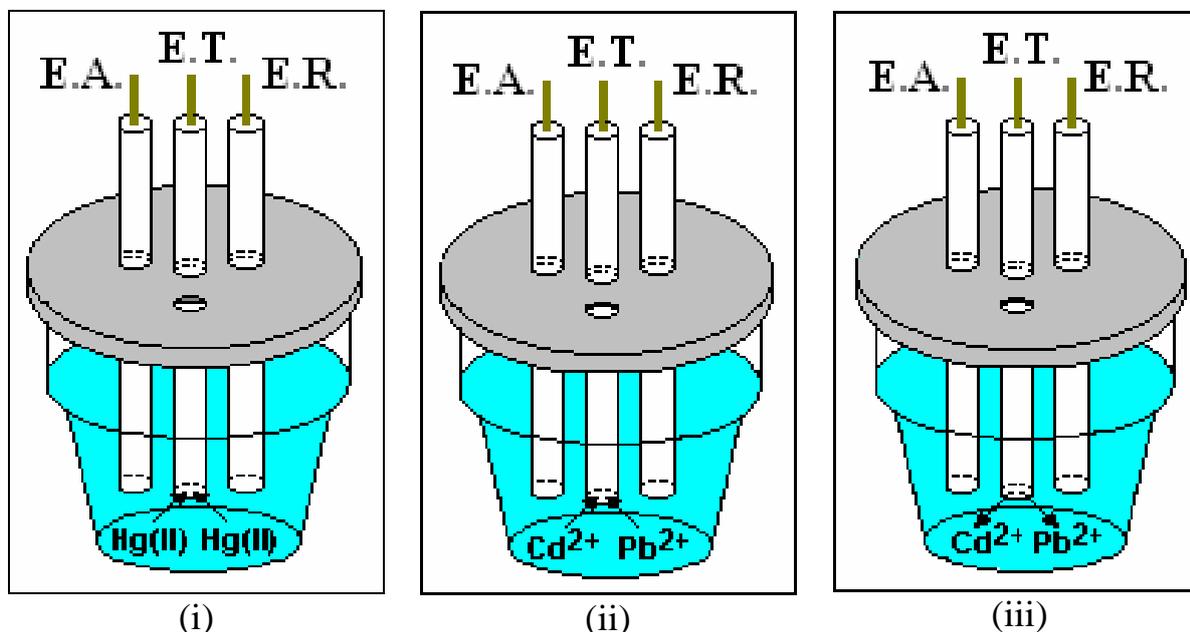
Esta medida envolve cinco processos:

- (a) *pré-tratamento do eletrodo de carbono vítreo;*
- (b) *deposição do filme de mercúrio no eletrodo de carbono vítreo;*
- (c) *registro do sinal residual;*

(d) deposição dos metais no filme de mercúrio;

(e) redissolução dos metais depositados e obtenção do sinal analítico.

Estes processos são mais facilmente entendidos usando o diagrama da **Figura 3.7**, e são descritos em mais detalhes nas seções a seguir.



**Figura 3.7.** Processos de Medidas usando o sistema *PSA labmade*. (i) deposição do filme de mercúrio no eletrodo de carbono vítreo; (ii) deposição dos metais no eletrodo de mercúrio e (iii) redissolução dos metais depositados e obtenção do sinal analítico.

### 3.3.1.1 Pré-tratamento do eletrodo de carbono vítreo

Antes de depositar o filme de mercúrio para constituir o eletrodo de trabalho efetuou-se o polimento do eletrodo de carbono vítreo. Para isso, utilizou-se um pó de óxido de alumínio (alumina) com cerca de 5  $\mu\text{m}$  de granulometria. Feito isto, o eletrodo é mergulhado em ácido nítrico 15 % (v/v) durante 5 min e depois lavado com água destilada-deionizada.

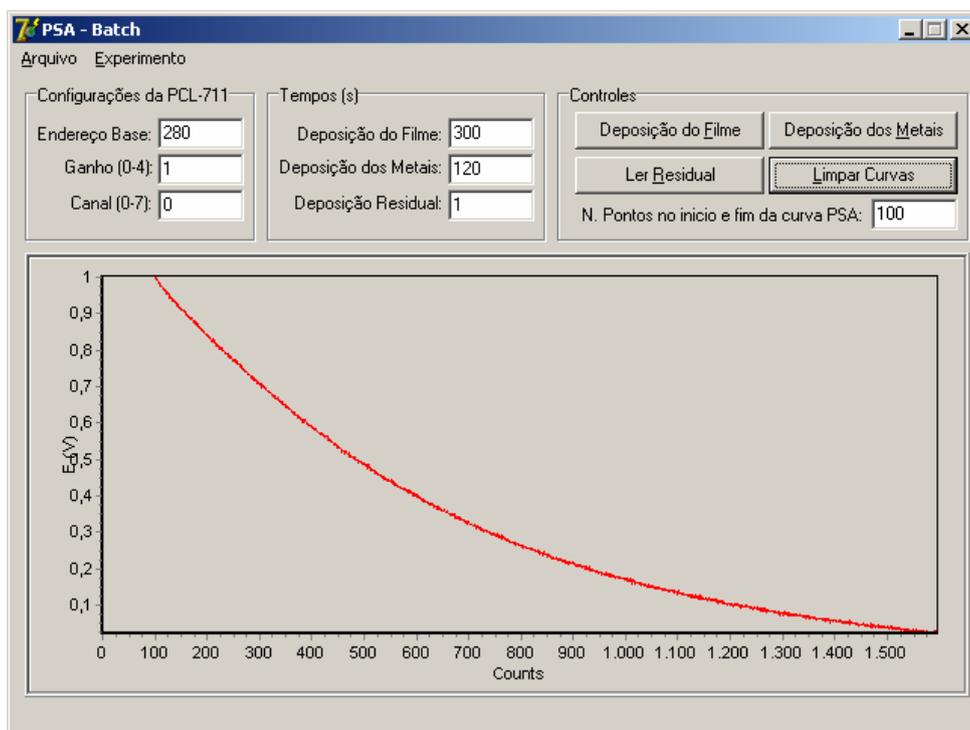
### 3.3.1.2 Deposição do filme de mercúrio no eletrodo de carbono vítreo

Para deposição do filme de mercúrio no eletrodo de carbono vítreo (**Figura 3.7i**), uma solução, que também foi usada como eletrólito suporte, foi preparada adicionando-se na cela eletroquímica, 10,0 ml de água, 50  $\mu\text{l}$  de HCl concentrado e 90  $\mu\text{l}$  da solução estoque de 1000  $\text{mg l}^{-1}$  de Hg(II) em 0,1  $\text{mol l}^{-1}$  de

HCl. O filme foi depositado aplicando-se um potencial de eletrodeposição de - 1,0 V durante 5 min.

### 3.3.1.3 Registro do sinal residual

Para verificar a presença ou não de contaminantes na solução eletrólito suporte, foi sempre realizada uma leitura do sinal residual, aplicando um potencial de - 1,0 V durante 1 s. Um sinal semelhante ao mostrado na **Figura 3.8** foi sempre obtido quando contaminantes estavam ausentes na solução eletrólito suporte.



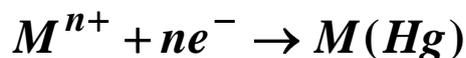
**Figura 3.8.** Curva residual obtida aplicando um potencial de - 1,0 V durante 1 s.

Uma análise com o sistema *PSA labmade* foi sempre realizada apenas quando um sinal residual semelhante ao mostrado na **Figura 3.8** era obtido.

### 3.3.1.4 Deposição dos metais no eletrodo de filme de mercúrio

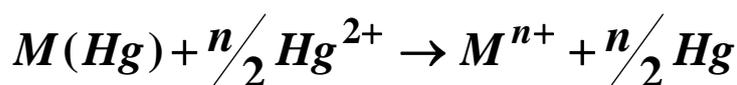
Para realizar o processo de deposição dos metais (**Figura 3.7ii**) inicialmente adicionou-se na célula eletroquímica uma alíquota de 50 ou 100  $\mu\text{l}$  da solução estoque contendo Pb e Cd em iguais concentrações de  $5,0 \text{ mg l}^{-1}$ . Estas adições na cela eletroquímica produziram duas amostras sintéticas A ou B contendo cada uma iguais concentrações de 25 ou de  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  de Pb e Cd. Nas

análises destas amostras sintéticas aplicou-se sempre um potencial de - 1,0 V durante 120 s (tempo de deposição) e nas análises da amostras de águas minerais aplicou-se um potencial de deposição de - 0,9 V durante 600 s. Nessa etapa os metais são reduzidos (amalgamado) no filme de mercúrio segundo a equação:

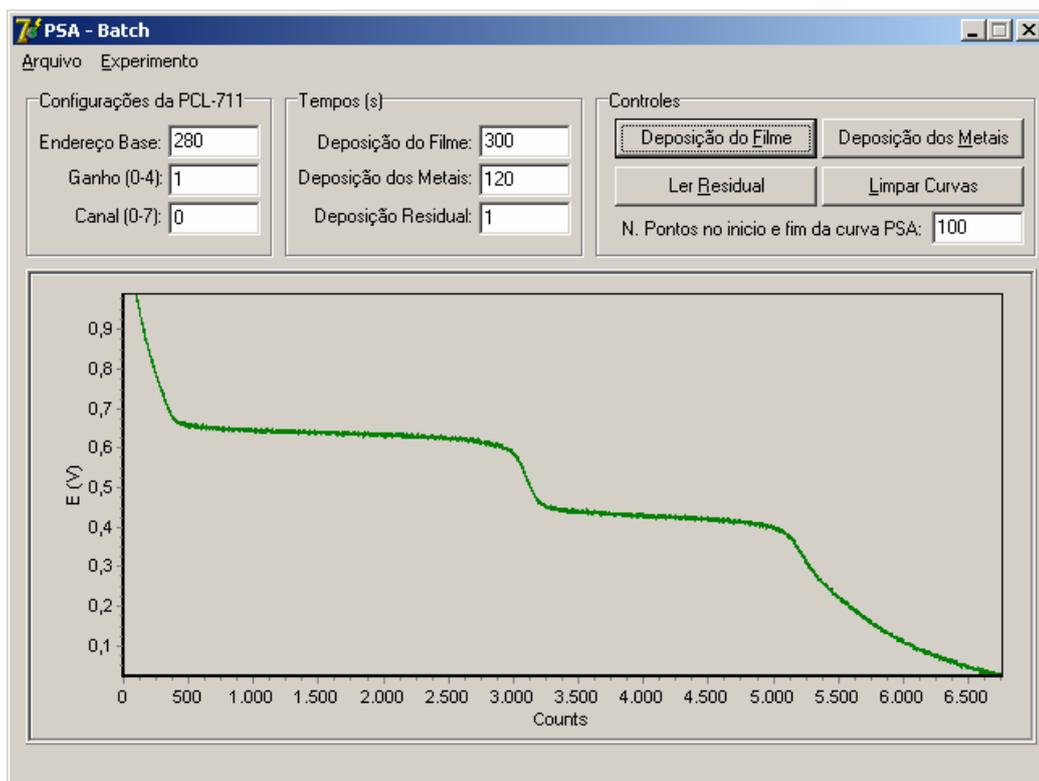


### 3.3.1.5 Redissolução dos metais e obtenção do sinal analítico

Concluído o processo anterior, o potencial de deposição (- 1,0 V), suficiente para reduzir todos os metais de interesse, foi removido, isto é, o potenciostato *labmade* foi desconectado fazendo com que, praticamente, nenhuma corrente fluísse através do eletrodo de trabalho. Isso foi feito colocando-se a linha *TIMER* do potenciostato/galvanostato em nível baixo por software, como descrito na [Seção 3.2.1.1](#). Feito isto o potencial da cela galvânica entre os eletrodos de trabalho e de referência era monitorado em função do tempo e os metais depositados anteriormente eram devolvidos à solução pela presença de uma agente oxidante químico, nesse caso Hg(II), adicionado à solução para promover a redissolução ([Figura 3.7iii](#)) dos metais amalgamados na etapa de deposição. Na etapa de redissolução os metais reduzidos (amalgamados) durante a etapa de deposição são devolvidos à solução segundo a equação:

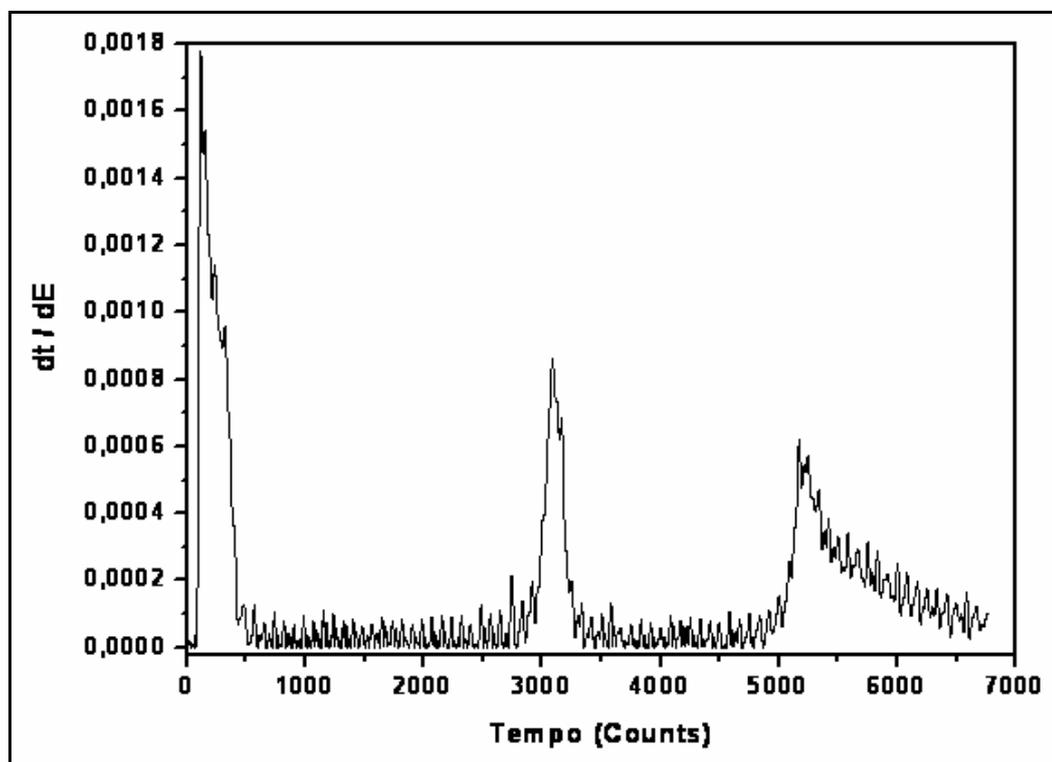


Durante a redissolução dos metais uma curva potencial versus tempo ( $E \times t$ ) é gerada, conforme mostrado na [Figura 3.9](#). Nessa curva duas informações analíticas podem ser retiradas: uma qualitativa, observando-se a posição que cada platô aparece no eixo das ordenadas (potencial) e outra quantitativa, medindo-se o comprimento de cada platô. O comprimento de cada platô corresponde ao parâmetro analítico usado no calculo da concentração do(s) analito(s).



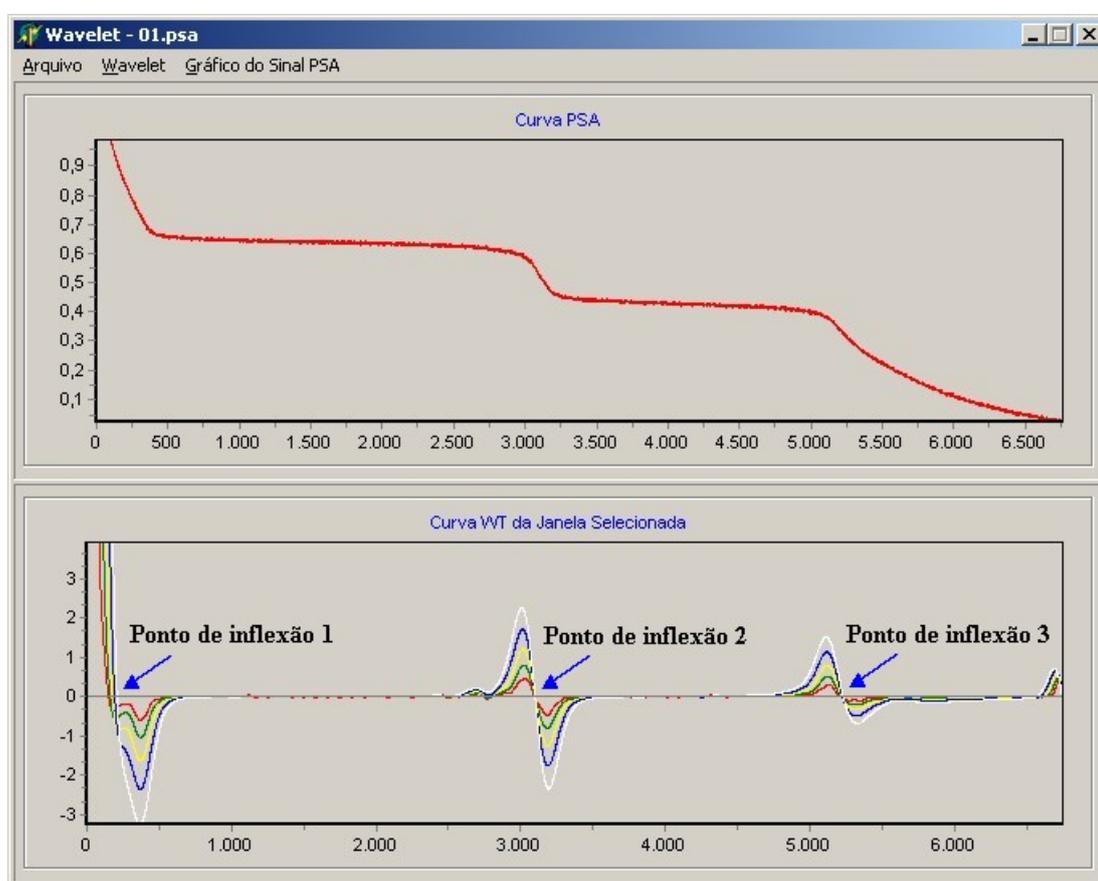
**Figura 3.9.** Curva *PSA* para uma amostra sintética contendo Cd e Pb.

Para determinação dos parâmetros analíticos é comum o uso da derivada dos sinais *PSA* (Figura 3.10), entretanto, neste trabalho foi usada uma estratégia *WT* proposta para estimar esses parâmetros.



**Figura 3.10.** Curva da derivada versus tempo ( $dE/dt \times t$ ).

Em *dPSA* o parâmetro analítico é calculado em função da distância entre dois máximos consecutivos (tempo de redissolução) na curva  $dE/dt \times t$  (**Figura 3.10**), enquanto que em *WT-PSA* isto é feito calculando a distância entre dois pontos de inflexão consecutivos, conforme ilustrado na **Figura 3.11**.



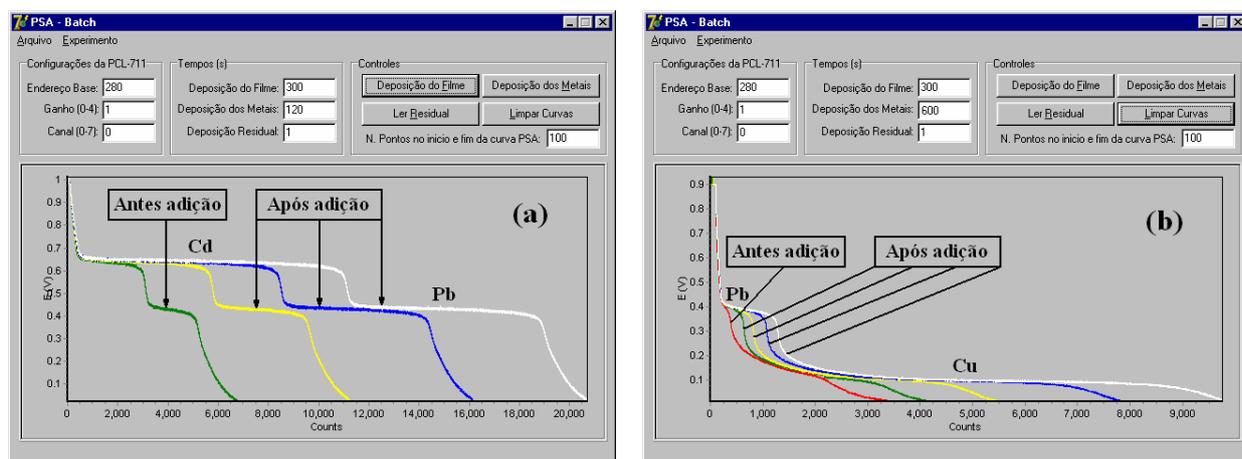
**Figura 3.11.** Curva da *PSA* e a determinação do parâmetro analítico  $\tau$  (distância entre dois pontos de inflexão consecutivos) usando a curva *WT*.

### 3.3.2 Medida do sinal analítico após a adição de analito

Nas análises das amostras sintéticas e das águas minerais usando o sistema *PSA labmade* foram sempre realizadas respectivamente 3 e 4 níveis de adições de analitos, onde para cada nível foram adicionadas alíquotas de 50  $\mu\text{l}$  de uma solução estoque contendo iguais concentrações de 5,0  $\text{mg l}^{-1}$  de Pb e Cd ou 1,0  $\text{mg l}^{-1}$  de Pb e Cu.

