

Rafael Marques do Nascimento

**Diferenciação Numérica via Regularização de Tikhonov
Multiparamétrica**

Recife

fevereiro/2020



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOMETRIA E ESTATÍSTICA APLICADA

Diferenciação Numérica via Regularização de Tikhonov Multiparamétrica

Tese julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Biometria e Estatística Aplicada, defendida e aprovada por unanimidade em 28/02/2020 pela comissão examinadora

Área de concentração: Biometria e Estatística Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Adauto José Ferreira de Souza

Recife

fevereiro/2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- N244d Nascimento, Rafael Marques do
Diferenciação numérica via regularização de Tikhonov multiparamétrica / Rafael Marques do Nascimento. - 2020.
88 f. : il.
- Orientador: Aduino Jose Ferreira de Souza.
Inclui referências.
- Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Biometria e Estatística Aplicada, Recife, 2020.
1. diferenciação numérica. 2. suavização de dados. 3. regularização multiparâmetro. 4. espectro derivada. 5. problemas inversos. I. Souza, Aduino Jose Ferreira de, orient. II. Título

CDD 519.5

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOMETRIA E ESTATÍSTICA APLICADA
Diferenciação Numérica via Regularização de Tikhonov Multiparamétrica

Rafael Marques do Nascimento

Tese julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Biometria e Estatística Aplicada, defendida e aprovada por unanimidade em 28/02/2020 pela comissão examinadora

Orientador:

Prof. Dr. Adauto José Ferreira de Souza
Orientador

Banca examinadora:

Prof. Dr. Moacyr Cunha Filho
Departamento de Estatística e
Informática - UFRPE

Prof. Dr. Anderson Luiz da Rocha e Bardosa
Departamento de Física - UFRPE

Prof. Dr. Carlos Alberto de Souza Filho
IFPB - Campus João Pessoa

Prof. Dr. Jairo Rocha Ricardo de Oliveira
Departamento de Física - UFRPE

*Dedico este trabalho à minha mãe,
às minhas irmãs e a todos os meus irmãos
de cor e de causa.*

Agradecimentos

Ao professor Aduino José Ferreira de Souza, pela orientação neste trabalho.

À minha família, especialmente a minha mãe, Josefa Marques, pelo amor incondicional. E a Janaina Marques, pelo apoio e as palavras de conforto em momentos difíceis.

Ao meu companheiro Robson Francisco, pela parceria pelo amor dedicado e por fazer essa jornada ser mais leve.

Às amigas que me auxiliaram no cumprimento dessa obra, Raquel Costa e Jeniffer Johana.

Ao Programa de Pós-Graduação em Biometria e Estatística Aplicada (PPGBEA) da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Ao secretário do PPGBEA Marco Antônio.

Ao Instituto Federal do Sertão Pernambucano, pelo apoio.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Resumo

Muitos problemas práticos requerem minimizar um custo ou maximizar um ganho, ou, de alguma forma, encontrar a solução ótima de um problema. A formulação de um modelo matemático de um problema real frequentemente implica em um modelo expresso por uma equação diferencial, isto é, uma equação que contém uma função desconhecida e algumas de suas derivadas. Embora seja frequentemente impossível encontrar uma fórmula explícita para a solução de uma equação diferencial, aproximações numéricas podem fornecer a informação necessária. Em muitas investigações científicas e aplicações práticas surge a necessidade da diferenciação numérica. A dificuldade em realizar tal operação consiste no fato de que a diferenciação numérica é um problema mal posto no sentido de Hadamard (a solução não depende continuamente dos dados). Quando realizada sem o devido cuidado, a diferenciação tende a amplificar o ruído, característica inerente a problemas reais, levando a resultados não confiáveis. Nesse sentido, torna-se necessário o desenvolvimento de metodologias capazes de fornecer uma aproximação a essas derivadas, cuja resposta seja simultaneamente precisa e estável (no sentido de manter o ruído sob controle). O problema da diferenciação numérica pode ser abordado através dos métodos de regularização. Neste trabalho propomos a generalização ao caso multiparâmetro do método de diferenciação/suavização de dados experimentais por regularização de Tikhonov. A generalização ao caso multiparâmetro visa uma melhor flexibilidade e otimização do ajuste aos casos em que o uso de um único parâmetro é problemático. O método recebe como entrada um conjunto discreto de dados experimentais e produz como saída a primeira e segunda derivada, fornecendo ainda uma aproximação suave da curva dos dados originais. Como resultado da pesquisa, este texto traz os dois artigos iniciais resultantes deste estudo. No primeiro artigo são apresentados os conceitos gerais do método multiparâmetro e o desenvolvimento matemático necessário para a implementação. O desempenho do método é demonstrado por experimentos numéricos, aplicando-o a dados simulados e dados retirados da literatura publicada. O segundo artigo trata de uma aplicação específica dessa metodologia, especificamente o método de diferenciação é aplicado a espectrofotometria derivada, que consiste em converter um espectro normal nos espectros correspondentes de primeira e segunda derivada. Neste caso, também é feita aplicação com dados simulados e dados retirados da literatura. O método generalizado ao caso multiparâmetro mostrou-se especialmente útil para determinar derivadas numéricas aos casos onde o ajuste uniparamétrico mostrou-se insuficiente. Além disso, o método independe de uma suposição sobre a forma funcional obedecida pelos dados, o método é independente de modelo teórico o que facilita sua aplicação. E ainda, o método pode ser usado para suavização e interpolação de dados.

Palavras-chave: diferenciação numérica. suavização de dados. regularização de Tikhonov multiparâmetro. conversão espectral. espectro derivada. problemas inversos.

Abstract

Many practical problems require minimizing a cost or a maximizing a gain, or somehow finding the optimal solution to a problem. Formulating a mathematical model of a real problem often implies a model expressed by a differential equation, that is, an equation that contains an unknown function and some of its derivatives. Although it is often impossible to find an explicit formula for solving a differential equation, numerical approximations can provide the necessary information. In many scientific investigations and practical applications the need for numerical differentiation arises. The difficulty in performing such an operation lies in the fact that numerical differentiation is an ill-posed problem in Hadamard's definition (the solution does not depend on the data continuously). When performed without due care, differentiation tends to amplify noise, a characteristic inherent in real problems, leading to unreliable results. In this sense, it is necessary to develop methodologies capable of providing an approximation to these derivatives, whose response is simultaneously accurate and stable (to keep noise under control). The problem of numerical differentiation can be addressed through regularization methods. In this work we propose the generalization to the multi-parameter case of the method of differentiation/smoothing of experimental data by Tikhonov regularization. Multi-parameter case generalization aims at better flexibility and optimization of fit to cases where the use of a single parameter is problematic. The method receives as input a discrete set of experimental data and outputs the first and second derivative, still providing a smooth approximation of the curve of the original data. As a result of the research, this text brings the two initial articles from this study. In the first article, we present the general concepts about the multi-parameter method and the mathematical development necessary for the implementation. The performance of the method is demonstrated by numerical experiments, applying it to simulated data and data from the published literature. The second article deals with a specific application of this methodology, specifically the differentiation method is applied to derived spectrophotometry, which consists in converting a normal spectrum into the corresponding first and second derivative spectra. In this case, application is also made with simulated data and data taken from the literature. The generalized method for the multi-parameter case proved to be especially useful to determine numerical derivatives for cases where the uniparametric adjustment was insufficient. Moreover, the method is independent of an assumption about the functional form obeyed by the data, the method is independent of the theoretical model which facilitates its application. Also, the method can be used for smoothing and tweening data.

Key-words: numerical differentiation. data smoothing. multi-parameter Tikhonov regu-

larization. Spectral conversion. Derivative spectra. inverse problem.