Nas adições de analito as medidas foram realizadas repetindo-se apenas os processos descritos nas **Seções 3.3.1.4** e **3.3.1.5**. Isto significa que os processos descritos nas **Seções 3.3.1.1** a **3.3.1.3** só precisam ser efetuados uma única vez para cada amostra analisada. As **Figuras 3.12a** e **3.12b** mostram curvas *PSA* antes e

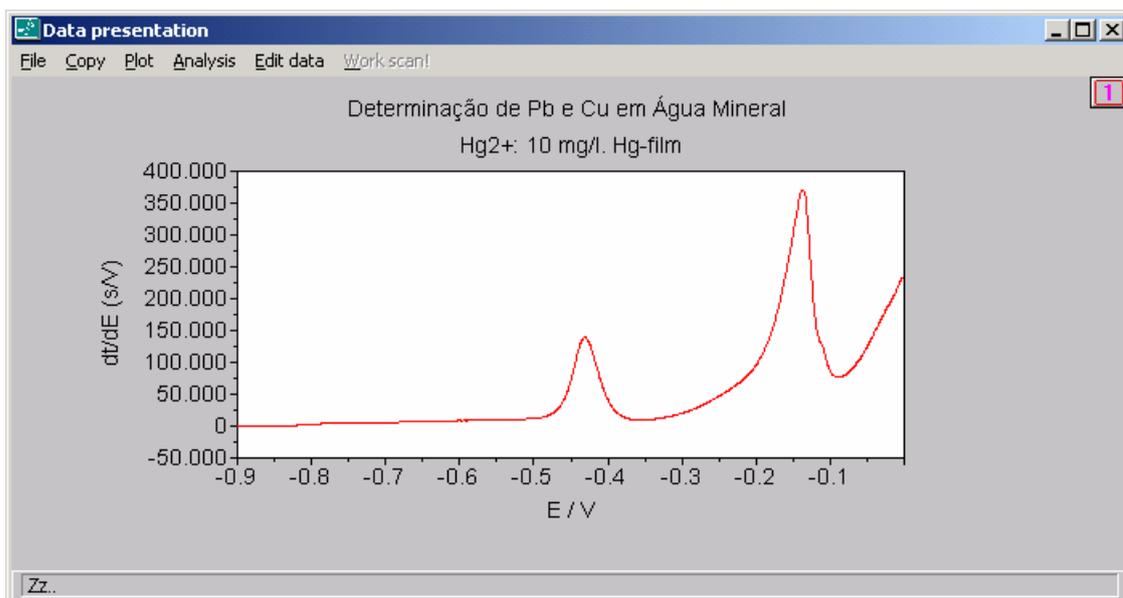
após adição de analito da amostra sintética A e da amostra de água mineral C, respectivamente.



**Figura 3.12.** Curvas *PSA* antes e após adições de analitos (a) da análise da amostra sintética A (Cd e Pb) e (b) da amostra de água mineral C (Pb e Cu).

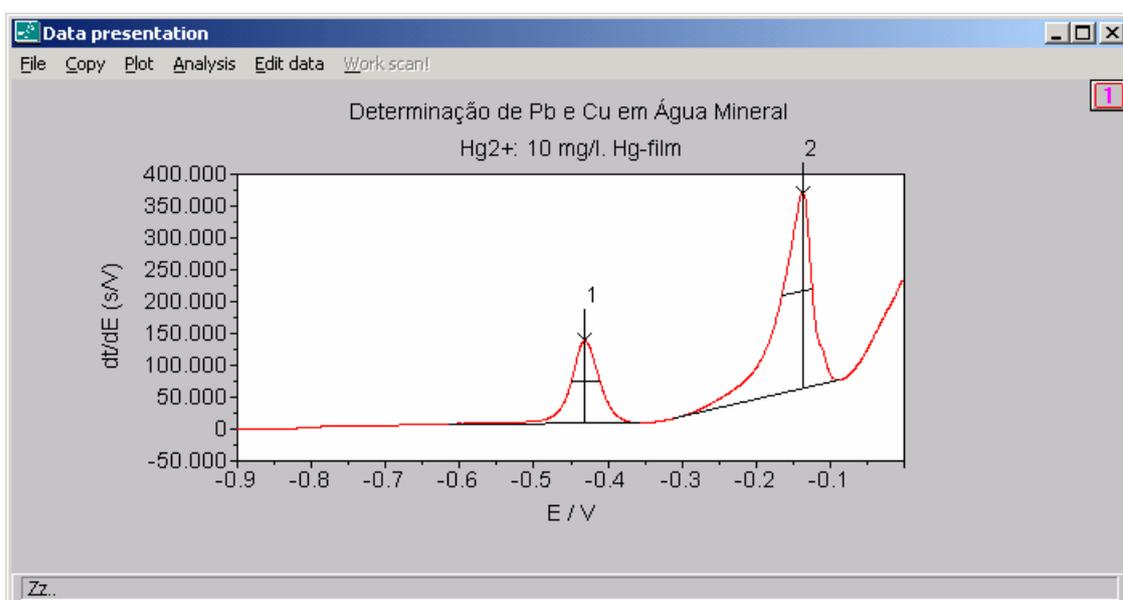
### 3.4 Procedimento de análise com o sistema *PSA autolab*

O procedimento de análise com o sistema *PSA autolab* segue as mesmas etapas descritas na [Seção 3.3](#), contudo o processo de redissolução foi realizado pelo uso de uma outra variante da *PSA*, qual seja: análise por redissolução por corrente constante<sup>[58]</sup> (do inglês: *Constant-Current Potentiometric Stripping Analysis - CCPSA*). Nessa técnica o analito é redissolvido pela aplicação de uma corrente de oxidação constante através do eletrodo de trabalho, enquanto que em *PSA* convencional a redissolução é feita quimicamente pela presença de um agente oxidante, após a remoção do potencial aplicado na etapa de deposição. No software do *μAutolab*, o parâmetro analítico é obtido pelo uso da *dPSA*. Entretanto ao invés de fazer a derivada em função do tempo,  $dE/dt \times t$ , neste *software* a derivada é feita em função do potencial,  $dt/dE \times E$ , gerando uma curva tal como mostrada na [Figura 3.13](#).



**Figura 3.13.** Curva  $dPSA$  ( $dt / dE \times E$ ) de uma amostra de água mineral contendo Pb e Cu.

Quando a derivada é feita em função do tempo,  $dE/dt \times t$ , o parâmetro analítico é determinado medindo-se a distância entre dois máximos consecutivos na derivada da curva  $PSA$ . Porém, ao se fazer a derivada em função do potencial,  $dt/dE \times E$ , como é o caso do *software* GPES do  $\mu Autolab$ , o parâmetro analítico é determinado medindo-se a altura ou a área de cada pico na curva  $dt/dE \times E$ , como mostrado na **Figura 3.14**. Nela a altura ou a área de cada pico é proporcional a concentração do analito, segundo a **Equação 1.9**.



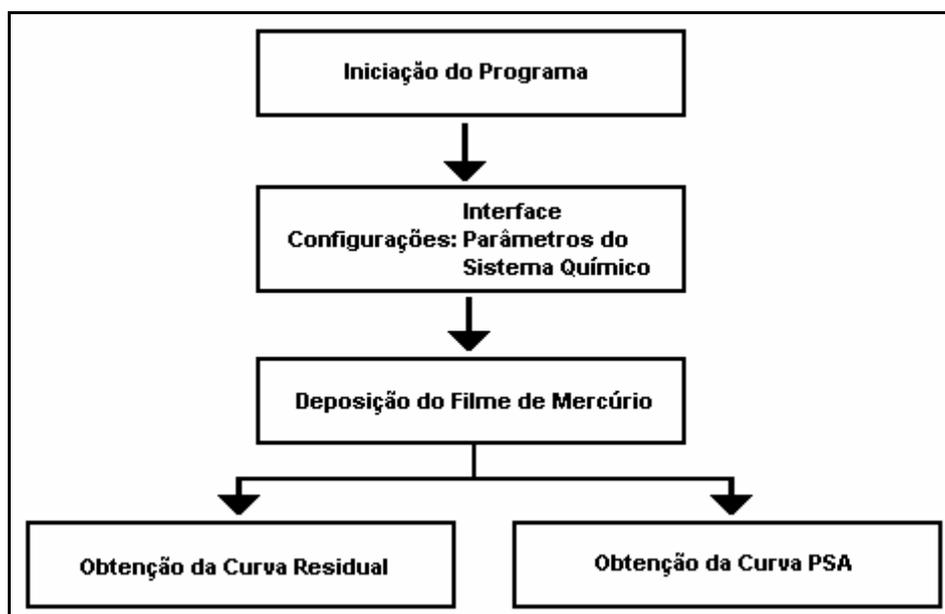
**Figura 3.14.** Determinação dos parâmetros analíticos na curva  $CCPSA$ .

### 3.5 Softwares

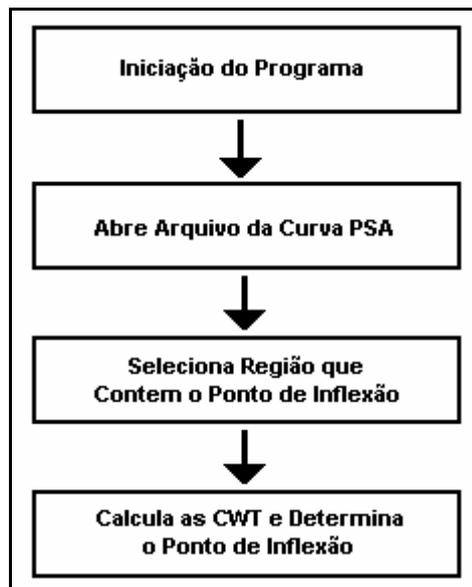
#### 3.5.1 Softwares desenvolvidos para sistema *PSA labmade*

Dois *softwares* foram desenvolvidos para o sistema *PSA labmade*: um para controle e aquisição das curvas *PSA* e um outro para determinação dos parâmetros analíticos das curvas *PSA* usando a estratégia *WT* proposta. Ambos os softwares foram escritos em linguagem *Object-Pascal*, tendo *Delphi* como ferramenta de desenvolvimento. Escolheu-se o *Delphi* para desenvolver estes *softwares*, por ser uma linguagem de programação de fácil assimilação e por possuir instruções que permitiram manipular as interrupções do microcomputador de modo a relacionar os sinais adquiridos na etapa de redissolução com o tempo. Além disso, os programas escritos em *Delphi* são executados em ambiente Windows tornando-os bastante amigáveis aos usuários, uma vez que eles são baseados em janelas. O diagrama de fluxos (do inglês: *Flow chart*) do software para controle e aquisição de curvas *PSA* usando o sistema *PSA labmade* é apresentado na **Figura 3.15** e o utilizado na estratégia *WT* é mostrado na **Figura 3.16**.

Estes diagramas proporcionam uma idéia simplificada das operações que podem ser realizadas pelo analista. Uma descrição mais detalhada destas operações é apresentada nas **Seções 3.5.1.1** e **3.5.1.2**.



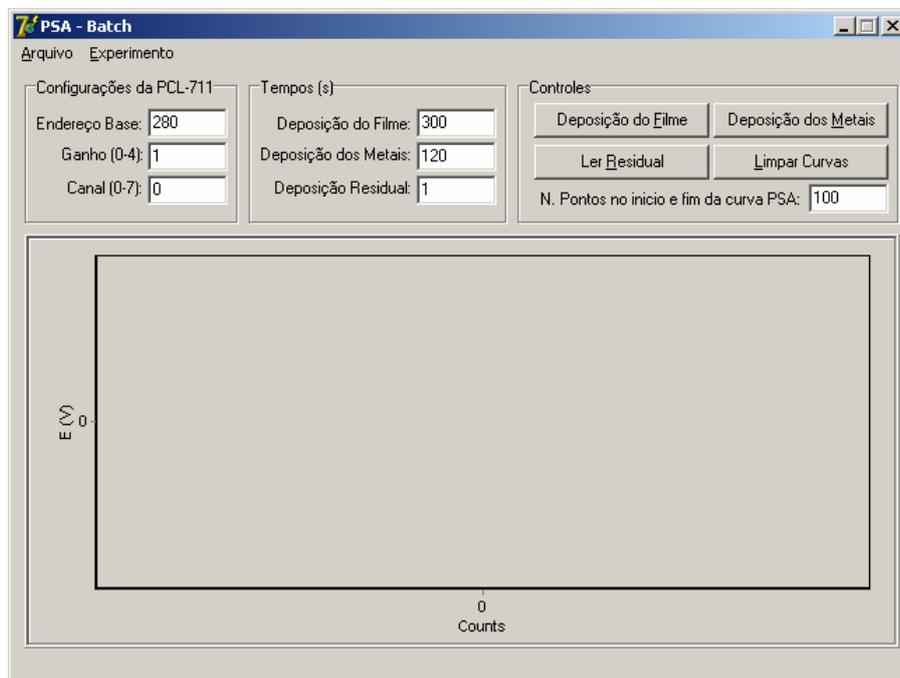
**Figura 3.15.** Diagrama de fluxo do software de controle e aquisição do sistema *PSA labmade*.



**Figura 3.16.** Diagrama de fluxo do software da estratégia *WT* proposta.

### 3.5.1.1 Software de controle e aquisição das curvas *PSA*

Quando o programa é iniciado, uma janela de nome *PSA-Batch* é apresentada conforme mostrado na [Figura 3.17](#).



**Figura 3.17.** Janela principal do software de controle e aquisição das curvas *PSA*.

Na janela *PSA-Batch*, o analista pode configurar os parâmetros da interface de controle PCL-711 (endereço base, ganho e canal) ou os parâmetros do sistema *PSA labmade* tais como: tempo de deposição do filme de mercúrio, dos metais e da obtenção da curva residual.

Vale salientar que os parâmetros do sistema *PSA labmade* definidos através do *software* na aplicação da estratégia *WT* proposta foram cuidadosamente estudados de modo a garantir uma boa reprodutibilidade das curvas *PSA* obtidas e que a informação analítica pudesse ser mensurável para os níveis de concentração encontrados nas amostras analisadas.

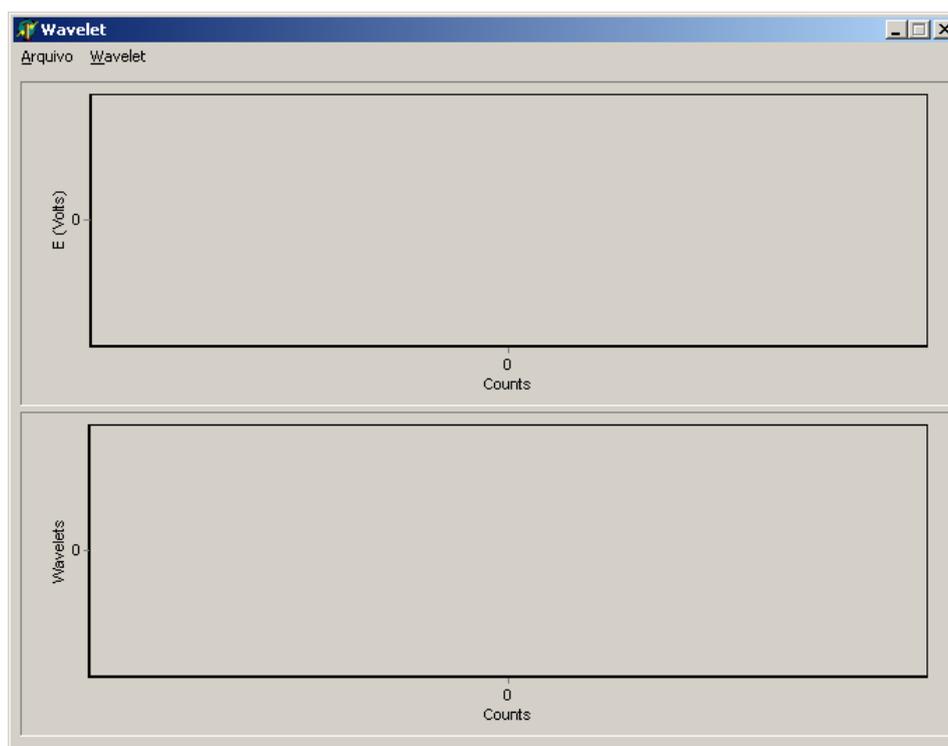
A janela *PSA-Batch* pode também ser usada para abrir um arquivo de uma curva residual ou de uma curva *PSA* adquirida anteriormente. Para isso, basta clicar no menu “Arquivos”.

Cliques nos botões “Deposição do Filme”, “Deposição dos Metais” ou “Ler Residual” da janela *PSA-Batch* são usados para realizar o procedimento analítico do sistema *PSA labmade*, descrito na [Seção 3.3](#).

No [Apêndice A](#) é apresentado o código fonte responsável pelo controle e aquisição das curvas *PSA* usando o sistema *PSA labmade*.

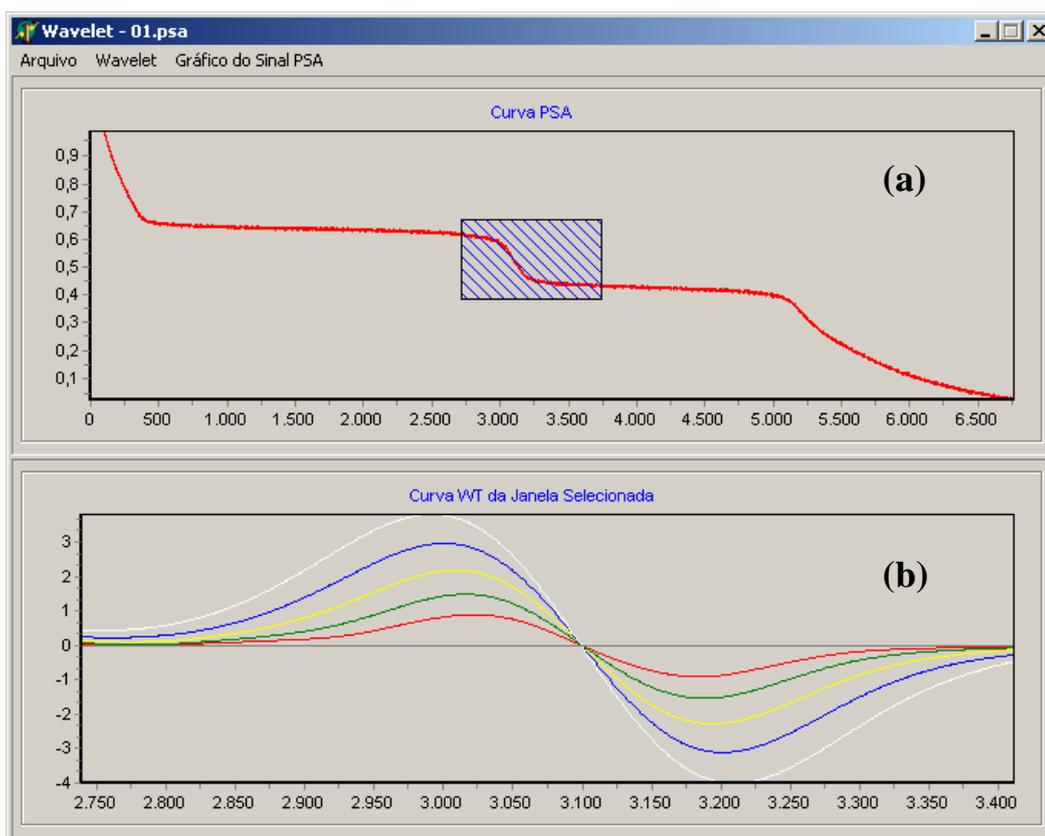
### 3.5.1.2 Software utilizado na estratégia *WT* proposta

Quando o programa é iniciado, uma janela de nome “*Wavelet*” é apresentada ([Figura 3.18](#)).



**Figura 3.18.** Janela principal do software da estratégia *WT* proposta.

Na janela “*Wavelet*”, o analista abre o arquivo da curva *PSA* clicando no menu “Arquivos” e seleciona com o mouse a região onde se encontra o ponto de inflexão, conforme indicado pela **Figura 3.19a**. Selecionada a região onde se encontra o ponto de inflexão, a posição do mesmo é determinada clicando no menu “*Wavelet*”. Feito isso, curvas *WT* são apresentadas (**Figura 3.19b**) e o ponto de inflexão é obtido (**Figura 3.20**) usando uma extrapolação linear dos cruzamentos em zero das curvas *WT*.



**Figura 3.19.** (a) Seleção da região com ponto de inflexão e (b) Curvas *WT* desta região.



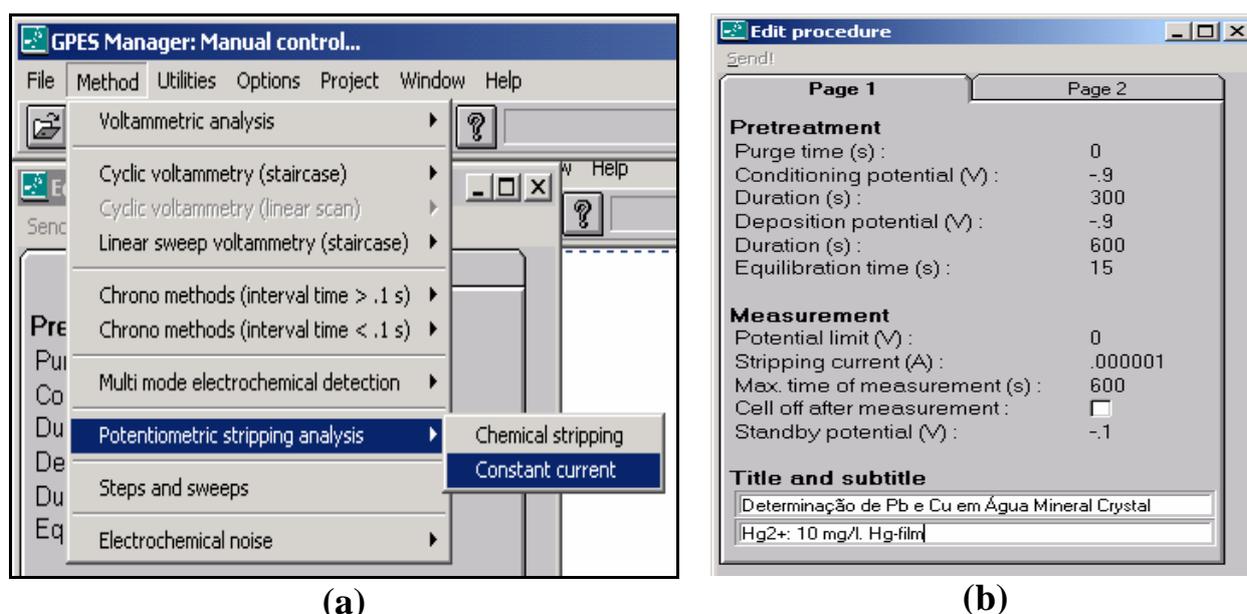
**Figura 3.20.** Ponto de inflexão calculado.

No **Apêndice B** é apresentado o código fonte da estratégia proposta responsável pela obtenção dos parâmetros analíticos utilizados no cálculo da concentração de cada analito.

### 3.5.2 Software GPES do $\mu$ Autolab

O *software* GPES é responsável pelo controle, aquisição e tratamento de dados do potenciostato/galvanostato do  $\mu$ Autolab. Ele é de uso extremamente simples, devido a sua interface ser baseada em janelas.

Como já mencionado na [Seção 3.2.2.1](#), o  $\mu$ Autolab é um instrumento que trabalha com diversos métodos eletroanalíticos, sendo o método escolhido via *software* através do menu “Method”. Neste trabalho o método escolhido para comparar os resultados com os obtidos pela estratégia *WT* proposta foi o método de análise por redissolução potenciométrica com corrente constante (*CCPSA*), como mostrado na [Figura 3.21a](#). Escolhido o método *CCPSA* abre-se uma janela para que o analista possa definir os parâmetros de trabalho desse método, como mostrado na [Figura 3.21b](#).



**Figura 3.21.** (a) Escolha do método *CCPSA* do  $\mu$ Autolab via *software* e (b) definição dos parâmetros desse método.

Nesse trabalho foram definidos os seguintes parâmetros para o método *CCPSA*:

- *potencial de deposição do filme de mercúrio e dos metais analisados* = - 0,9 V;
- *tempo de deposição do filme* = 300 s;
- *tempo de deposição dos metais* = 600 s;
- *potencial limite* = 0,0 V (*potencial que define o final da curva PSA*);

- *potencial de standby = - 0,1 V (potencial de repouso, ou seja, o potencial aplicado quando nenhuma medida está sendo realizada);*
- *corrente de stripping = 0,000001 A (corrente aplicada para promover a redissolução dos metais);*
- *tempo de equilíbrio = 15 s (tempo usado para que a solução entre em repouso ao parar a agitação);*
- *tempo máximo de medida = 600 s (tempo usado pelo software GPES para parar a medida em execução quando o instrumento  $\mu$ Autolab ou o sistema químico não estiver respondendo adequadamente. Este recurso também é usado pelo software desenvolvido para a estratégia proposta).*

Os parâmetros acima foram cuidadosamente estudados de modo a garantir que a informação analítica pudesse ser mensurável para os níveis de concentração encontrados nas amostras analisadas e que uma boa reprodutibilidade das curvas *CCPSA* fosse sempre obtida.

# CAPÍTULO 4

*“O primeiro dever da inteligência é  
desconfiar dela mesma.”*

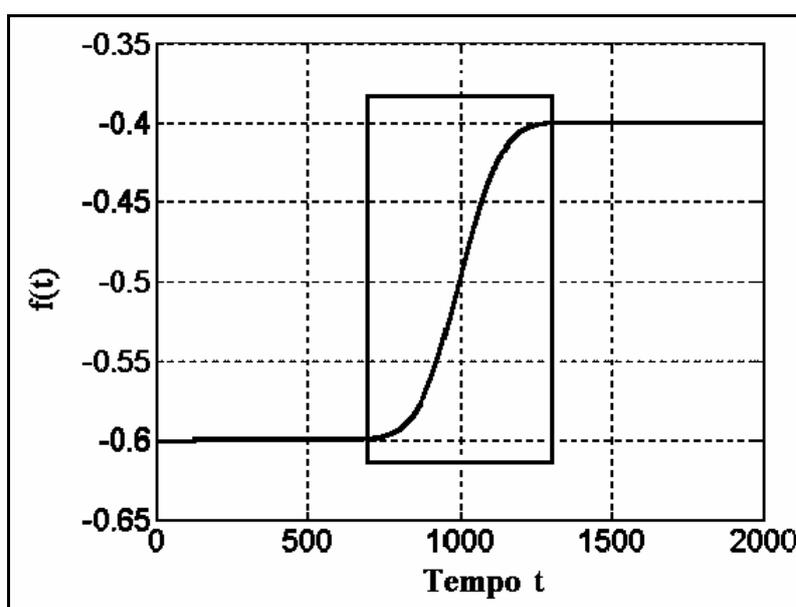
*Albert Einstein.*

## Resultados e Discussão

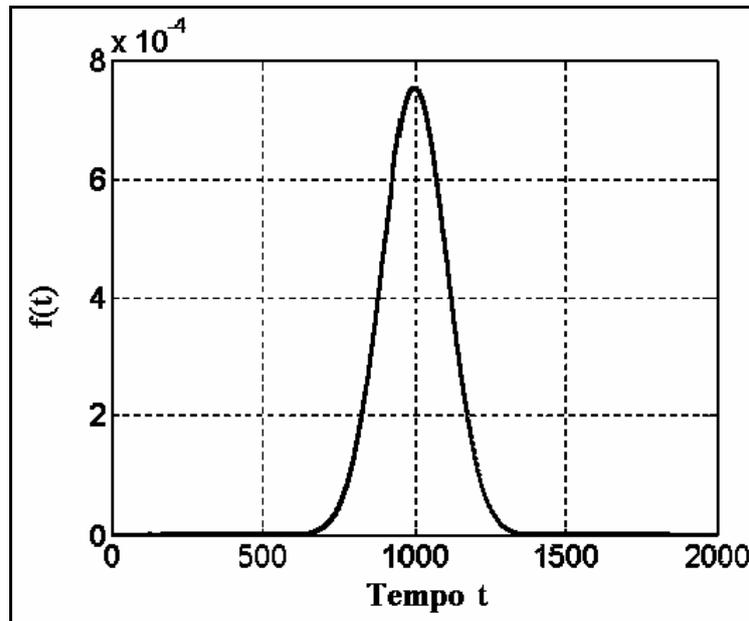
A estratégia *WT* proposta nesse trabalho foi aplicada a curvas simuladas e à análise de amostras sintéticas e reais para demonstrar sua validade no que diz respeito à determinação de pontos de inflexão. Essas aplicações serão discutidas em mais detalhes a seguir.

### 4.1 Aplicação da ferramenta proposta a curvas simuladas

Inicialmente fez-se uma simulação usando uma curva sigmoidal sem ruído, mostrada na **Figura 4.1**. Esta curva modelo tem um ponto de inflexão em  $t = 1000$ , dentro da região selecionada (retângulo) pelo analista ( $t = 700$  a  $1300$ , que tem  $d = 600$ ,  $a_{min} = 37,5$  e  $a_{max} = 75$ ). Devido à ausência de ruído, o ponto de inflexão pode ser determinado com exatidão usando simplesmente a primeira derivada desta curva conforme ilustrado na **Figura 4.2**.

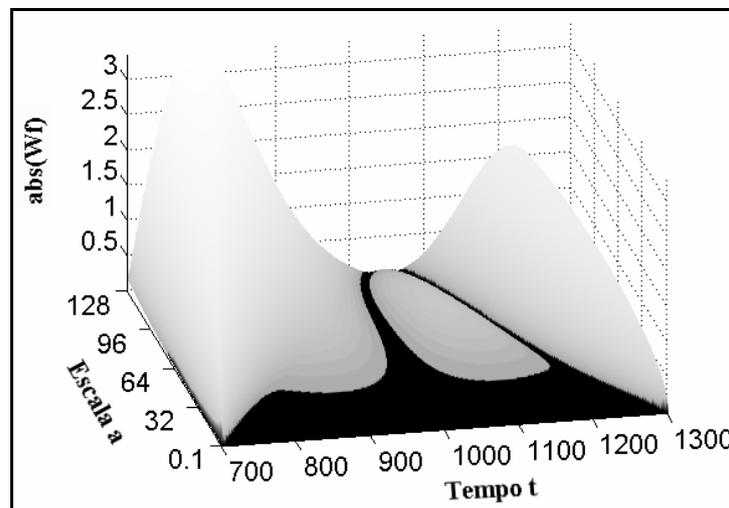


**Figura 4.1.** Sinal sigmoidal simulado com um ponto de inflexão em  $t = 1000$ . O retângulo indica a região selecionada pelo analista, onde pode estar localizado um ponto de inflexão.



**Figura 4.2.** Primeira derivada da curva sigmoidal modelo (**Figura 4.1**).

A *WT* na região selecionada (no retângulo) usando a *wavele-mãe* chapéu mexicano (**Figura 2.1**) do sinal senoidal modelo é representada, em valor absoluto, na **Figura 4.3**.



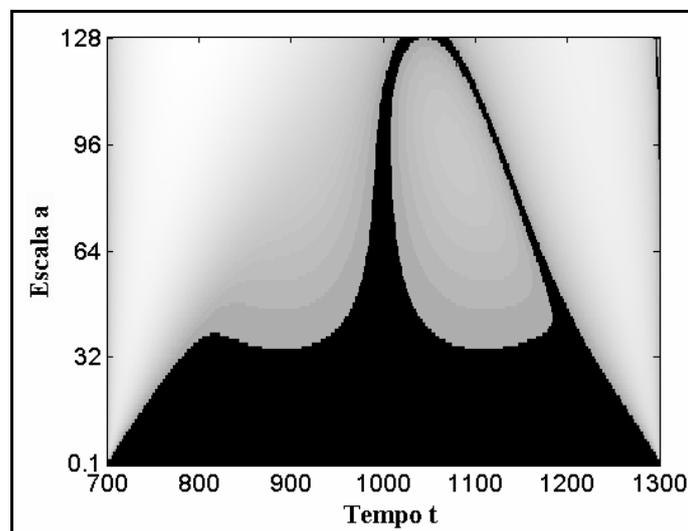
**Figura 4.3.** A *WT*, em valor absoluto, na região selecionada do sinal sigmoidal modelo (retângulo da **Figura 4.1**) usando a *wavelet*-mãe chapéu mexicano.

Como a *wavelet*-mãe chapéu mexicano,  $\psi(t)$ , é simétrica em torno de  $t = 0$  (**Figura 2.1**), a transformada *wavelet*,  $Wf(a,b)$ , para um determinado valor do parâmetro de translação  $b$  reflete as características do sinal  $f(t)$  em torno do tempo  $t = b$ . Assim, para tornar a discussão mais clara nesse contexto, o eixo

correspondente ao parâmetro de translação no gráfico  $Wf$  foi nomeado tempo  $t$ . Tem-se, portanto, um gráfico tridimensional de  $Wf(a,t)$ .

Os picos à esquerda e à direita do ponto de inflexão na **Figura 4.3** são devido ao efeito de borda. Com efeito, ao se calcular a WT, considera-se que o sinal vale zero fora da seção selecionada. Uma alternativa a esse procedimento seria manter os valores que o sinal apresenta fora da seção. Contudo, com isso a análise poderia ser influenciada por um segundo ponto de inflexão próximo. Outro procedimento freqüentemente usado para tratar problemas desse tipo, a reflexão do sinal nas bordas, também não é plenamente satisfatória, pois o comportamento da WT seria influenciado pelo ponto de inflexão desejado e também pelo reflexo do mesmo.

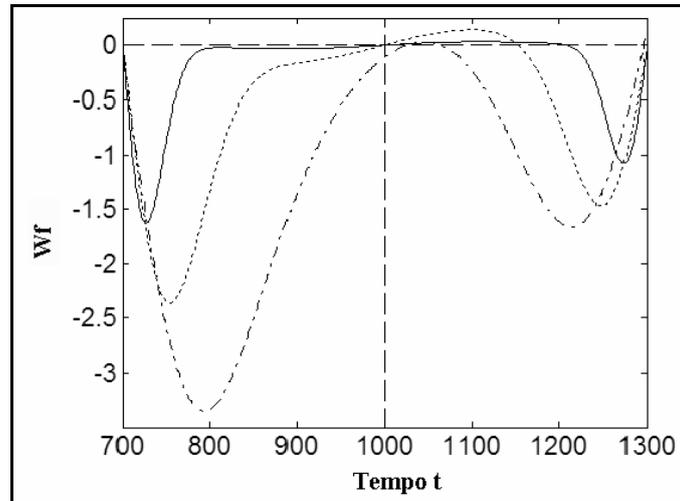
Vale ressaltar que o pico à esquerda na **Figura 4.3** é mais largo porque nesta borda a descontinuidade do sinal com respeito ao zero (0,6) é maior do que na borda direita (0,4), como pode ser visto na **Figura 4.1**. Para uma melhor visualização, uma vista superior do gráfico tridimensional da **Figura 4.3** é apresentada na **Figura 4.4**.



**Figura 4.4.** Vista superior do gráfico tridimensional da **Figura 4.3**.

Como pode ser visto, no meio da **Figura 4.4** aparece um vale, o qual é formado por cruzamentos de zero na WT e indica a presença de um ponto de inflexão. Uma melhor caracterização do ponto de inflexão pode ser obtida traçando

gráficos de  $Wf(a,t)$  em função do tempo  $t$  para três valores fixos de escala  $a$ : 37.5 ( $a_{min}$ ), 75 ( $a_{max}$ ) e  $a = 128$  ( $a > a_{max}$ ), como apresentado na **Figura 4.5**.

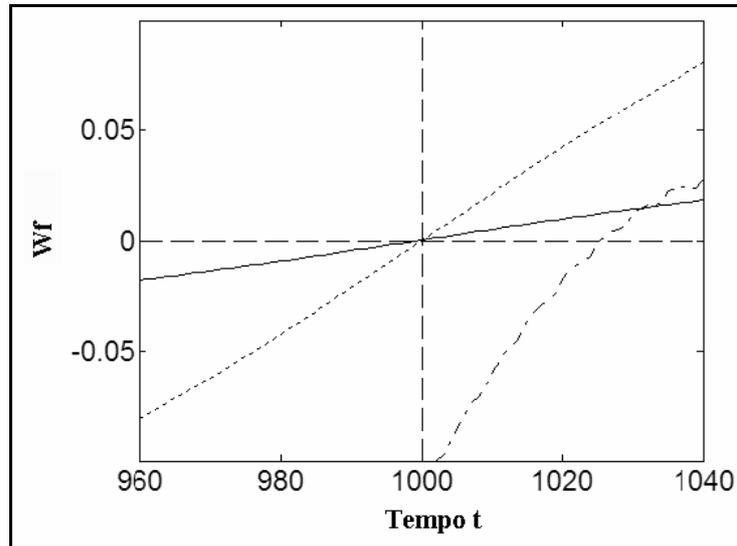


**Figura 4.5.** A WT na região selecionada do sinal sigmoidal modelo (retângulo da **Figura 4.1**) usando a *wavelet*-mãe chapéu mexicano nas escalas  $a_{min} = 37,5$  (linha sólida),  $a_{max} = 75$  (linha pontilhada) e  $a = 128 > a_{max}$  (linha tracejada-pontilhada).

A **Figura 4.5** mostra que para cada escala existem cruzamentos de zero com comportamento ascendente e descendente. O cruzamento de zero associado com o ponto de inflexão deve ter uma inclinação positiva, porque está associado à segunda derivada da sigmóide com uma troca de sinal ( $k = -1$  na **Equação 2.11**). Com efeito, a segunda derivada da sigmóide, que corresponde à derivada da **Figura 4.2**, é positiva antes do ponto de inflexão e negativa depois do mesmo, ou seja, exibe inclinação negativa. Com a troca de sinal ( $k = -1$ ), tem-se uma inclinação positiva. Sendo assim, pode-se concluir que o cruzamento de zero com comportamento descendente é causado, de fato, pelo efeito de borda e somente o cruzamento de zero em torno de  $t = 1000$  deve ser considerado.

Como pode ser visto na **Figura 4.6**, o cruzamento de zero ocorre exatamente em  $t = 1000$  para as escalas  $a_{min}$  e  $a_{max}$ , o que está de acordo com a discussão apresenta no **Capítulo 2**. Por outro lado, para a escala  $a = 128$  ( $a > a_{max}$ ) ocorre um deslocamento do cruzamento de zero para a direita. Isso ocorre porque a *wavelet* fica tão larga que sua cauda ultrapassa a borda da lateral direita do sinal, causando o surgimento de um outro vale. Tal vale indicaria incorretamente a

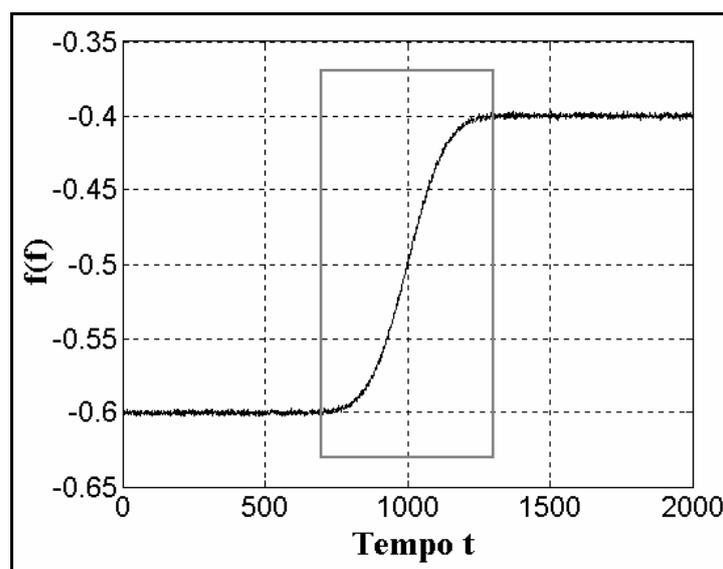
presença de outro ponto de inflexão. Esta é a razão pela qual escalas maiores que  $a_{max}$  não devem ser incluídas na análise.



**Figura 4.6.** Visualização expandida (*zoom*) da **Figura 4.5** em torno dos pontos de cruzamento de zero próximos a  $t = 1000$ .  $a_{min} = 37,5$  (linha sólida),  $a_{max} = 75$  (linha pontilhada) e  $a = 128 > a_{max}$  (linha tracejada-pontilhada).

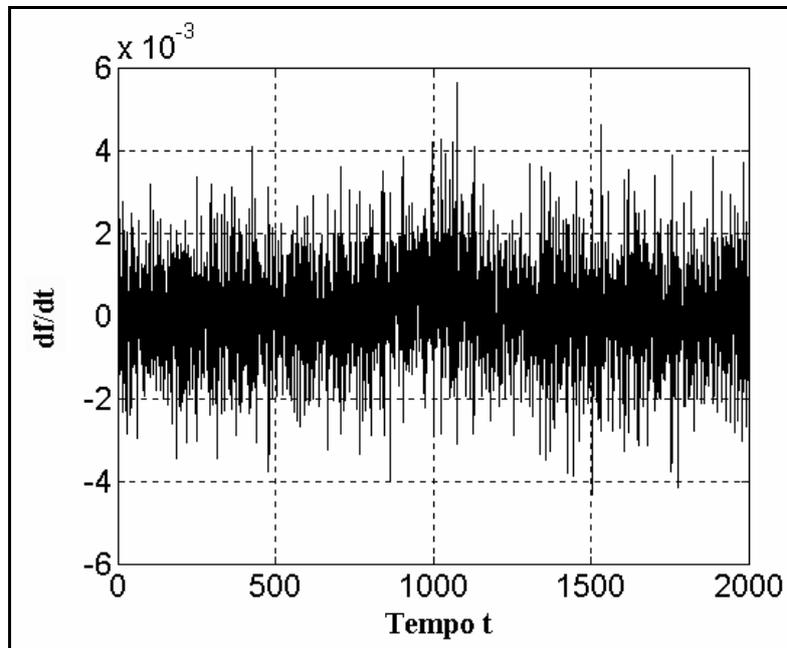
#### 4.1.1 Determinação de ponto de inflexão na presença de ruído

Para ilustrar a robustez da estratégia *WT* proposta nesse trabalho, foi gerada uma nova curva sigmoidal com introdução de ruído, **Figura 4.7**. Isso foi feito adicionando ao sinal apresentado na **Figura 4.1** um ruído Gaussiano branco de média zero e desvio padrão de 0,001.



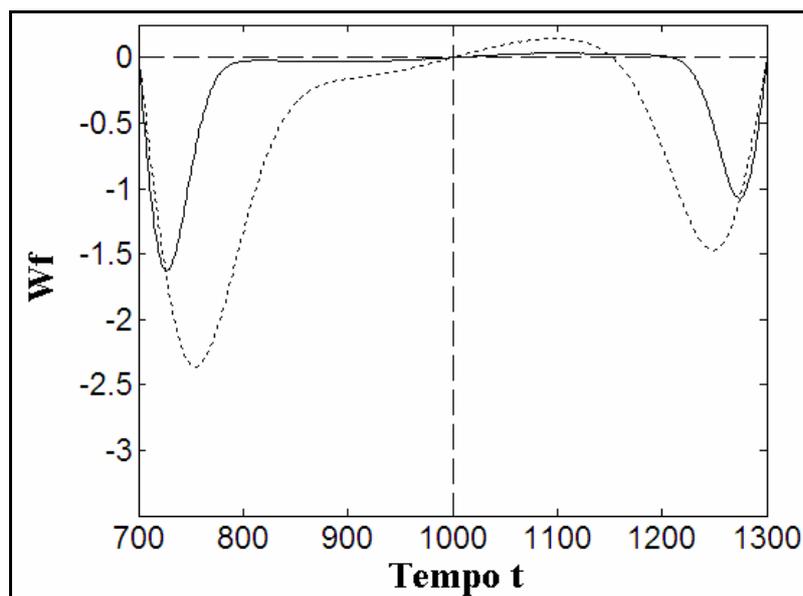
**Figura 4.7.** Sinal sigmoidal simulado com um ponto de inflexão em  $t = 1000$  e com a adição de ruído Gaussiano branco de média zero e desvio padrão de 0,001. O retângulo indica a região selecionada pelo analista, onde pode estar localizado um ponto de inflexão.

Como pode ser observada na **Figura 4.8**, a introdução do ruído Gaussiano branco faz com que não seja mais possível identificar o ponto de inflexão usando a primeira derivada da curva sigmoidal modelo com ruído.

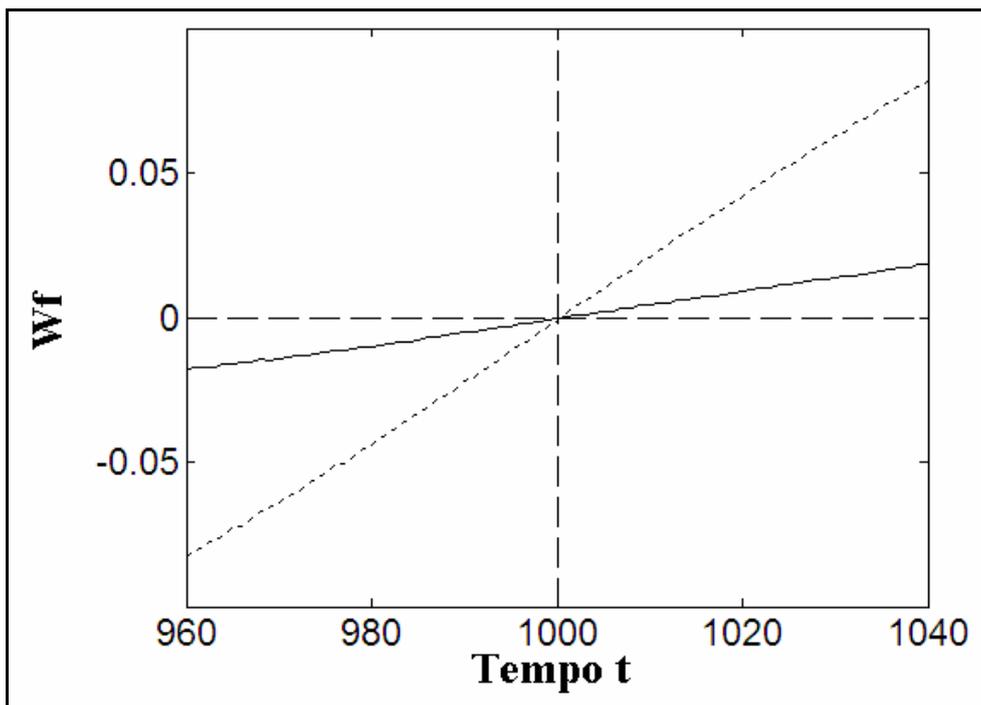


**Figura 4.8.** Primeira derivada da curva sigmoidal com ruído (**Figura 4.7**).

A *WT* da curva sigmoidal com ruído para as escalas  $a_{min} = 37,5$  e  $a_{max} = 75$  é representada na **Figura 4.9** e uma visualização expandida da região central que cruza o zero é apresentada na **Figura 4.10**.



**Figura 4.9.** A *WT* na região selecionada do sinal sigmoidal com ruído (retângulo da **Figura 4.7**) usando a *wavelet*-mãe chapéu mexicano nas escalas  $a_{min} = 37.5$  (linha sólida) e  $a_{max} = 75$  (linha pontilhada).

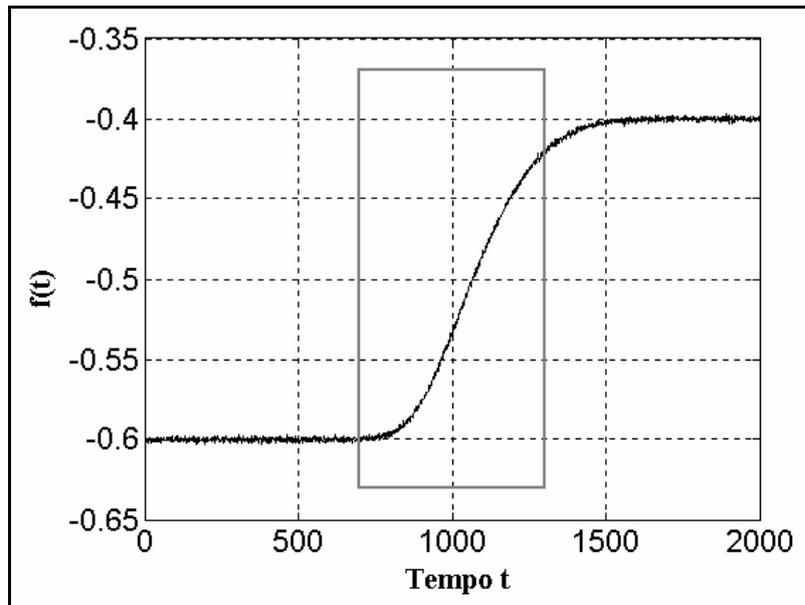


**Figura 4.10.** Visualização expandida (*zoom*) da **Figura 4.9** em torno dos pontos de cruzamento de zero da *WT*.  $a_{min} = 37,5$  (linha sólida) e  $a_{max} = 75$  (linha pontilhada).

Como pode ser observado na **Figura 4.10**, o cruzamento de zero se dá exatamente em  $t = 1000$ , da mesma forma como ocorreu na aplicação da estratégia *WT* proposta à curva sigmoideal modelo sem ruído (**Figura 4.6**). Isso mostra que o uso da estratégia *WT* proposta permite a obtenção exata de pontos de inflexão em curvas com e sem ruído, o que não foi possível usando o procedimento da primeira derivada (**Figura 4.8**).

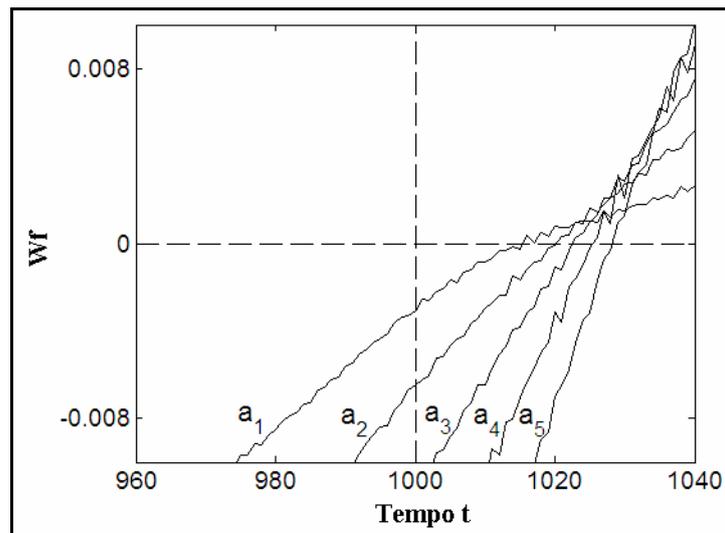
#### 4.1.2 Efeito de assimetria na determinação do ponto de inflexão

Uma curva sigmoideal assimétrica modelo (**Figura 4.11**), que também tem um ponto de inflexão em  $t = 1000$ , é agora usada para ilustrar o efeito da ocorrência de assimetria (isto é, as inclinações variam diferentemente antes e após o ponto de inflexão) quando a estratégia *WT* proposta é usada. Um ruído Gaussiano branco com média zero e desvio padrão de 0,001 foi também adicionado ao sinal, como no caso da seção anterior.



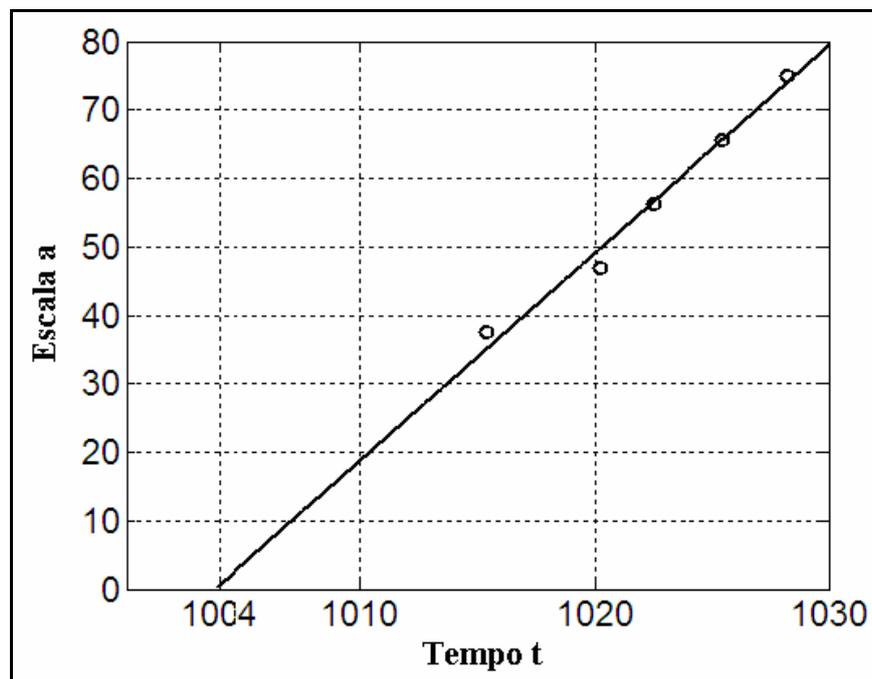
**Figura 4.11.** Sinal sigmoidal assimétrico simulado com um ponto de inflexão em  $t = 1000$  e com a adição de ruído Gaussiano branco de média zero e desvio padrão de 0,001. O retângulo indica a região selecionada pelo analista, onde pode estar localizado um ponto de inflexão.

A **Figura 4.12** mostra as curvas  $WT$  na região selecionada do sinal sigmoidal assimétrico modelo com ruído (retângulo da **Figura 4.11**) usando a *wavelet*-mãe chapéu mexicano nas escalas  $a_1 = 37,5$ ;  $a_2 = 46,875$ ;  $a_3 = 56,25$ ;  $a_4 = 65,625$  e  $a_5 = 75$  e seus cruzamentos de zero. Estas escalas foram definidas conforme discutido no **Capítulo 2** ( $a_1 = a_{min}$ ,  $a_2 = 5a_{max}/8a_{max}$ ,  $a_3 = 6a_{max}/8$ ,  $a_4 = 7a_{max}/8$  e  $a_5 = a_{max}$ ).



**Figura 4.12.** A  $WT$  na região selecionada do sinal sigmoidal assimétrico com ruído (retângulo da **Figura 4.11**) usando a *wavelet*-mãe chapéu mexicano nas escalas  $a_1 = 37,5$ ;  $a_2 = 46,875$ ;  $a_3 = 56,25$ ;  $a_4 = 65,625$  e  $a_5 = 75$ .

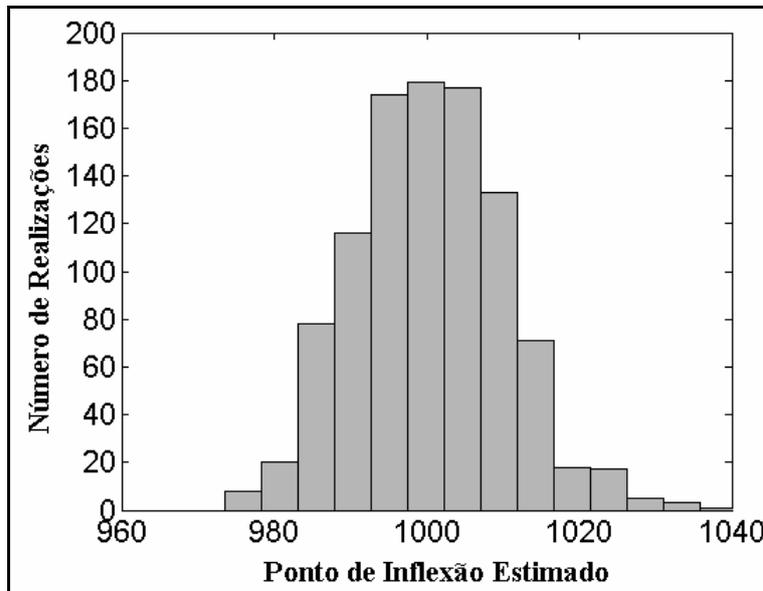
Como pode ser observado na **Figura 4.12**, ao contrário do exemplo anterior, a posição do ponto de inflexão não pode ser determinada pelo cruzamento de zero da  $WT$ , pois este cruzamento conduziria a um valor do ponto de inflexão bem diferente do valor esperado ( $t$  entre aproximadamente 1017 a 1028). Contudo, as informações combinadas das diferentes escalas podem ser usadas no procedimento de extrapolação linear proposto neste trabalho (**Capítulo 2**) para obter com maior exatidão a posição do ponto de inflexão conforme ilustrado na **Figura 4.13**.



**Figura 4.13.** Extrapolação dos pontos (instantes de tempo) onde se dá o cruzamento de zero da  $WT$  nas cinco escalas consideradas ( $a_1 = 37,5$ ;  $a_2 = 46,875$ ;  $a_3 = 56,25$ ;  $a_4 = 65,625$  e  $a_5 = 75$ ).

Como pode ser observado na **Figura 4.13**, o procedimento de extrapolação proposto neste trabalho conduziu a um valor de  $t = 1004$  que é bem próximo do valor do ponto de inflexão esperado, ou seja,  $t = 1000$ .

A fim de avaliar a sensibilidade com respeito ao ruído do valor do ponto de inflexão estimado pela estratégia proposta, empregou-se um procedimento de Monte Carlo<sup>[59]</sup>. Para isso, a determinação foi repetida 1000 vezes para a curva sigmoideal assimétrica deste exemplo (**Figura 4.11**), usando um ruído diferente a cada vez. O resultado é apresentado na **Figura 4.14** na forma de histograma.



**Figura 4.14.** Histograma resultante do estudo de Monte Carlo (1000 realizações).

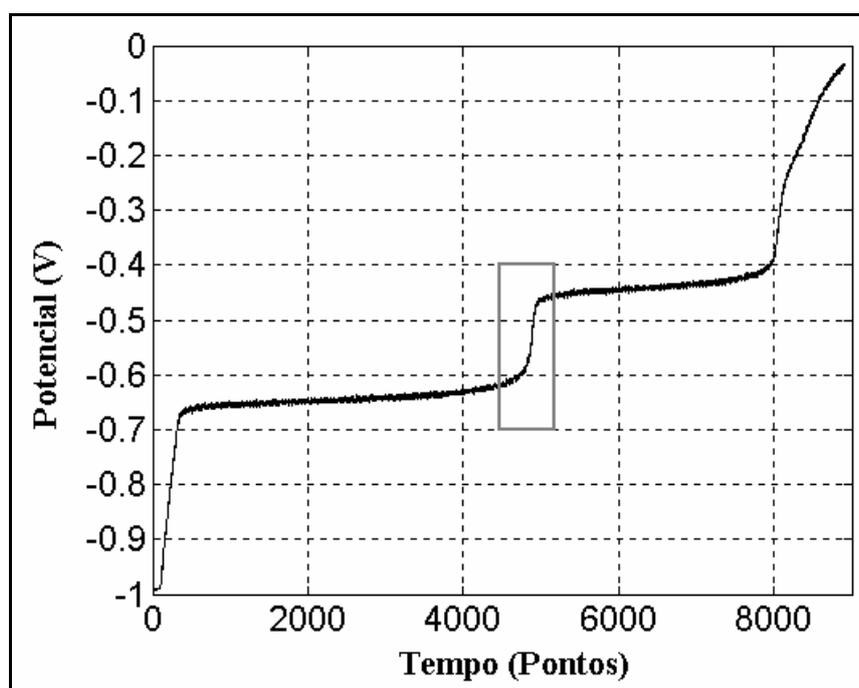
Como pode ser observado na **Figura 4.14** as estimativas da posição do ponto de inflexão estão localizadas em torno do valor esperado ( $t = 1000$ ). De fato, o resultado médio das 1000 simulações foi exatamente  $t = 1000$ , com um desvio padrão de 10. Isso mostra que o valor estimado pela estratégia proposta não é tendencioso (do inglês: *biased*).

Finalmente, é interessante colocar algumas observações considerando a largura de suporte efetiva da *wavelet*-mãe. A **Figura 4.12** mostra que para escalas menores a inclinação da *WT* em torno do cruzamento de zero decresce e a posição do cruzamento em zero se torna menos confiável, como mencionado no **Capítulo 2**. No procedimento proposto, a menor escala para as análises é determinada quando  $a_{min} = d/(4S)$ , onde  $S$  é a largura de suporte efetiva adotada para a *wavelet*-mãe. Nos exemplos apresentados acima o valor de  $S$  foi tomado como sendo igual a 4 e, assim,  $a_{min} = d/16$ . Se um maior valor de  $S$  fosse adotado, a análise passaria a ser feita em escalas menores e o efeito de ruído poderia ser mais pronunciado. Por exemplo, usando um valor de  $S = 6$  (ao invés de 4) e repetindo a simulação de Monte Carlo acima, o resultado médio das 1000 simulações é  $t = 999$  com um desvio padrão de 20 (ao invés de 10). Por outro lado, se um valor menor de  $S$  fosse adotado, o risco de interferências devido ao efeito de borda aumentaria porque uma parte substancial da cauda da *wavelet* sairia fora da seção do sinal

delimitada para a análise. O valor  $S = 4$  para a *wavelet* chapéu mexicano foi adotado como sendo uma escolha razoável para conduzir a bons resultados nas aplicações *PSA* consideradas neste trabalho.

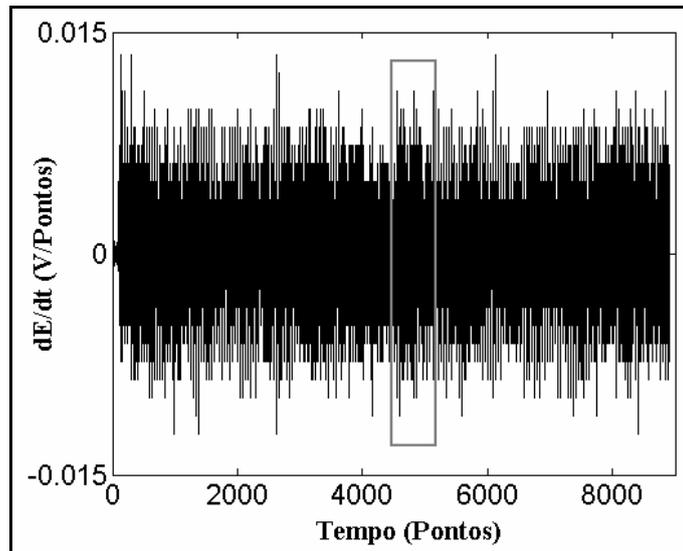
#### 4.2 Determinação de ponto de inflexão em curvas *PSA* usando a estratégia *WT* proposta

Uma curva de potencial versus tempo de uma amostra sintética contendo iguais concentrações de  $\text{Pb(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$  é apresentada na **Figura 4.15**.



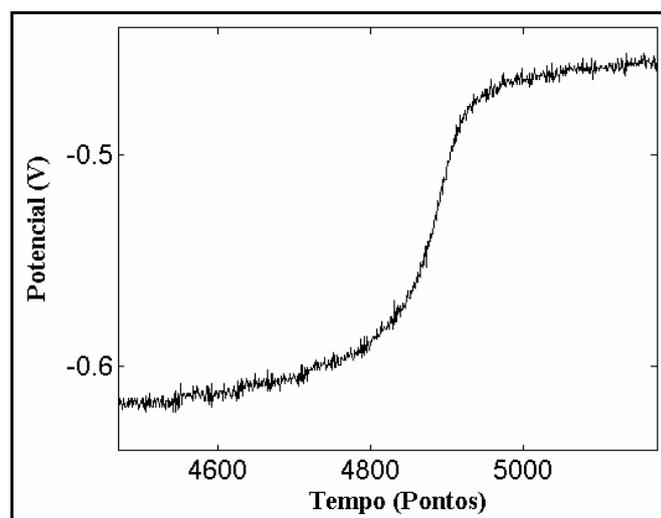
**Figura 4.15.** Curva *PSA* experimental de uma amostra contendo iguais concentrações de  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  de  $\text{Pb(II)}$  e  $\text{Cd(II)}$ . O retângulo indica a região selecionada pelo analista, onde pode estar localizado um ponto de inflexão.

Em curvas *PSA*, os parâmetros analíticos (tempo de redissolução),  $\tau$ , são determinados medindo-se à distância entre dois pontos de inflexão consecutivos. Estes tempos de redissolução são proporcionais à concentração do analito<sup>[38]</sup>, conforme discutido no **Capítulo 1**. Entretanto, estes pontos de inflexão podem não aparecer na derivada da curva *PSA*, como mostrado na **Figura 4.16**, impedindo, assim, uma medida precisa de  $\tau$  de cada analito. O retângulo cinza nas **Figuras 4.15 e 4.16** indica a região que será usada para ilustração do procedimento proposto para localização do ponto de inflexão.



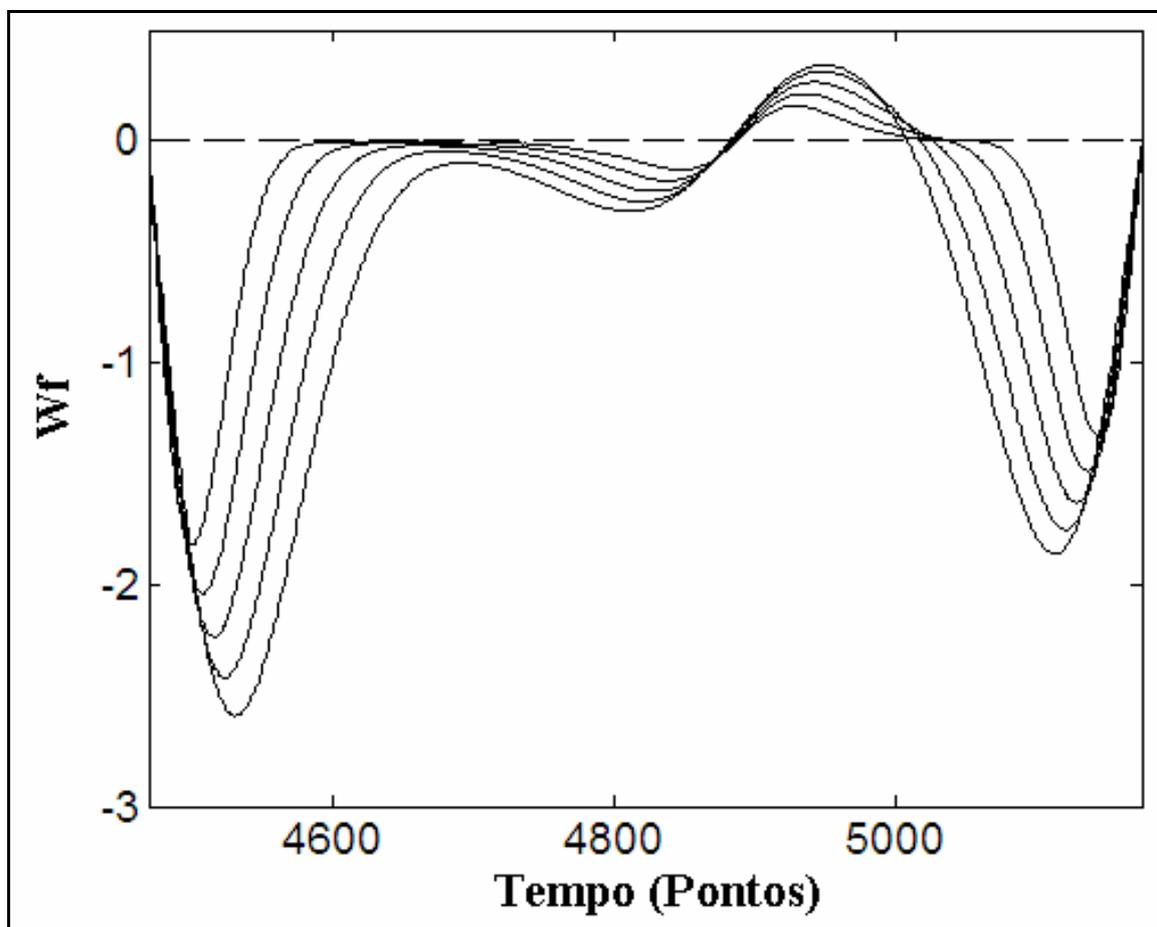
**Figura 4.16.** Primeira derivada da curva *PSA* da [Figura 4.15](#). O retângulo indica a região selecionada pelo analista, onde pode estar localizado um ponto de inflexão.

Técnicas de filtragem podem ser empregadas para minimizar o ruído, mas, em geral, elas causam deslocamento da posição dos pontos de inflexão, como discutido no [Capítulo 1](#), produzindo valores de  $\tau$  inexatos. Para superar este problema, a estratégia *WT* proposta foi aplicada às curvas *PSA*. A [Figura 4.17](#) apresenta uma visualização expandida da região selecionada pelo analista na curva *PSA* da [Figura 4.15](#), onde pode estar localizado um ponto de inflexão. Neste caso, a largura da janela é  $d = 5174 - 4469 = 705$ . Deste modo, as escalas máxima e mínima a ser empregada são  $a_{max} = d/8 = 88$  e  $a_{min} = a_{max}/2 = 44$ .



**Figura 4.17.** Visualização expandida (*zoom*) da região selecionada pelo analista na curva *PSA* ([Figura 4.15](#)), onde pode estar localizado um ponto de inflexão.

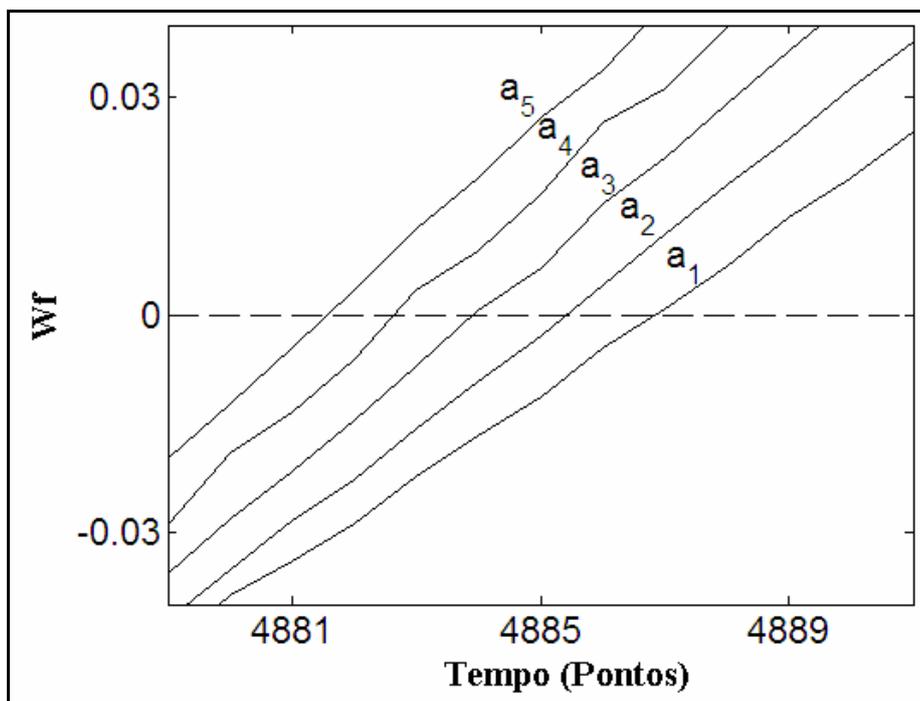
A **Figura 4.18** apresenta o resultado da *WT* usando a *wavelet-mãe* chapéu mexicano nas cinco escalas ( $a_{max} = 88$ ,  $7a_{max}/8 = 77$ ,  $6a_{max}/8 = 66$ ,  $5a_{max}/8 = 55$  e  $a_{min} = 44$ ) empregadas na análise da curva da **Figura 4.17**.



**Figura 4.18.** A *WT* da curva da **Figura 4.17** usando a *wavelet-mãe* chapéu mexicano nas cinco escalas ( $a_{max} = 88$ ,  $7a_{max}/8 = 77$ ,  $6a_{max}/8 = 66$ ,  $5a_{max}/8 = 55$  e  $a_{min} = 44$ ) empregadas.

Como pode ser visto na **Figura 4.18**, existem cruzamentos de zero com inclinação positiva entre os pontos 4800-5000 (tempo), os quais estão associados ao ponto de inflexão de interesse para *PSA*.

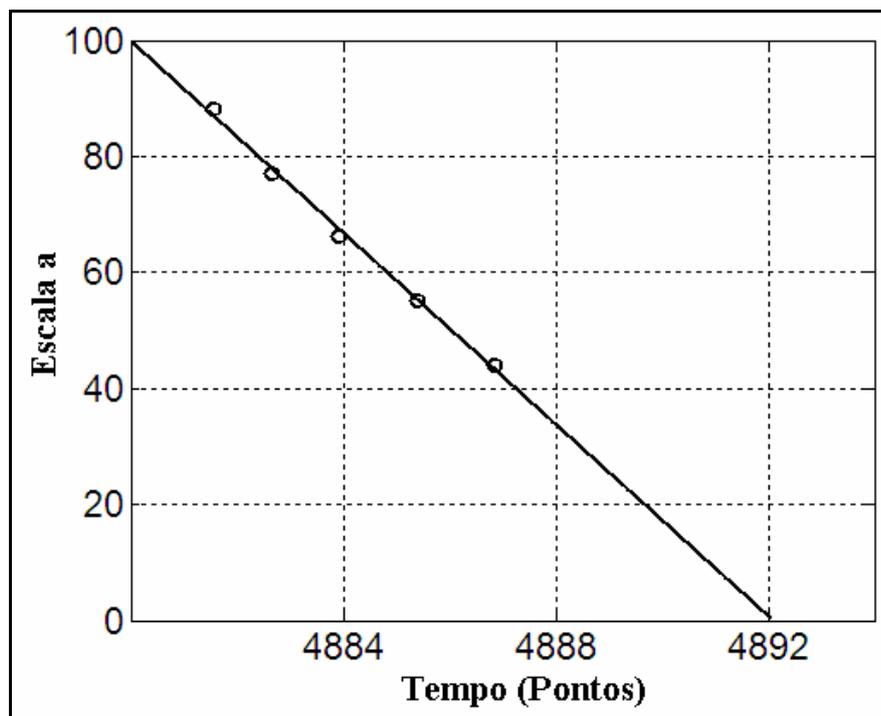
A **Figura 4.19** apresenta uma visualização expandida dos cruzamentos de zero das curvas *WT* nas cinco escalas ( $a_1 = a_{min} = 44$ ,  $a_2 = 5a_{max}/8 = 55$ ,  $a_3 = 6a_{max}/8 = 66$ ,  $a_4 = 7a_{max}/8 = 77$ ,  $a_5 = a_{max} = 88$ ) da **Figura 4.18**. Como já discutido, limita-se a análise aos cruzamentos observados na região entre  $t = 4800$  e 5000.



**Figura 4.19.** Visualização expandida dos cruzamentos de zero das curvas  $WT$  nas cinco escalas ( $a_1 = a_{min} = 44$ ,  $a_2 = 5a_{max}/8 = 55$ ,  $a_3 = 6a_{max}/8 = 66$ ,  $a_4 = 7a_{max}/8 = 77$ ,  $a_5 = a_{max} = 88$ ) da **Figura 4.18**. Limita-se a análise aos cruzamentos com inclinação positiva, que sinalizam a presença de um ponto de inflexão na região entre  $t = 4800$  a  $4900$ .

Para obter com maior exatidão o valor do ponto de inflexão da região selecionada na curva  $PSA$  (**Figura 4.15**) utilizou-se o procedimento de extrapolação linear proposto neste trabalho e ilustrado na **Figura 4.20**.

Como pode ser observado na **Figura 4.20**, a extrapolação levou a um ponto de inflexão cujo  $t$  foi estimado como sendo igual a 4892. É importante observar que nesse caso a linha de extrapolação tem um declive negativo, ao contrário da linha obtida (**Figura 4.13**) no exemplo simulado do sinal sigmoidal assimétrico com ruído. Isto ocorre porque as curvas das **Figuras 4.17** e **4.11** apresentam assimetria diferente em torno do ponto de inflexão. A curva  $PSA$  tem uma concavidade mais acentuada à direita, enquanto a curva simulada apresenta um comportamento oposto.



**Figura 4.20.** Extrapolação dos pontos (instantes de tempo) onde se dá o cruzamento de zero da WT nas cinco escalas consideradas ( $a_1 = 44$ ,  $a_2 = 55$ ,  $a_3 = 66$ ,  $a_4 = 77$ ,  $a_5 = 88$ ) na **Figura 4.19**.

### 4.3 Análise de amostras sintéticas e reais

As medidas das amostras sintéticas e reais (águas minerais) foram realizadas utilizando-se um instrumento com uma eletrônica bastante simples e barata (potenciostato/galvanostato *labmade*) para demonstrar que a estratégia proposta é capaz de conduzir a resultados satisfatórios sem a necessidade de instrumentação bem elaborada e cara. Para efeito de comparação de resultados as amostras reais (águas minerais) foram analisadas também em um instrumento comercial (potenciostato/galvanostato *μAutolab*).

#### 4.3.1 Análise de amostras sintéticas

Duas amostras sintéticas A e B contendo Pb(II) e Cd(II) em iguais concentrações (25 e 50  $\mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente) foram analisadas usando o sistema *PSA labmade*. Os parâmetros analíticos utilizados no cálculo das concentrações dessas amostras foram determinados usando a estratégia *WT* proposta e a derivada das curvas *PSA* (*dPSA*). Como as curvas *PSA* são sempre acompanhadas de ruídos, a *dPSA* foi efetuada após a utilização das técnicas de suavização: média móvel,

Savitsky-Golay e transformada de Fourier<sup>[7,8]</sup>. Dentre essas técnicas de suavização, o melhor resultado foi obtido usando a transformada de *Fourier Janelada (WFT)* com uma janela de 50 pontos. A suavização pela *WFT* foi realizada removendo as componentes com freqüências maiores do que  $1/(50\Delta t)$ , onde  $\Delta t$  é o tempo de amostragem (5000 pontos  $s^{-1}$ ). A função de apodização no domínio da freqüência foi uma parábola com um máximo de 1 na freqüência zero e caindo a zero na freqüência de corte definida acima. Os resultados obtidos nas análises das amostras sintéticas A e B com a estratégia proposta (*WT-PSA*) e com a *dPSA* após suavização por *WFT (WFT-dPSA)* são apresentados na **Tabela 4.1**.

**Tabela 4.1.** Concentrações dos analitos obtidas nas análises das amostras sintéticas usando a estratégia *WT* proposta (*WT-PSA*) e a *dPSA* após suavização por *WFT (WFT-dPSA)*.

| Amostra | <i>WT-PSA</i> ( $\mu g l^{-1}$ )* |                | <i>WFT-dPSA</i> ( $\mu g l^{-1}$ )* |                | Valores Esperados ( $\mu g l^{-1}$ ) |    |
|---------|-----------------------------------|----------------|-------------------------------------|----------------|--------------------------------------|----|
|         | Cd                                | Pb             | Cd                                  | Pb             | Cd                                   | Pb |
| A       | 27 ( $\pm 3$ )                    | 25 ( $\pm 1$ ) | 27 ( $\pm 3$ )                      | 26 ( $\pm 3$ ) | 25                                   | 25 |
| B       | 50 ( $\pm 2$ )                    | 48 ( $\pm 1$ ) | 49 ( $\pm 2$ )                      | 48 ( $\pm 1$ ) | 50                                   | 50 |

\*Valores médios e desvios padrão (entre parêntese) estimados das análises em triplicata.

Os resultados apresentados na **Tabela 4.1** mostram que os procedimentos da *WT-PSA* e *WFT-dPSA* levam a resultados similares. Em dois casos (Pb na amostra A e Cd na amostra B), a *WT-PSA* levou a determinações mais próximas dos valores esperados. Além do mais, no caso de Pb na amostra A, a *WT-PSA* também resultou em um desvio padrão menor que a *WFT-dPSA*. Adicionalmente, deve ser enfatizado que o uso da *WT-PSA* reduz a carga de trabalho do analista em comparação com as técnicas de suavização tradicional nas quais há necessidade da escolha apropriada dos parâmetros de filtragem (tais como: a técnica a ser empregada, bem como a forma e largura da função de apodização).

### 4.3.2 Análise das amostras reais

A estratégia *WT* proposta também foi aplicada na determinação de Chumbo e Cobre em amostras de águas minerais (A a D), de rio (E) e da torneira (F). Para efeito de comparação essas amostras também foram analisadas por um instrumento comercial  $\mu$ *Autolab* (Seção 3.2.1) que usa a altura ou a área de cada pico na curva *dPSA* como sendo o parâmetro analítico. Os resultados obtidos nas análises das amostras de águas com a estratégia proposta (*WT-PSA*) e o  $\mu$ *Autolab-DPSA* são apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Concentrações dos analitos obtidas nas análises das amostras de águas minerais (A a D), de rio (E) e da torneira (F) usando a estratégia *WT* proposta (*WT-PSA*) e o instrumento comercial ( $\mu$ *Autolab-DPSA*).

| Amostra | <i>WT-PSA</i> * ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) |                   | $\mu$ <i>Autolab-DPSA</i> * ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) |                   |
|---------|--|-------------------|--|-------------------|
|         | Pb                                       | Cu                | Pb   | Cu                |
| A       | 4,2 ( $\pm 0,2$ )                        | 3,5 ( $\pm 0,3$ ) | 4,6 ( $\pm 0,2$ )                                    | 3,9 ( $\pm 0,2$ ) |
| B       | 4,5 ( $\pm 0,2$ )                        | 4,1 ( $\pm 0,4$ ) | 4,1 ( $\pm 0,1$ )                                    | 4,5 ( $\pm 0,2$ ) |
| C       | 3,9 ( $\pm 0,2$ )                        | 4,0 ( $\pm 0,2$ ) | 4,3 ( $\pm 0,0$ )                                    | 3,7 ( $\pm 0,2$ ) |
| D       | 5,3 ( $\pm 0,1$ )                        | 3,9 ( $\pm 0,2$ ) | 4,8 ( $\pm 0,1$ )                                    | 4,4 ( $\pm 0,3$ ) |
| E       | 6,8 ( $\pm 0,1$ )                        | 4,1 ( $\pm 0,3$ ) | 6,2 ( $\pm 0,3$ )                                    | 4,5 ( $\pm 0,2$ ) |
| F       | 4,7 ( $\pm 0,2$ )                        | 5,0 ( $\pm 0,2$ ) | 5,2 ( $\pm 0,2$ )                                    | 5,5 ( $\pm 0,3$ ) |

\*Valores médios e desvios padrão (entre parêntese) estimados das análises em triplicata.

Como pode ser visto na Tabela 4.2, os resultados obtidos nas análises das amostras de águas usando a estratégia *WT* proposta (*WT-PSA*) mostram-se bastantes concordantes com aqueles obtidos usando o instrumento comercial que usa a estratégia *DPSA* ( $\mu$ *Autolab-DPSA*). Nestas análises nenhuma diferença estatística significativa no intervalo de confiança de 95 % foi verificada após aplicar o *Teste t* emparelhado. Os desvios padrão para *WT-PSA* foram em média de 0,2 e 0,3 para Pb(II) e Cu(II) respectivamente, enquanto para  $\mu$ *Autolab-DPSA*

foram de 0,2 e 0,2 para Pb(II) e Cu(II), respectivamente. Para ambas as estratégias de análise pode-se considerar que os resultados são bastante aceitáveis, considerando os níveis de concentração encontrados, em torno de 3 a 7  $\mu\text{g l}^{-1}$  (partes por bilhão – ppb), nas determinações de Pb(II) e Cu(II). Os valores máximos admissíveis para estes metais em águas minerais e naturais pela Legislação Brasileira (Portaria nº 518, 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde - MS) são de 0,01  $\text{mg l}^{-1}$  (10  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) e 2,0  $\text{mg l}^{-1}$ , respectivamente.

Diante dos resultados apresentados acima, pode-se afirmar que a estratégia *WT* proposta mostra-se eficiente e confiável na determinação de pontos de inflexão, conduzindo a resultados satisfatórios na quantificação de espécies químicas.

# CAPÍTULO 5

*“Posso não concordar com todas as palavras que tu dizes, mas defenderei até o fim o teu direito de dizê-las.”*

*Voltaire.*

## **Conclusões**

Neste trabalho foi proposta uma nova estratégia para localização de pontos de inflexão que explora a capacidade de processamento em multiescala da transformada *Wavelet*, evitando a necessidade explícita da diferenciação de curvas de sinais analíticos. Com base nas discussões teóricas da estratégia proposta e na sua aplicação em curvas sigmoidais simuladas com e sem ruído adicionado foi demonstrado que o cruzamento de zero das curvas *WT* pode ser usado para estimar a localização do ponto de inflexão diretamente (se as curvas são simétricas) ou através de um procedimento de extrapolação linear (se as curvas são assimétricas). Os resultados das simulações de Monte Carlo mostraram que a estratégia proposta não é tendenciosa e conduz a uma determinação com boa precisão dos pontos de inflexão esperados.

Para demonstrar a utilidade da estratégia proposta com ênfase em aplicações analíticas cujo parâmetro medido envolve a necessidade da determinação precisa de pontos de inflexão, foi considerado um problema envolvendo a análise de metais usando curvas *PSA* obtidas empregando um potenciostato *labmade* que tem problemas de ruído instrumental. Como as curvas *PSA* exibem um comportamento assimétrico, foi necessário utilizar o procedimento de extrapolação linear para obtenção do ponto de inflexão.

Na determinação de Pb e Cd em amostras sintéticas, os resultados obtidos pela *WT-PSA* foram sempre concordantes com os valores esperados. Além disso, o uso da *WT-PSA* reduz as operações do analista, porque não requer

uma suavização prévia do sinal, o qual pode tomar muito tempo devido à necessidade de uma seleção apropriada dos parâmetros de suavização.

A estratégia *WT* proposta também foi aplicada em um problema envolvendo a determinação de Pb e Cu em águas naturais e os resultados foram comparados com os obtidos por um sistema *PSA* comercial ( $\mu$ Autolab), cujo software usa *dPSA* para a determinação do parâmetro analítico. Os resultados obtidos empregando as duas estratégias analíticas foram concordantes e os desvios padrão foram em média menores que  $0,3 \mu\text{g l}^{-1}$ , que podem ser considerados bastantes aceitáveis ao se levar em conta os níveis de concentração encontrados nas determinações dos metais analisados, entre 3 a  $7 \mu\text{g l}^{-1}$  (partes por bilhão – ppb).

Diante dos resultados apresentados, seja por curvas simuladas, seja nas aplicações realizadas, conclui-se que a estratégia *WT* proposta pode ser considerada uma ferramenta útil para determinação de pontos de inflexão.

## **Propostas futuras**

Pretende-se no futuro estender o campo de aplicação da estratégia *WT* proposta a outras análises cujo parâmetro medido depende da determinação precisa de pontos de inflexão. Dentre as aplicações podemos citar:

- a) curvas de titulações potenciométricas;*
- b) curvas de titulações espectrofotométricas;*
- c) curvas de titulações condutimétricas;*
- d) curvas termogravimétricas,*
- e) curvas de voltametria cíclica.*

# REFERÊNCIAS

1. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. – Princípios de Análise Instrumental, **Bookman**, 5 ed., 2002.
2. Cerqueira, E. O.; Poppi, R. J.; Kubota, L. T. – Utilização de Filtros de Transformada de Fourier para a Minimização de Ruídos em Sinais Analíticos, **Quím. Nova**, 23 (2000), 690-698.
3. Vaseghi, S. V. – Advanced Digital Signal Processing and Noise Reduction, **Wiley**, 2<sup>rd</sup> ed., 2000.
4. Erickson, C. L.; Lysaght, M. J.; Callis, J. B. – Relationship Between Digital Filtering and Multivariate Regression in Quantitative-Analysis, **Anal. Chem.**, 64 (1992), 1155A-1163A.
5. Bialkowski, S. E. – Finite Impulse-Response Filters, **Anal. Chem.**, 60 (1988), 355A-361A.
6. Miller, J. C.; Miller, J. N. – Statistics for Analytical Chemistry, Ellis Horwood, Chichester, UK, 1993.
7. Beebe, K. R.; Pell, R. J.; Seasholtz, M. B. – Chemometrics: A Practical Guide, John Wiley, New York, 1998.
8. Allen, R. L.; Mills, D. W. - Signal Analysis – Time, Frequency, Scale, and Structure, **IEEE Press**, 2004.
9. Chau, F. T.; Liang, Y. Z.; Gao, J.; Shao, X. G. – Chemometrics: From Basics to Wavelet Transform, John Wiley, New York, 2004.
10. Savitzky, A.; Golay, M. J. E. – Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures, **Anal. Chem.**, 36 (1964) 1627-1639.

11. Steinier, J.; Termonia, Y.; Deltour, J. – Comments on Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Square Procedure, **Anal. Chem.**, 44 (1972) 1906-1909.
12. Griffiths, R.; Haseth, J. A. – Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Wiley, New York, 1986.
13. Brigham, E. O. – The Fast Fourier Transform, **Prentice-Hall**, Englewood Cliffs, 1974.
14. Ramirez, R. W. – The FFT Fundamentals and Concepts, **Prentice-Hall**, Englewood Cliffs, 1985.
15. Lu, X.; Liu, H.; Kang, J.; Cheng, J. – Wavelet frequency spectrum and its application in analyzing an oscillating chemical system, **Anal. Chim. Acta**, 484 (2003), 201-210.
16. Gabor, D. – Theory of communication, **Journal of the Institute of Electrical Engineers**, 93 (1946), 429–457.
17. Allen, J. B.; Rabiner, L. R. – A Unified Approach to Short-Time Fourier analysis and Synthesis, **Proc. IEEE**, 65 (1977), 1558-1564.
18. Feichtinger, H. G.; Strohmer, T. – Gabor analysis and algorithms: Theory and applications, **Birkhäuser**, Boston, 1998.
19. Gottlieb, D.; Shu, C. W. – On the Gibbs phenomenon and its resolution, **Siam Review**, 39 (1997), 644-668.
20. Depezynski, U.; Jetter, K.; Molt, K.; Niemoller, A. – Quantitative analysis of near infrared spectra by wavelet coefficient regression using a genetic algorithm, **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, 47 (1999), 179-187.
21. Daubechies, I. – Ten Lectures on Wavelets, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 1992.

22. Misiti, M.; Misiti, Y.; Oppenheim, G.; Poggi, J. M. – Wavelet Toolbox User's Guide, The Mathworks, Natick, 1996.
23. Rioul, O.; Vetterli, M. – Wavelets and Signal Processing, **IEEE Signal Proc. Mag.**, 8 (1991), 14-38.
24. Meyer, Y. – Wavelets-Algorithms and Applications, Philadelphia, 1993.
25. Daubechies, I. – Where do wavelets come from? - A personal point of view, **IEEE Proc.**, 84 (1996), 510-513.
26. Strang, G.; Nguyen, T. – Wavelets and Filter Banks, Cambridge Press; Wellesley, 1996.
27. Chau, F. T.; Leung, A. K. M.; Gao, J. B. – A review on application of wavelet transform techniques in chemical analysis: 1989--1997, **Chemometr. Intell. Lab. Syst.**, 43 (1998), 165-184.
28. Abbade, A.; Koay, J.; Frankel, J.; Schroeder, S. C.; Das, P. – Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, **IEEE Trans.**, 1997, 44, 14.
29. Brown, P. J.; Fearn, T.; Vannucci, M. – Bayesian wavelet regression on curves with application to a spectroscopic calibration problem. **J. Am. Stat. Assoc.**, 96 (2001), 398-408.
30. Alsberg, B. K.; Woodward, A. M.; Winson, M. K.; Rowland, J. J.; Kell, D. B. – Variable selection in wavelet regression models. **Anal. Chim. Acta.**, 368 (1998), 29-44.
31. Jetter, K.; Depczynski, U.; Molt, K.; Niemoller, A. – Principles and applications of wavelet transformation of chemometrics, **Anal. Chim. Acta**, 420 (2000), 169-180.
32. Eriksson, L.; Trygg, J.; Johansson, E.; Bro, R.; Wold, S. – Orthogonal signal correction, wavelet analysis, and multivariate calibration of complicated process fluorescence data, **Anal. Chim. Acta**, 420 (2000), 181-195.

33. Trygg, J.; Wold, S. – PLS regression on wavelets compressed NIR spectra, **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, 42 (1998), 209-220.
34. Vogt, F.; Tacke, M. – Fast principal component analysis of large data sets, **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, 59 (2001), 1-18.
35. Coelho, C. J.; Galvão, R. K. H.; Araújo, M. C. U.; Pimentel, M. F.; Silva, E. C. – A linear semi-infinite programming strategy for constructing optimal wavelet transforms in multivariate calibration problems, **J. Chem. Inf. Comput. Sci.**, 43 (2003), 928-933.
36. Coelho, C. J.; Galvão, R. K. H.; Araújo, M. C. U.; Pimentel, M. F.; Silva, E. C. – A Solution to the Wavelet Transform Optimization Problem in Multicomponent Analysis, **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, 66 (2003), 205-217.
37. Galvão, R. K. H.; Araújo, M. C. U.; Saldanha, T. C. B.; Visani, V.; Pimentel, M. F. – Estudo Comparativo Sobre Filtragem de Sinais Instrumentais Usando Transformadas de Fourier e Wavelet, **Quim. Nova**, 24 (2001), 874-884,
38. Estela, J. M.; Tomás, C.; Cladera, A.; Cerdá, V. – Potentiometric Stripping Analysis: A Review, **Critical Reviews in Anal. Chem.**, 25 (1995) 91-141.
39. Jagner, D.; Graneli, A. – Potentiometric Stripping Analysis, **Anal. Chim. Acta**, 83 (1976) 19-26.
40. Jagner, D.; Årén K. – Derivative Potentiometric Stripping Analysis with a thin film of mercury on a glassy carbon electrode, **Anal. Chim. Acta**, 100 (1978) 375-388.
41. Chow, C. W. K.; Davey, D. E.; Mulcahy, D. E.; Yeow, T. C. W. – Signal enhancement of potentiometric stripping analysis using digital signal processing, **Anal. Chim. Acta**, 307 (1995), 15-26.

42. Chow, C. W. K.; Davey, D. E.; Mulcahy, D. E. – Signal filtering of potentiometric stripping analysis using Fourier techniques, **Anal. Chim. Acta**, 338 (1997), 167-178.
43. Mallat, S.; Hwang, W. L. – Singularity detection and processing with wavelets, **IEEE Trans. Information Theory**, 38(1992), 617-643.
44. Bakshi, B. R. – Multiscale Analysis and Modeling Using Wavelets, **J. Chemom.**, 13(1999), 415-434.
45. Liu, X. F.; Wang, H. G.; Huang, S. J.; Gu, H. C. – Analysis of Electrochemical Noise with Wavelet Transform, **Corrosion**, 57 (2001), 843-852.
46. Liew, K. M.; Wang, Q. – Application of Wavelet Theory for Crack Identification in Structures, **J. Eng. Mechan.**, 124 (1998), 152-157.
47. Li, C. W.; Zheng, C. X.; Tai, C. F. – Detection of ECG characteristic points using wavelet transforms, **IEEE Trans. Biom. Eng.**, 42 (1995), 21-28.
48. Smrcok, L.; Durik, M.; Jorik, V. – Wavelet Denoising of Powder Diffraction Patterns, **Powder Diffract.**, 14 (1999), 300-304.
49. Young, N. – An Introduction to Hilbert Space, **Cambridge University Press**, Cambridge, 1968.
50. Debnath, L.; Mikusinski, P. – Introduction to Hilbert Spaces with Applications, **CA: Academic Press**, 2nd ed., San Diego, 1999.
51. Alsberg, B. K.; Woodward, A. M.; Kell, D. B. – An introduction to wavelet transforms for chemometricians: A time-frequency approach, **Chemom. Intell. Lab. Syst.**, 37 (1997), 215–239.
52. Walczak, B. – Wavelets in Chemistry, **Elsevier Science**, New York, 2000.
53. Carlson, B.; Carson, B.; Crilly, P. B.; Rutledge, J. C. – Communication Systems; McGraw-Hill: New York, 2001.

54. Martins, V. L.; Almeida, L. F.; Moreira, P. N. T.; Araújo, M. C. U. – Um Potenciostato/Galvanostato de baixo custo para determinação de metais pesados usando a técnica de Stripping potenciométrico e análise em fluxo, **Controle e Instrumentação**, 74 (2002), 80-91.
55. Silva, E. C.; Martins, V. L.; Araújo, A. F.; Araújo, M. C. – “Implementation of a Generalized Standard Addition Method in a Flow Injection System Using Merging-Zones and Gradient Exploitation, **Anal. Sciences**, 15 (1999), 1235-1240”.
56. Bader, M. – A Systematic Approach to Standard Addition Methods in Instrumental Analysis, **J. Chem. Educ.**, 57 (1980), 703.
57. Welz, B.; Sperling, M. – Atomic Absorption Spectrometry, **Wiley**, 3<sup>rd</sup> ed., 2000.
58. Aldstadt, J. H.; Dewald, H. D. – Constant-current Stripping Analysis, **Anal. Chem.**, 65 (1993), 922–926,.
59. Papoulis, A. – Probability, Random Variables and Stochastic Processes, 3<sup>rd</sup> ed., New York: McGraw-Hill, 1991.

# APÊNDICES

## Apêndice A

Código responsável pela aquisição de dados e controle do potenciostato *labmade*.

```
unit PCL711;

interface

uses
  SysUtils, Dialogs, Windows, PortWin9x, TVicHW32dll;

const
  MaxPontos = 499999;

type
  tSinal = array[0..MaxPontos] of double;
  pSinal = ^tSinal;

  //PCL-711
  procedure ProgramaPCL711(IRQNumber: word);
  procedure OpenDriver(IRQNumber: word);
  procedure CloseDriver;
  procedure DesmascararIRQ(IRQNumber: word);
  procedure MascararIRQ(IRQNumber: word);
  function LerAD: single;

  //Potenciostato/Galvanostato
  procedure AplicaPotMax;
  procedure RetiraPotMax;

var
  Base: DWord;
  Conversao: Word;
  FlagConv, Ganho, Canal: byte;
  PotMin: double;
  Sinal: pSinal;
  HW32 : THANDLE;
  ActiveHW: Boolean;
  IRQNumber: Word;

implementation

function HexToInt(s: string): DWord;
begin
```

```

HexToInt := StrToInt('$'+s);
end;

//Interrupt Service Routine
procedure MyISR(IRQNumber: word); stdcall;
begin
  Conversao := PortW[Base+4] and $0FFF;
  FlagConv := 0;
  Port[$20] := $20;
end;

function LerAD: single;
begin
  FlagConv := 1;
  Port[Base+8] := 0; //Clear interrupt PCL-711
  while FlagConv = 1 do;
    if Ganho=0 then LerAD := (Conversao-2047)*(10/4095);
    if Ganho=1 then LerAD := (Conversao-2047)*(5/4095);
  end;
end;

procedure SetFreqPCL711;
begin
  //Freq = 2000000 / C1 * C2
  //Freq = 2000000 / 40 * 10 => Freq = 5KHz

  //8253 Control
  Port[Base+3] := $74;
  //Counter 1 8253
  Port[Base+1] := 40; // C1
  Port[Base+1] := 0;
  //8253 Control
  Port[Base+3] := $B4;
  //Counter 1 8253
  Port[Base+2] := 10; // C2
  Port[Base+2] := 0;
end;

procedure SetGanhoPCL711(Gain: byte);
begin
  Port[Base+9] := Gain;
end;

procedure SetCanalPCL711(Channel: byte);
begin
  Port[Base+10] := Channel;
end;

procedure SetIRQModePCL711(IRQNumber: word);
var
  IRQstr: string;
  PalCtr: integer;
begin

```

```

IRQstr := IntToStr(IRQNumber);
PalCtr := HexToInt(IRQstr+'6');
Port[Base+11] := PalCtr; //IRQ IRQstr Mode 6 (Interrupt Transfer)
end;

```

```

procedure ProgramaPCL711(IRQNumber: word);
begin
  SetFreqPCL711;
  SetGanhoPCL711(Ganho);
  SetCanalPCL711(Canal);
  SetIRQModePCL711(IRQNumber);
end;

```

```

procedure OpenDriver(IRQNumber: word);
var
  buff : array[0..24] of Char;
begin
  HW32 := 0;
  HW32 := OpenTVicHW32(HW32, TVicHW32, StrPCopy(buff, '0'));
  ActiveHW := GetActiveHW(HW32);
  if not ActiveHW then ShowMessage('Problema ao abrir o driver!');
end;

```

```

procedure CloseDriver;
begin
  HW32 := CloseTVicHW32(HW32);
  ActiveHW := FALSE;
end;

```

```

procedure DesmascararIRQ(IRQNumber: word);
begin
  UnmaskIRQ(HW32, IRQNumber, @MyISR);
end;

```

```

procedure MascararIRQ(IRQNumber: word);
begin
  MaskIRQ(HW32, IRQNumber);
end;

```

```

procedure AplicaPotMax;
begin
  Port[$37A] := $00; //sinal alto
end;

```

```

procedure RetiraPotMax;
begin
  Port[$37A] := $01; //sinal baixo
end;

```

```

end.

```

```

procedure Aquisicao;
var
  i,j,k: integer;
  soma: double;
begin
  // Ler 100 pontos antes de retirar o potencial maximo
  // onde cada um dos 100 representa uma media de 50 pontos
  for i:=0 to (NPontosADPSA - 1) do
  begin
    soma := 0;
    for j:=1 to 50 do soma := soma + LerAD;
    Sinal^[i] := soma/50;
  end;

  //desabilita potencial
  RetiraPotMax;

  //ler queda de potencial
  Sinal^[i] := LerAD;
  while (Sinal^[i] > PotMin) do begin
    i := i + 1;
    Sinal^[i] := LerAD;
    if i = MaxPontos then break;
  end;
  NPontos := i - 1;
end;

procedure TPSA_BatchForm.DepositarFilme;
begin
  Base := HexToInt(Edit1.Text);
  Ganho := HexToInt(Edit2.Text);
  Canal := HexToInt(Edit3.Text);
  TempDepFilme := StrToInt(Edit4.Text);
  IRQNumber := 3;

  ProgramaPCL711(IRQNumber);

  OpenDriver(IRQNumber);
  DesmascaraIRQ(IRQNumber);

  AplicaPotMax;

  //chama contador de tempo
  TempDep := TempDepFilme;
  DeposicaoForm := TDeposicaoForm.Create(self);
  DeposicaoForm.Caption := 'Depositando o Filme';
  DeposicaoForm.ShowModal;
  DeposicaoForm.Free;

  RetiraPotMax;

```

```

MascaraIRQ(IRQNumber);
CloseDriver;
end;

procedure TPSA_BatchForm.PlotCurva;
var
  i: integer;
begin
  Curva[NCurva] := TFastLineSeries.Create(Self);
  Curva[NCurva].ParentChart := Chart1;
  Chart1.AddSeries(Curva[NCurva]);
  for i:=0 to (NPontos-1) do
    Curva[NCurva].AddXY(i, Sinal^[i], ", clTeeColor);
  end;

procedure TPSA_BatchForm.SalvaCurva;
var
  Arq: TextFile;
  NomeArq: string;
  i: integer;
begin
  NomeArq := SaveDialog1.FileName;
  AssignFile(Arq, NomeArq);
  ReWrite(Arq);
  for i:=0 to (NPontos-1) do
    Writeln(Arq, Sinal^[i]);
  CloseFile(Arq);
end;

procedure TPSA_BatchForm.DepositarMetais;
var
  soma: double;
  i: integer;
begin
  NCurva := NCurva + 1;

  Base := HexToInt(Edit1.Text);
  Ganho := HexToInt(Edit2.Text);
  Canal := HexToInt(Edit3.Text);
  IRQNumber := 3;

  ProgramaPCL711(IRQNumber);

  OpenDriver(IRQNumber);
  DesmascaraIRQ(IRQNumber);

  //ler potencial minimo
  soma := 0;
  for i:=0 to 500 do
    soma := soma + LerAD;
  PotMin := soma/500;

```

```

AplicaPotMax;

//chama contador de tempo
TempDep := TempDepMetais;
DeposicaoForm := TDeposicaoForm.Create(self);
DeposicaoForm.Caption := 'Depositando Metais';
DeposicaoForm.ShowModal;
DeposicaoForm.Free;

Aquisicao;

MascaraIRQ(IRQNumber);
CloseDriver;

PlotCurva;
end;

```

## Apêndice B

Código responsável pela determinação de pontos de inflexão em curvas *PSA* usando a estratégia *WT* proposta.

```

unit wavelet;

interface

const
    vectorlength = 9;

type
    tCWT = array[0..50000,0..4] of double;
    pCWT = ^tCWT;

    tSinal = array[0..100000] of double;
    pSinal = ^tSinal;

    vector = array[0..vectorlength] of double;
    vectorptr = ^vector;

    procedure CalcCWT(nw, WindInic, WindFinal, bInicial, bFinal: integer; a: double);

var
    CWT: pCWT;
    bInicial, bFinal: integer;
    NPontos: integer;
    Sinal: pSinal;

implementation

```

```

procedure CalcCWT(nw, WindInic, WindFinal, bInicial, bFinal: integer; a: double);
var
  i, b, t: integer;
  soma, w: double;
begin
  // a = Escala
  // b = posicao;
  i := 0;
  for b := bInicial to bFinal do
  begin
    soma := 0.0;
    for t := WindInic to WindFinal do
    begin
      w := (1 - sqrt((t - b) / a))*exp(-sqrt((t - b) / a) / 2);
      soma := soma + Sinal^[t]*w;
    end;
    CWT^[i,nw] := soma;
    i := i + 1;
  end;
end;

end.

```

```

procedure TWaveletForm.AbreArquivo;
var
  Arq: TextFile;
  NomeArq: string;
  i: integer;
begin
  OpenFileDialog1.InitialDir := PathInic+'\Dados';
  OpenFileDialog1.DefaultExt := 'psa';
  OpenFileDialog1.Filter := 'Arquivos PSA (*.psa)|*.psa';
  OpenFileDialog1.Title := 'Abre Arquivos das Curvas PSA';
  if OpenFileDialog1.Execute then
  begin
    i := 0;
    NomeArq := OpenFileDialog1.FileName;
    AssignFile(Arq, NomeArq);
    Reset(Arq);
    while not Eof(Arq) do
    begin
      Readln(Arq, Sinal^[i]);
      i := i + 1;
    end;
    NPontos := i;
    CloseFile(Arq);
  end;
  Form1.Caption := 'Wavelet - '+ExtractFileName(NomeArq);
end;

```

```

procedure TWaveletForm.CurvaSinal;
var
  i: integer;
begin
  Chart1.RemoveAllSeries;
  Curva := TFastLineSeries.Create(Self);
  Curva.ParentChart := Chart1;
  Chart1.AddSeries(Curva);
  for i:=0 to (NPontos-1) do
    Curva.AddXY(i, Sinal^[i], ", clTeeColor);
end;

```

```

procedure TWaveletForm.CurvaWavelet(nw, bInicial, bFinal: integer; a: double);
var
  i, b: integer;
begin
  // a = Escala
  // b = posicao;
  i := 0;
  NSerieWavelet := NSerieWavelet + 1;
  SerieWavelet[NSerieWavelet] := TFastLineSeries.Create(Self);
  SerieWavelet[NSerieWavelet].ParentChart := Chart2;
  Chart2.AddSeries(SerieWavelet[NSerieWavelet]);
  for b := bInicial to bFinal do
    begin
      SerieWavelet[NSerieWavelet].AddXY(b, CWT^[i,nw], ", clTeeColor);
      i := i + 1;
    end;
end;

```

```

procedure TWaveletForm.RetaWaveletZero(bInicial, bFinal: integer);
var
  b: integer;
begin
  //reta cortando o zero da ordenada (eixo y)
  NSerieWavelet := NSerieWavelet + 1;
  SerieWavelet[NSerieWavelet] := TFastLineSeries.Create(Self);
  SerieWavelet[NSerieWavelet].ParentChart := Chart2;
  Chart2.AddSeries(SerieWavelet[NSerieWavelet]);
  for b := bInicial to bFinal do
    SerieWavelet[NSerieWavelet].AddXY(b, 0, ", clTeeColor);
end;

```

```

procedure TWaveletForm.WaveletZeros;
var
  i, c: integer;
  a1, a2, b1, b2: double;
begin
  for c:=0 to 4 do
    begin
      i := 0;

```

```

if CWT^[i,c] > 0 then
begin
  while CWT^[i,c] > 0 do i := i + 1;
end
else begin
  while CWT^[i,c] < 0 do i := i + 1;
end;
a1 := CWT^[i-1,c];
a2 := CWT^[i,c];
b1 := bInicial + (i-1);
b2 := bInicial + i;
bw0^[c] := b2 - a2/((a2 - a1)/(b2 - b1));
end;
end;

procedure TWaveletForm.WaveletTransform;
var
a, x, y: vectorptr;
WindInic, WindFinal, i, xCentroJanelaSelec, dMetade: integer;
ParabolicFit: TParabolicFit;
a1, a2, a3, r: double;
LinearRegression: TLinearRegression;
begin
New(a);
New(bw0);
NSerieWavelet := 0;
d := xMax - xMin;
aMax := d div 8;
d := 8*aMax;

a^[0] := 4*aMax/8;
a^[1] := 5*aMax/8;
a^[2] := 6*aMax/8;
a^[3] := 7*aMax/8;
a^[4] := aMax;

bInicial := xMin;
bFinal := xMin + d;

if d > xMin then begin
WindInic := xMin - (xMin div 2);
WindFinal := (xMin + d) + (xMin div 2);
end
else if (xMax+d) > (NPontos-1) then begin
WindInic := xMin - ((NPontos-xMax) div 2);
WindFinal := (xMin + d) + ((NPontos-xMax) div 2);
end
else begin
WindInic := xMin - (d div 2);
WindFinal := (xMin + d) + (d div 2);
end;
end;

```

```

Chart2.RemoveAllSeries;
for i:=0 to 4 do
begin
  CalcCWT(i, WindInic, WindFinal, bInicial, bFinal, a[i]);
  CurvaWavelet(i, bInicial, bFinal, a[i]);
end;
RetaWaveletZero(bInicial, bFinal);
WaveletZeros;

```

```

//a1*x + a2
LinearRegression := TLinearRegression.Create;
for i:=0 to 4 do LinearRegression.NextValue(a^[i], bw0^[i]);
LinearRegression.GetLineCoefficients(a1, a2);
EstrapLinear := a2;

```

```

//a1*x^2 + a2*x + a3
//ParabolicFit := TParabolicFit.Create;
//for i:=0 to 4 do ParabolicFit.NextValue(a^[i], bw0^[i]);
//ParabolicFit.GetCoefficients(a1, a2, a3);
//EstrapPoli := a1;

```

```

ResultadosForm := TResultadosForm.Create(self);
ResultadosForm.ShowModal;
ResultadosForm.Free;
end;

```

```

procedure TWaveletForm.WaveletTodaCurva;
var
  a: vectorptr;
  i: integer;
begin
  New(a);
  New(bw0);
  NSerieWavelet := 0;
  a^[0] := 32;
  a^[1] := 40;
  a^[2] := 48;
  a^[3] := 56;
  a^[4] := 64;

```

```

Chart2.RemoveAllSeries;
for i:=0 to 4 do
begin
  CalcCWT(i, 0, NPontos-1, 0, NPontos-1, a[i]);
  CurvaWavelet(i, 0, NPontos-1, a[i]);
end;
RetaWaveletZero(0, NPontos-1);
WaveletZeros;
end;

```

```

procedure TWaveletForm.Chart1MouseDown(Sender: TObject; Button: TMouseButton;

```

```

    Shift: TShiftState; X, Y: Integer);
begin
    MouseMoviment := True;
    RecLeft := X;
    RecTop := Y;
    { check if mouse is inside Chart rectangle }
    if PtInRect(Chart1.ChartRect, Point(X-Chart1.Width3D,Y+Chart1.Height3D)) then
        xOrig := round(Curva.XScreenToValue(x));
    end;

procedure TWaveletForm.Chart1MouseUp(Sender: TObject; Button: TMouseButton;
    Shift: TShiftState; X, Y: Integer);
var
    xTemp: integer;
begin
    { check if mouse is inside Chart rectangle }
    if PtInRect(Chart1.ChartRect, Point(X-Chart1.Width3D,Y+Chart1.Height3D)) then
        MouseMoviment := False;
        xTemp := round(Curva.XScreenToValue(x));
        if xTemp < xOrig then
            begin
                xMin := xTemp;
                xMax := xOrig;
            end
        else begin
            xMin := xOrig;
            xMax := xTemp;
        end;
        Chart1.Repaint;
    end;

procedure TWaveletForm.Chart1MouseMove(Sender: TObject; Shift: TShiftState; X,
    Y: Integer);
begin
    if MouseMoviment then
        begin
            Chart1.Repaint;
            { check if mouse is inside Chart rectangle }
            if PtInRect(Chart1.ChartRect, Point(X-Chart1.Width3D,Y+Chart1.Height3D)) then
                Chart1.Canvas.Rectangle(RecLeft, RecTop, X, Y);
            end;
        end;

procedure TWaveletForm.ResultRegression;
begin
    ResultadosForm := TResultadosForm.Create(self);
    ResultadosForm.ShowModal;
    ResultadosForm.Free;
end;

```

## A Multiscale Wavelet Data Treatment for Reliable Localization of Inflection Points for Analytical Purposes

Valdomiro Lacerda Martins,<sup>†,‡</sup> Luciano Farias de Almeida,<sup>†,‡</sup> Suzana Limeira de Castro,<sup>‡</sup> Roberto Kawakami Harrop Galvão,<sup>§</sup> Mário César Ugulino de Araújo,<sup>\*,‡</sup> and Edvan Cirino da Silva<sup>‡</sup>

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, CCEN, CEP 50740-901 - Recife PE, Brazil, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, CCEN, Caixa Postal 5093, CEP 58051-970 - João Pessoa, PB, Brazil, and Divisão de Engenharia Eletrônica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, CEP 12228-900 - São José dos Campos, SP, Brazil

Received June 8, 2003

Instrumental analysis techniques that employ measurements based on inflection points may have their accuracy compromised due to the need for signal differentiation, which is very sensitive to instrumental noise. This paper presents a strategy for localizing inflection points that exploits the multiscale processing capability of the Wavelet Transform and avoids the need for explicit signal differentiation. The strategy is illustrated in simulated examples and also in a real analytical problem involving the determination of Pb and Cd by potentiometric stripping analysis. In this application, the results were in good agreement with the expected values and were slightly better than those obtained from the first derivative of the curves after smoothing by a Windowed Fourier Transform.

### INTRODUCTION

The Wavelet Transform (WT) has been acknowledged as an efficient tool for the treatment of instrumental signals. Its use in multivariate calibration problems, for instance, has been well-established in several recent works in the analytical chemistry literature.<sup>1–9</sup> The WT has also been successfully employed for the localization of characteristic points in signals, due to its distinctive features of localized processing and multiscale analysis.<sup>10–14</sup> Moreover, in denoising applications, it has been reported<sup>15,16</sup> that the WT is less likely to distort peaks, valleys, and inflection points than other smoothing techniques such as boxcar filtering, moving average, Fourier transform, and running polynomial smoothers (Savitzky-Golay method).<sup>17</sup>

Among the applications of WT for multiscale localization and characterization of signal features, one could cite the work of Liu et al.,<sup>12</sup> which was aimed at detecting the onset time of localized corrosion in Al 7075-T76 (UNS A97075) in 3.5% sodium chloride solution containing different inhibiting pigments on the basis of the analysis of electrochemical potential noises; the work of Sadler et al.,<sup>18,19</sup> which concerned the quantification of the absorbance profile obtained during graphite-furnace atomic absorption spectrometry; and the work of Bos and Hoogendam,<sup>20</sup> which applied WT to the determination of peak intensities in flow-injection analysis in order to minimize the effects of noise and baseline drift. Many applications have also been reported in other fields, such as mechanical<sup>13</sup> and biomedical<sup>14</sup> engineering.

Instrumental analysis techniques that employ measurements based on inflection points (potentiometric stripping

analysis, potentiometric titration, and thermogravimetry, for example)<sup>21</sup> may have their accuracy compromised because of the need to differentiate the signal. In fact, differentiation is very sensitive to instrumental noise and may not provide a clear indication of the localization of the inflection points.

In this context, this paper presents a strategy for localizing inflection points that exploits the multiscale processing capability of WT and avoids the need for explicit signal differentiation. The theoretical aspects involved are discussed, and simulated examples are presented to illustrate the proposed strategy. A real analytical problem involving the determination of Pb and Cd at low concentration levels by potentiometric stripping analysis (PSA) is also investigated.<sup>22,23</sup> To illustrate the utility of the proposed strategy to deal with analytical measurements with low signal-to-noise ratio, a lab-made potentiostat/galvanostat was employed in the experiment.

### THEORETICAL BASIS

**Notation.**  $\mathcal{R}$  and  $\mathcal{R}^*$  denote the set of real numbers with and without zero, respectively.  $L^2(\mathcal{R})$  denotes the Hilbert space of functions  $f: \mathcal{R} \rightarrow \mathcal{R}$  such that

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |f(t)|^2 dt < \infty \quad (1)$$

The norm of the  $L^2(\mathcal{R})$  space is defined as

$$\|f\| = \left( \int_{-\infty}^{+\infty} |f(t)|^2 dt \right)^{1/2} \quad (2)$$

Given two functions  $f, g \in L^2(\mathcal{R})$ , their inner product is defined as

$$\langle f, g \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)g(t) dt \quad (3)$$

\* Corresponding author phone: +55 83 216-7438; fax: +55 83 216-7437; e-mail: laqa@quimica.ufpb.br.

<sup>†</sup> Universidade Federal de Pernambuco.

<sup>‡</sup> Universidade Federal da Paraíba.

<sup>§</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

and their convolution as

$$(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)g(t - \tau)d\tau \quad (4)$$

The support  $I_f$  of a function  $f: \mathcal{R} \rightarrow \mathcal{R}$  is the largest set such that  $f(t) \neq 0, \forall t \in I_f$ . If  $I_f$  is an interval with limits  $t_1, t_2$ , then the support width of  $f$  is defined as  $D_f = t_2 - t_1$ .

$Wf$  indicates the wavelet transform of signal  $f$ .

**The Wavelet Transform.** WT is an analysis tool that provides a picture about how the frequency content of a signal  $f(t)$  evolves with time.<sup>24–27</sup> WT is obtained as the inner product of  $f(t)$  with a family of wavelet functions  $\psi_{a,b}$  defined from a single mother function  $\psi \in L^2(\mathcal{R})$  as

$$\psi_{a,b}(t) = \frac{1}{|a|^{1/2}} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad (5)$$

where  $a \in \mathcal{R}^*$  and  $b \in \mathcal{R}$  are termed scale and translation parameters, respectively. The factor  $1/|a|^{1/2}$  is used for normalization and ensures that all wavelets have unit norm in  $L^2(\mathcal{R})$ . WT is thus a mapping from  $\mathcal{R}^* \times \mathcal{R}$  to  $\mathcal{R}$  defined<sup>24–27</sup> as

$$Wf(a,b) = \langle f, \psi_{a,b} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\psi_{a,b}(t)dt \quad (6)$$

The invertibility of this transformation requires that the mean of  $\psi$  is zero.<sup>24</sup> Apart from this condition,  $\psi$  is usually chosen to have good localization in both time and frequency domains, in the sense that  $\psi(t)$  and its Fourier transform  $\Psi(\omega)$  rapidly decay to zero when  $|t| \rightarrow \infty$  and  $|\omega| \rightarrow \infty$ , respectively. In this manner, the wavelet transform  $Wf(a,b)$  can capture components of the signal in well-localized time-frequency windows.

It is interesting to point out that WT can be written as a convolution integral.<sup>10</sup> In fact, denoting by  $\bar{\psi}$  the time-reversed version of  $\psi$ , that is

$$\bar{\psi}(t) = \psi(-t) \quad (7)$$

and by  $\bar{\psi}_a$  the dilated version of  $\bar{\psi}$ , that is

$$\bar{\psi}_a(t) = \frac{1}{|a|^{1/2}} \bar{\psi}\left(\frac{t}{a}\right) \quad (8)$$

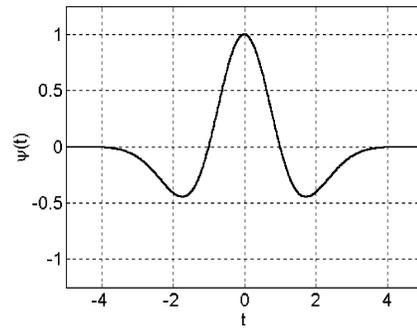
then it follows from eqs 5–8 that

$$Wf(a,b) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)\bar{\psi}_a(b-t)d\tau = (f * \bar{\psi}_a)(b) \quad (9)$$

Notice that, if the wavelet is an even function (a symmetrical function around  $t = 0$ ), that is,  $\psi(t) = \psi(-t) = \bar{\psi}(t)$ , then  $\psi$  itself can be used in the convolution integral, that is

$$Wf(a,b) = (f * \psi_a)(b) \quad (10)$$

**Localization of Inflection Points.** Given a function  $f(t)$ , the localization of an inflection point for which  $d^2f/dt^2 = 0$  can be accomplished by using wavelet functions  $\psi(t)$  obtained from smoothing functions. Smoothing functions are real-valued functions  $\theta(t)$  that are localized in time (that is, decay to zero rapidly when  $|t| \rightarrow \infty$ ) and whose integral is different from zero.<sup>10</sup> A typical example is the Gaussian function  $\theta(t) = \exp(-t^2/2)$ . The use of a smoothing function



**Figure 1.** Mexican Hat wavelet.

in a convolution integral has the effect of a moving-average filtering process.<sup>17</sup>

Let  $\psi(t)$  be proportional to the second derivative of a smoothing function  $\theta(t)$ , that is

$$\psi = k \frac{d^2\theta}{dt^2} \quad (11)$$

where  $k$  is a constant factor. For simplicity, assume that  $\psi(t)$  is an even function, so that eq 10 is valid. This is the case, for instance, of the Mexican Hat wavelet  $\psi(t) = (1-t^2) \exp(-t^2/2)$ , shown in Figure 1, which is the second derivative of the Gaussian function with a change of sign ( $k = -1$  in eq 11).

Denoting by  $\theta_a$  the dilated version of  $\theta$ , that is

$$\theta_a(t) = \frac{1}{|a|^{1/2}} \theta\left(\frac{t}{a}\right) \quad (12)$$

then eq 10 can be rewritten as

$$Wf(a,b) = ka^2 \left( f * \frac{d^2\theta_a}{dt^2} \right)(b) \quad (13)$$

Equation 13 can be rewritten on the basis of the following property of convolution integrals<sup>28</sup>

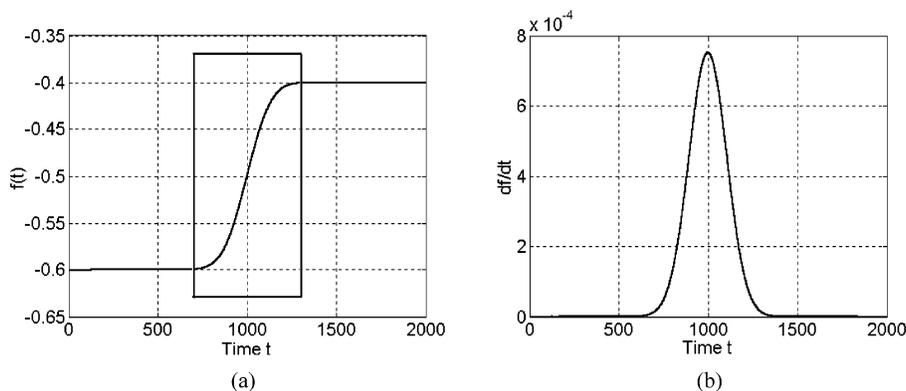
$$f * \frac{d^n g}{dt^n} = \frac{d^n f}{dt^n} * g \quad (14)$$

for any functions  $f, g \in L^2(\mathcal{R})$  and any integer  $n > 0$ . Equations 13 and 14 yield

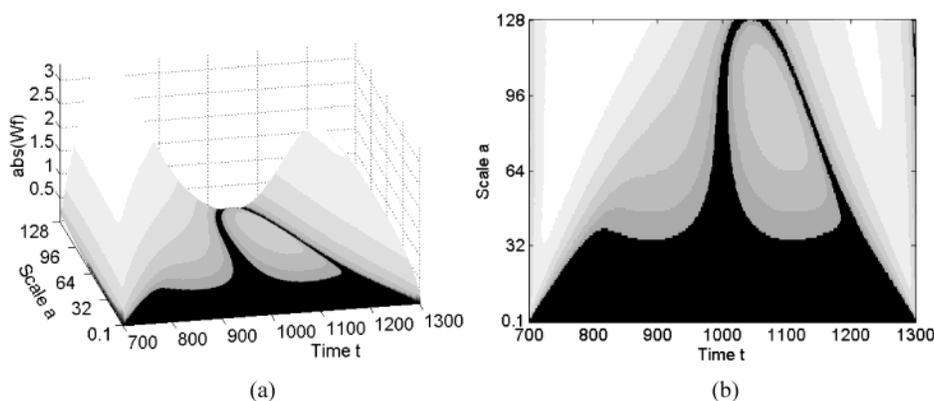
$$Wf(a,b) = ka^2 \left( \frac{d^2 f}{dt^2} * \theta_a \right)(b) \quad (15)$$

that is, the transform at each scale  $a$  is proportional to the second derivative of  $f$  smoothed by  $\theta_a$ . As a result, the inflection point can be localized by searching for a zero-crossing of  $Wf(a,b)$  along the  $b$ -axis. It should be noticed that the smoothing process may cause a shifting of the inflection point. As it will be shown in a simulated example, this shifting occurs when  $f(t)$  is not symmetrical around the inflection point. However, the shifting becomes less important as the scale becomes smaller, so that, in the limit  $a \rightarrow 0$ , the zero-crossing position will correspond exactly to the desired inflection point.

It should be noticed that, in the presence of noise, crossing points at small scales may not be reliable, and thus it is not possible to localize the inflection point by directly analyzing



**Figure 2.** (a) Simulated sigmoidal signal with an inflection point at  $t = 1000$ . The gray box indicates the region selected for analysis. (b) First derivative of the signal.



**Figure 3.** (a) Absolute value of the WT of the simulated sigmoidal signal. (b) Top view of the surface in (a).

the WT result for  $a \rightarrow 0$ . This problem is circumvented in this work by taking the zero-crossing of the WT at large scales and by using a linear extrapolation to estimate the position of the zero-crossing at  $a = 0$ . On the other hand, the use of too large scales is not recommended because of border effect problems.

In the convolution process, a border effect occurs when the translation parameter  $b$  is such that the wavelet support falls outside the interval where function  $f$  is defined. To complete the convolution operation,  $f$  is usually assumed to be zero outside this interval. Such procedure will generally cause a shift in the zero-crossing position of WT. Periodic or symmetric extensions of  $f$  may be employed to alleviate this problem, but in general it is not possible to eliminate it completely.

The border effect compromises the determination of the inflection point when the wavelet  $\psi_{a,b}$  has a support that contains the inflection point and also one of the borders of  $f$ . It is worth noting that some mother wavelets do not have a finite support width. It is the case, for instance, of the Mexican Hat wavelet depicted in Figure 1. In this case, the support  $I_\psi$  should be replaced by an effective support, that is, an interval in which  $|\psi(t)|$  is considerably larger than zero. For the Mexican Hat, an appropriate choice for this interval would be  $[-2, +2]$ , which results in an effective support width of 4.

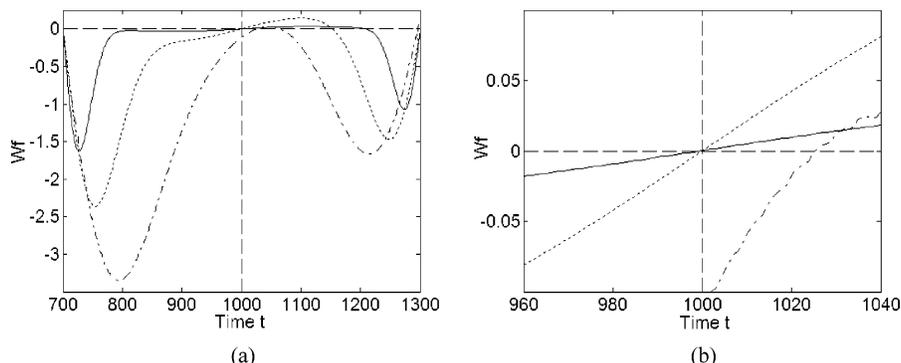
**Proposed Procedure for Choosing the Scales for the Analysis.** To achieve a compromise between minimizing the effect of noise and avoiding border effects, a heuristic procedure to choose the scales that will be included in the extrapolation is proposed here.

First, the analyst should select a time window defining the region where the inflection point is to be searched. Let  $t_{min}$  and  $t_{max}$  be the boundaries of this window and  $d = t_{max} - t_{min}$  be the window width. The value of  $d$  automatically defines the maximum scale to be employed. In fact, by adopting an effective support width of 4 for the Mexican Hat wavelet, the largest wavelet that fits inside the window is at scale  $d/4$ . However, this wavelet cannot be translated without falling outside the window. Thus, a reasonable choice is to take the largest scale as  $a_{max} = d/8$ . The smallest scale that can be reliably employed depends on the noise level. As a rule of thumb, a reasonable choice is to take the smallest scale as  $a_{min} = a_{max}/2 = d/16$ . To allow a more reliable fitting of the straight line that leads to the inflection point, three other scales, equally spaced between  $a_{min}$  and  $a_{max}$ , were employed in this work. Thus, the extrapolation procedure for determining the inflection point is based on WT at five scales:  $a_{max}$ ,  $7a_{max}/8$ ,  $6a_{max}/8$ ,  $5a_{max}/8$ , and  $a_{min}$ .

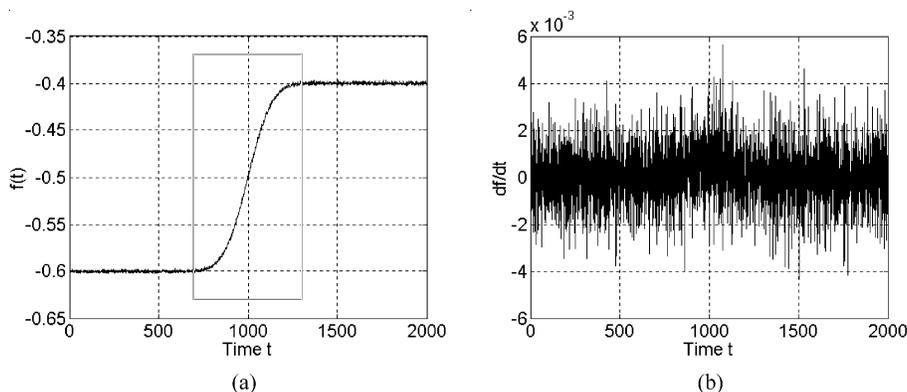
#### SIMULATED EXAMPLES

**Detection in the Absence of Noise.** Figure 2a presents a simulated sigmoidal signal with an inflection point at  $t = 1000$  (as can be seen from the peak of the first derivative in Figure 2b). The gray box indicates the region selected for analysis ( $t = 700-1300$ ). In this case,  $d = 600$ ,  $a_{min} = 37.5$ , and  $a_{max} = 75$ .

The Mexican Hat WT of this signal is depicted, in absolute value, in Figure 3a. Since the mother wavelet  $\psi(t)$  is symmetric about  $t = 0$  (Figure 1), the wavelet transform  $Wf(a,b)$  for a given value of the translation parameter  $b$  captures features of the signal  $f(t)$  around time  $t = b$ . Thus,



**Figure 4.** (a) WT at scales 37.5 ( $a_{min}$ , solid line), 75 ( $a_{max}$ , dotted line), and 128 (dash-dotted line). (b) Expanded view of the zero-crossing around  $t = 1000$ .



**Figure 5.** (a) Simulated sigmoidal signal with an added white Gaussian noise of standard deviation 0.001. (b) First derivative of the noisy signal.

for the sake of clarity in the discussion, the translation axis in the  $Wf$  graph was labeled as “Time  $t$ ”. The peaks on the left and right-hand side of the plot are caused by border effects. The peak on the left is larger because at this border the discontinuity of the signal with respect to zero is larger, as can be seen in Figure 2a (notice that the signal is negative). For convenience of visualization, a top view of the tridimensional WT plot is also shown in Figure 3b.

As can be seen, in the middle of the plots there is a valley, which is formed by zero crossings of WT and indicates the presence of an inflection point. A better characterization of the inflection point can be obtained by plotting cross sections of Figure 3a, as presented in Figure 4a for scales 37.5 ( $a_{min}$ ), 75 ( $a_{max}$ ), and 128. This figure shows that for each scale there are zero crossings with rising and falling behaviors. The zero crossing associated with the inflection point must have a rising behavior, because it is associated with the second derivative of the signal with a change in sign ( $k = -1$  in eq 11). Thus, it can be concluded that the zero crossing with falling behavior is actually caused by a border effect and only the zero crossing around  $t = 1000$  should be considered.

As can be seen from Figure 4b, the zero crossing occurs at exactly  $t = 1000$  for scales  $a_{min}$  and  $a_{max}$ , which is in agreement with the discussion presented in the Theoretical Basis. Moreover, for  $a = 128$ , there is a shift to the right because the wavelet is so wide that its tail reaches the border at the right-hand side of the signal. That is the reason why scales larger than  $a_{max}$  should not be included in the analysis.

**Detection in the Presence of Noise.** To illustrate the robustness of the proposed wavelet detection technique, the

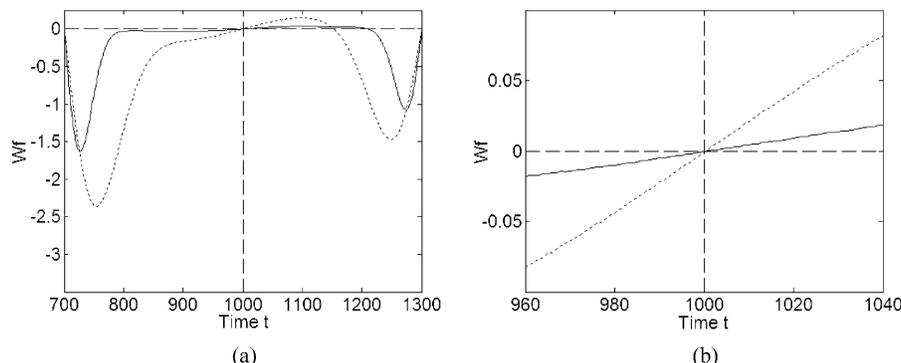
effect of noise will be now investigated. Figure 5a presents a noisy signal, which was obtained by adding white Gaussian noise of zero mean and a standard deviation of 0.001 to the signal in Figure 2a. As can be seen in Figure 5b, the inflection point can no longer be localized from the first derivative plot.

The WT of this signal for scales  $a_{min}$  (37.5) and  $a_{max}$  (75) is depicted in Figure 6a, and an expanded view of the central zero-crossing region is presented in Figure 6b. As can be seen, the zero crossing still occurs at exactly  $t = 1000$  even in the presence of noise.

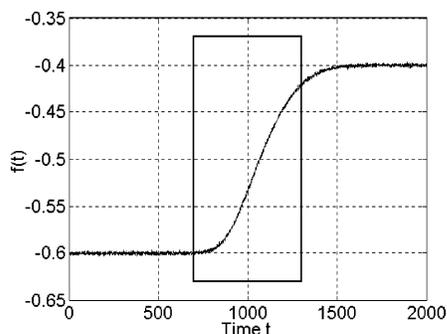
**Effect of Asymmetry around the Inflection Point.** Figure 7 presents a simulated sigmoidal signal, which has an inflection point at  $t = 1000$ , as in the previous cases. The signal is asymmetric in that its slope varies differently before and after the inflection point. White Gaussian noise with zero mean and a standard deviation of 0.001 was added to the signal as in the preceding example.

Figure 8a depicts the WT of the asymmetric signal in the zero-crossing region of interest for the five scales considered in the analysis ( $a_{max}$ ,  $7a_{max}/8$ ,  $6a_{max}/8$ ,  $5a_{max}/8$ ,  $a_{min}$  as discussed in the Theoretical Basis section). As can be seen, unlike the previous examples, the position of the inflection point cannot be determined from the zero crossing of the WT for a single scale. However, the combined information of the different scales can be used in the proposed linear extrapolation procedure, as shown in Figure 8b. As can be seen, the extrapolation leads to 1004 as an estimate of the position of the inflection point.

To assess the sensitivity of the estimate provided by the proposed strategy with respect to noise, 1000 simulations



**Figure 6.** (a) WT of the noisy signal at scales 37.5 ( $a_{min}$ , solid line) and 75 ( $a_{max}$ , dotted line). (b) Expanded view of the zero-crossing around  $t = 1000$ .



**Figure 7.** Simulated asymmetric sigmoidal signal with an added white Gaussian noise of standard deviation 0.001.

were carried out in a Monte Carlo fashion by adding different noise realizations to the asymmetric sigmoidal curve considered in this example. The results are presented in Figure 9 in the form of a histogram. As can be seen, the estimates of the position of the inflection point are located around the expected value. In fact, the average result of the 1000 simulations was exactly  $t = 1000$  with a standard deviation of 10. This finding shows that the estimate yielded by the proposed strategy is unbiased.

Finally, it is interesting to place some remarks regarding the effective support width of the mother wavelet. Figure 8a shows that, as the scale gets smaller, the slope of the WT around the zero-crossing decreases and the zero-crossing position becomes less reliable, as mentioned in the Theoretical Basis. In the proposed procedure, the smallest scale for the analysis is determined as  $a_{min} = d/(4S)$ , where  $S$  is the effective support width adopted for the mother wavelet. In the examples presented above,  $S$  was taken as 4 and thus  $a_{min} = d/16$ . If a larger  $S$  was adopted, the analysis would move to smaller scales, and the effect of noise would be more pronounced. For instance, by setting  $S = 6$  (instead of 4) and repeating the Monte Carlo simulation as above, the average result of the 1000 simulations is  $t = 999$  with a standard deviation of 20 (instead of 10).

On the other hand, if a smaller  $S$  was adopted, one might risk having border effect interferences in the determination of the inflection point because a substantial part of the wavelet tail would fall outside the time interval in which the analysis is performed. The value  $S = 4$  for the Mexican Hat wavelet was found to be a reasonable choice and led to good results in the PSA application considered in this work.

## EXPERIMENTAL SECTION

**Apparatus.** A lab-made potentiostat/galvanostat connected to a Metrohm model 663 VA Stand for polarographic and voltametric analysis and to a personal computer was used for PSA measurements. All operations and experimental parameters were controlled by the software of the potentiostat/galvanostat.

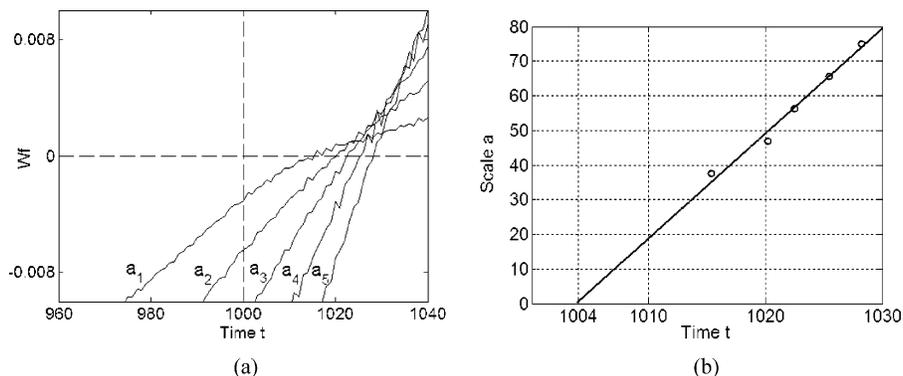
The electrochemical cell consisted of a glass vessel in which three electrodes were inserted. A rotating glassy carbon electrode, a platinum rod, and an Ag/AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl electrode were used as the working, counter, and reference electrode, respectively. All experiments were performed at room temperature ( $25 \pm 1$  °C).

**Reagents, Samples, and Solutions.** Deionized water purified with a Milli-Q Plus system (Millipore) and high purity reagents were used. The 2000 mg L<sup>-1</sup> Hg(II) stock solution was prepared from mercury(II) chloride salt (Merck, Germany) in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl. The 1000 mg L<sup>-1</sup> Cd(II) and Pb(II) stock solutions were prepared from their Titrisol (Merck, Germany) ampules in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl. The working standard addition solution, containing Pb(II) and Cd(II) with equal concentrations (10.0 mg L<sup>-1</sup>), was prepared by diluting stock solutions in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl. In the same way, two synthetic samples, containing the analytes with equal concentrations of 25 and 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  were prepared in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl and 50 mg L<sup>-1</sup> Hg(II).

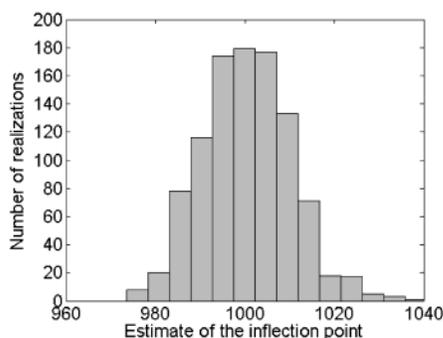
**Working Electrode Pretreatment.** Before mercury film deposition (plating), the glassy carbon electrode was polished with alumina 3  $\mu\text{m}$ , cleaned with 95% ethanol, and finally rinsed with deionized water.

**Analytical procedure.** About 10 mL of the nondeaerated synthetic sample was added into the measuring vessel, and the mercury film deposition was performed in stirred solution at  $-1.0$  V for 5 min. The analyte deposition was initiated by applying a potential of  $-1.0$  V at the working electrode during 30 s in a stirred solution. Subsequently, this potential was kept during 10 s without agitation, and then a stripping from  $-1.0$  to  $-0.1$  V was carried out. Immediately thereafter, a  $-0.1$  V standby potential was applied to the electrolytic cell in order to maintain the integrity of the mercury film. The same process was repeated for three increasing levels of standard addition. The stripping measurements were always carried out in triplicate.

Between each sample analysis, the used film was mechanically removed, and the glassy carbon surface was polished with a wet filter paper before another plating.



**Figure 8.** (a) WT of the asymmetric noisy signal at fixed scale values ( $a_1 = 37.5$ ,  $a_2 = 46.875$ ,  $a_3 = 56.25$ ,  $a_4 = 65.625$ ,  $a_5 = 75$ ). (b) Extrapolation graph adjusted to the zero crossing obtained at the five scales employed.



**Figure 9.** Histogram of the Monte Carlo simulation results (1000 realizations).

**Software.** Matlab 6.1 and its Wavelet Toolbox were used in all calculations.

## RESULTS AND DISCUSSION

A potential-versus-time curve of a sample containing equal concentrations ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) of Pb(II) and Cd(II) is presented in Figure 10a. The time interval between the stripping of the analytes, which is defined on the basis of the inflection points of the potential plateaus, is the analytical parameter that is proportional to the analyte concentration.<sup>22,23</sup> However, those inflection points can hardly be seen in the first derivative curve (Figure 10b), thus preventing an accurate measurement of the time interval between analyte stripping. Filtering techniques may be employed to minimize the noise, but in general they have the side effect of displacing the peaks. To overcome this problem, the proposed WT strategy was applied to the PSA curves. The gray boxes in Figure 10a,b indicate a region that will be used for illustration of the proposed procedure for inflection point localization.

Figure 11a shows an expanded view of the PSA curve region selected for analysis. In this case, the width of the analysis window is  $d = 5174 - 4469 = 705$ . Thus, the maximum and minimum scales to be employed are  $a_{\text{max}} = d/8 = 88$  and  $a_{\text{min}} = a_{\text{max}}/2 = 44$ , respectively. Figure 11b shows the WT result at the five scales employed in the analysis ( $a_{\text{max}}$ ,  $7a_{\text{max}}/8$ ,  $6a_{\text{max}}/8$ ,  $5a_{\text{max}}/8$ ,  $a_{\text{min}}$ ). As can be seen, there are zero-crossings with a rising behavior in the range 4800–5000 time counts, which are associated to the inflection point needed for PSA.

Figure 12a shows an expanded view of the zero-crossing region of interest. The zero-crossing positions were used to build a straight line that allows the localization of the

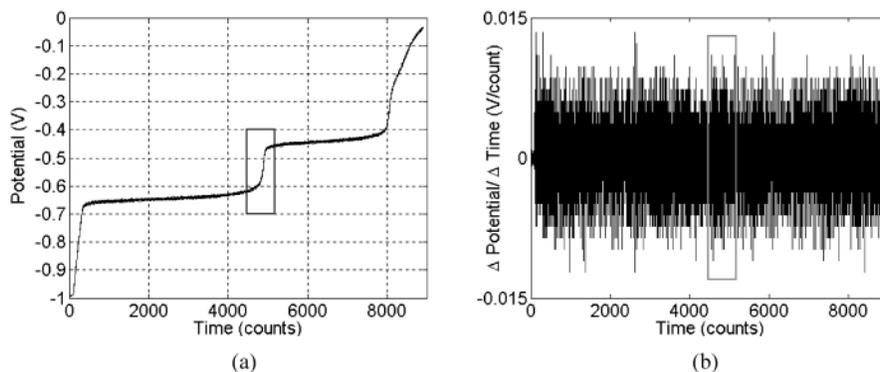
inflection point, as shown in Figure 12b. As can be seen, in this case the extrapolation leads to an estimate of 4892 time counts as the position of the desired inflection point. It is worth noting that the extrapolation line has a negative slope in this case, unlike the line obtained in the simulated example (Figure 8b). This difference is due to the fact that the PSA curve in Figure 11a and the simulated curve in Figure 7 have different types of asymmetry. The PSA curve has a sharper concavity at its right-hand side, whereas the simulated curve exhibits the opposite behavior.

The results of applying the proposed WT-PSA strategy to two samples containing Cd(II) and Pb(II) in equal concentrations ( $25$  and  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  in samples A and B, respectively) are presented in Table 1. For comparison, the values obtained by using the derivative PSA curve (DPSA) after a filtering procedure are also shown. In this case, several filtering techniques (Savitsky-Golay, Moving Average, Fourier Transform)<sup>17</sup> were tested, and the best results were obtained by using a Windowed Fourier Transform (WFT) with a 50-point window. The smoothing is accomplished by removing Fourier components with frequencies higher than  $1/(50\Delta t)$  where  $\Delta t$  is the sampling time ( $5000 \text{ points s}^{-1}$ ). The frequency-domain apodization function was a parabola with a maximum of 1 at zero frequency and falling to zero at the cutoff frequency defined above.

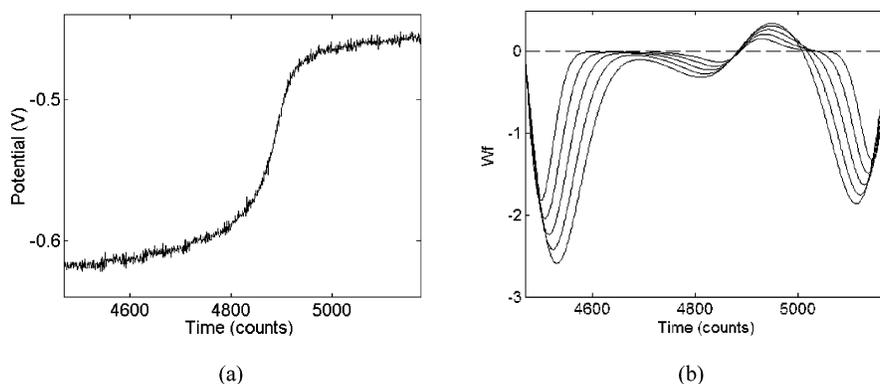
The results in Table 1 show that WT-PSA and WFT-DPSA procedures led to similar results. In two cases (Pb in sample A and Cd and in sample B), WT-PSA resulted in more accurate determinations. Moreover, in the case of Pb in sample A, WT-PSA also resulted in a smaller standard deviation. In addition, it should be emphasized that the use of WT-PSA reduces the workload of the analyst, in comparison with traditional smoothing techniques, in that there is no need to choose appropriate filtering parameters (such as the technique to be employed as well as shape and width of the apodization function).

## CONCLUSIONS

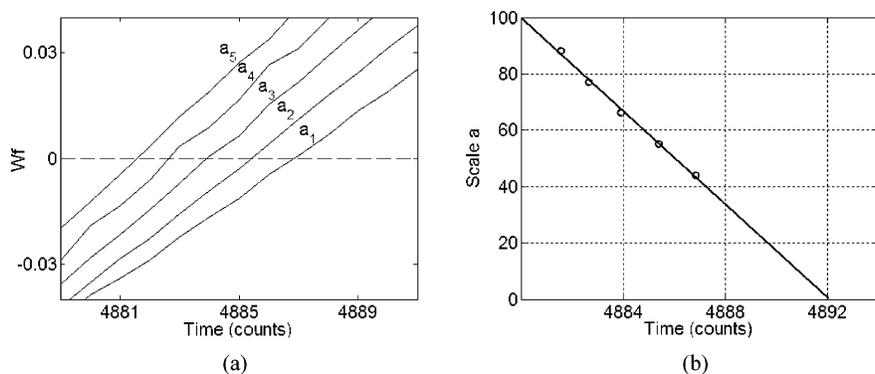
This paper proposed a novel multiscale strategy for localizing inflection points in signals, with emphasis on analytical applications. On the basis of a theoretical discussion and also of simulated examples, it was shown that the zero crossings of the WT of a signal can be used for the localization of the inflection point either directly (symmetric curves) or through a linear extrapolation procedure (asymmetric curves). The results of a Monte Carlo simulation for



**Figure 10.** (a) Experimental PSA curve for a sample with equal concentrations ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) of Pb and Cd. (b) First derivative of the PSA curve. The gray box in (a) and (b) indicates the region selected for analysis.



**Figure 11.** (a) Region selected for the analysis in the PSA curve. (b) WT of the selected region at the five scale values employed in the analysis (44, 55, 66, 77, 88).



**Figure 12.** (a) Expanded view of the WT around the zero-crossing region of interest ( $a_1 = 44$ ,  $a_2 = 55$ ,  $a_3 = 66$ ,  $a_4 = 77$ ,  $a_5 = 88$ ). (b) Extrapolation graph adjusted to the zero-crossing positions obtained at the five scales employed.

**Table 1.** Average Analyte Concentrations ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) Obtained by the Proposed WT-PSA Strategy and by Analyzing the DPSA Curve after a WFT Smoothing<sup>a</sup>

| sample | WT-PSA         |                | WFT-DPSA       |                | expected values |    |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----|
|        | Cd             | Pb             | Cd             | Pb             | Cd              | Pb |
| A      | 27 ( $\pm 3$ ) | 25 ( $\pm 1$ ) | 27 ( $\pm 3$ ) | 26 ( $\pm 3$ ) | 25              | 25 |
| B      | 50 ( $\pm 2$ ) | 48 ( $\pm 1$ ) | 49 ( $\pm 2$ ) | 48 ( $\pm 1$ ) | 50              | 50 |

<sup>a</sup> The values in parentheses are standard deviations obtained from three repeated analyses.

noisy curves showed that the proposed strategy is unbiased in that its expected result is the actual position of the inflection point.

The utility of the proposed WT strategy was also demonstrated in a problem involving the determination of Pb and Cd with low concentration levels by PSA. In this

application, it was found that the sigmoidal curves exhibited an asymmetric behavior, and thus the linear extrapolation process was needed. The WT-PSA results were in good agreement with the expected values and were slightly better than those obtained by analyzing the first derivative of the PSA curves after smoothing by a WFT. It is worth noting that the use of WT-PSA reduces the workload of the analyst, because it does not require a preliminary smoothing on the signal, which can be very time-consuming due to the need of an appropriate selection of the filtering parameters.

It is interesting to note that the asymmetric behavior verified in the PSA curves is also found in several analytical signals. For instance, potentiometric titration curves will only be symmetric if the participants in the titration react with one another in an equimolar ratio and also if the electrode reaction is perfectly reversible.<sup>21</sup> The former condition is lacking in many oxidation/reduction titrations, such as the

titration of iron(II) with permanganate.

Finally, it should be emphasized that, as demonstrated in the simulated examples, the proposed strategy works equally well for symmetric and asymmetric curves. Thus, it can be regarded as a general tool for the determination of inflection points.

#### ACKNOWLEDGMENT

The authors thank FINEP-CTPETRO (Proc. 0652/00) science funding program, PROCAD/CAPES (Proc. 0064/01-7), and PRONEX/CNPq (Proc. 015/98) for partial financial support. The research fellowships granted by the Brazilian agencies CNPq and CAPES are also gratefully acknowledged.

#### REFERENCES AND NOTES

- Brown, P. J.; Fearn, T.; Vannucci, M. Bayesian wavelet regression on curves with application to a spectroscopic calibration problem. *J. Am. Stat. Assoc.* **2001**, *96*, 398–408.
- Alsberg, B. K.; Woodward, A. M.; Winson, M. K.; Rowland, J. J.; Kell, D. B. Variable selection in wavelet regression models. *Anal. Chim. Acta* **1998**, *368*, 29–44.
- Depczynski, U.; Jetter, K.; Molt, K.; Niemoller, A. Quantitative analysis of near-infrared spectra by wavelet coefficient regression using a genetic algorithm. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1999**, *47*, 179–187.
- Jetter, K.; Depczynski, U.; Molt, K.; Niemoller, A. Principles and applications of wavelet transformation of chemometrics. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *420*, 169–180.
- Eriksson, L.; Trygg, J.; Johansson, E.; Bro, R.; Wold, S. Orthogonal signal correction, wavelet analysis, and multivariate calibration of complicated process fluorescence data. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *420*, 181–195.
- Trygg, J.; Wold, S. PLS regression on wavelets compressed NIR spectra. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1998**, *42*, 209–220.
- Vogt, F.; Tacke, M. Fast principal component analysis of large data sets. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2001**, *59*, 1–18.
- Coelho, C. J.; Galvão, R. K. H.; Araújo, M. C. U.; Pimentel, M. F.; Silva, E. C. A linear semi-infinite programming strategy for constructing optimal wavelet transforms in multivariate calibration problems. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2003**, *43*, 928–933.
- Coelho, C. J.; Galvão, R. K. H.; Araújo, M. C. U.; Pimentel, M. F.; Silva, E. C. A Solution to the Wavelet Transform Optimization Problem in Multicomponent Analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2003**, *66*, 205–217.
- Mallat, S.; Hwang, W. L. Singularity detection and processing with wavelets. *IEEE Trans. Information Theory* **1992**, *38*, 617–643.
- Bakshi, B. R. Multiscale Analysis and Modeling Using Wavelets. *J. Chemom.* **1999**, *13*, 415–434.
- Liu, X. F.; Wang, H. G.; Huang, S. J.; Gu, H. C. Analysis of Electrochemical Noise with Wavelet Transform. *Corrosion* **2001**, *57*, 843–852.
- Liew, K. M.; Wang, Q. Application of Wavelet Theory for Crack Identification in Structures. *J. Eng. Mechan.* **1998**, *124*, 152–157.
- Li, C. W.; Zheng, C. X.; Tai, C. F. Detection of ECG characteristic points using wavelet transforms. *IEEE Trans. Biom. Eng.* **1995**, *42*, 21–28.
- Smrcok, L.; Durik, M.; Jorik, V. Wavelet Denoising of Powder Diffraction Patterns. *Powder Diffrac.* **1999**, *14*, 300–304.
- Galvão, R. K. H.; Araújo, M. C. U.; Saldanha, T. C. B.; Visani, V.; Pimentel, M. F. Estudo Comparativo sobre Filtragem de Sinais Instrumentais Usando Transformadas de Fourier e Wavelet. *Quim. Nova* **2001**, *24*, 874–884.
- Beebe, K. R.; Pell, R. J.; Seasholtz, M. B. *Chemometrics: A Practical Guide*; John Wiley: New York, 1998.
- Sadler, D. A.; Boulo, P. R.; Soraghan, J. S.; Littlejohn, D. Tutorial guide to the use of wavelet transforms to determine peak shape parameters for interference detection in graphite-furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta B* **1998**, *53*, 821–835.
- Sadler, D. A.; Littlejohn, D.; Boulo, P. R.; Soraghan, J. S. Application of wavelet transforms to determine peak shape parameters for interference detection in graphite-furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta B* **1998**, *53*, 1015–1030.
- Bos, M.; Hoogendam, E. Wavelet Transform for the Evaluation of Peak Intensities in Flow-Injection Analysis. *Anal. Chim. Acta* **1992**, *267*, 73–80.
- Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*; Saunders College Publishing: Fort Worth, 1992.
- Estela, J. M.; Tomás, C.; Cladera, A.; Cerdá, V. Potentiometric Stripping Analysis: A Review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1995**, *25*, 91–141.
- Jagner, D. Potentiometric Stripping Analysis – A Review. *Analyst* **1982**, *107*, 593–599.
- Daubechies, I. *Ten Lectures on Wavelets*; Society for Industrial and Applied Mathematics: Philadelphia, 1992.
- Alsberg, B. K.; Woodward, A. M.; Kell, D. B. An introduction to wavelet transforms for chemometricians: A time-frequency approach. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1997**, *37*, 215–239.
- Rioul, O.; Vetterli, M. Wavelets and Signal Processing. *IEEE Signal Proc. Mag.* **1991**, *8*, 14–38.
- Walczak, B. *Wavelets in Chemistry*; Elsevier Science: New York, 2000.
- Carlson, B.; Carson, B.; Crilly, P. B.; Rutledge, J. C. *Communication Systems*; McGraw-Hill: New York, 2001.

CI034112W