Lista de Figuras

- Figura 1 – (a), (c) e (e): Simulação S_1 ; (b), (d) e (f): Simulação S_2 . (a) - (b): $y(x)$ exato - curva tracejada; $y^C(x)$ calculado - curva contínua; $y(x)$ +ruído - pontos. (c) - (d): d^2y/dx^2 exata - curva tracejada; d^2y/dx^2 calculada - curva contínua. (e) - (f): dy/dx exata - curva tracejada; dy/dx calculada - curva contínua. 37
- Figura 2 – Simulação S_3 . (a): $y(x)$ exato - curva tracejada; $y^C(x)$ calculado - curva contínua; $y(x)$ +ruído - pontos. (b): d^2y/dx^2 exata - curva tracejada; d^2y/dx^2 calculada - curva contínua. (c): dy/dx exata - curva tracejada; dy/dx calculada - curva contínua. 38
- Figura 3 – (a), (c) e (e): Simulação S_4 ; (b), (d) e (f): Simulação S_5 . (a) - (b): $y(x)$ exato - curva tracejada; $y^C(x)$ calculado - curva contínua; $y(x)$ +ruído - pontos. (c) - (d): d^2y/dx^2 exata - curva tracejada; d^2y/dx^2 calculada - curva contínua. (e) - (f): dy/dx exata - curva tracejada; dy/dx calculada - curva contínua. 41
- Figura 4 – Simulação S_6 . (a): $y(x)$ exato - curva tracejada; $y^C(x)$ calculado - curva contínua; $y(x)$ +ruído - pontos. (b): d^2y/dx^2 exata - curva tracejada; d^2y/dx^2 calculada - curva contínua. (c): dy/dx exata - curva tracejada; dy/dx calculada - curva contínua. 42
- Figura 5 – (a) Dados de posição angular de Pezzack, Norman e Winter (1977) - curva tracejada; a curva contínua é recalculada pelo método de diferenciação multiparâmetro. (b) Curva contínua é a curva de aceleração angular calculada pelo método de diferenciação multiparâmetro; a curva tracejada é a curva aceleração angular calculada pelo filtro F1 de Corradini, Fioretti e Leo (1993). 44
- Figura 6 – (a) Espectro de absorção digitalizado de Marković et al. (2015) - curva tracejada; a curva contínua é o espectro recalculado pelo método de diferenciação multiparâmetro. (b) Curva contínua é o espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro; curva tracejada é o espectro derivada de segunda ordem relatado por Marković et al. (2015). 46

- Figura 7 – (a) Sinal ruidoso simulado e sinal suavizado pelo método de diferenciação multiparâmetro, dado pela curva contínua em preto. (b) A curva tracejada é o espectro derivada exato, a curva contínua em preto é o espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro e a curva contínua em azul é o espectro derivada relatado por Li et al. (2018). (c) A curva tracejada é o sinal simulado sem adição de ruído e a curva contínua é o sinal suavizado pelo método de diferenciação multiparâmetro. 58
- Figura 8 – (a) A curva tracejada é o espectro de absorção de raubasina digitalizado de El-Sayed (2009); a curva contínua é o espectro recalculado pelo método de diferenciação multiparâmetro. (b) A curva contínua é o espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro; a curva tracejada é o espectro derivada relatado por El-Sayed (2009). (c) A curva contínua é o espectro derivada de primeira ordem calculado pelo método de diferenciação; a curva tracejada é o espectro derivada relatado por El-Sayed (2009). 60
- Figura 9 – (a) A curva tracejada é o espectro de absorção de metadona digitalizado de Gill, Bal e Moffat (1982); a curva contínua é o espectro recalculado pelo método de diferenciação multiparamétrico. (b) A curva contínua é o espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparamétrico; a curva tracejada é o espectro derivada de segunda ordem de metadona relatado por Gill, Bal e Moffat (1982). 63
- Figura 10 – (a) A curva tracejada é o espectro de absorção de anfetamina digitalizado de Gill, Bal e Moffat (1982); a curva contínua é o espectro recalculado pelo método de diferenciação multiparamétrico. (b) A curva contínua é o espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparamétrico; a curva tracejada é o espectro derivada de segunda ordem de anfetamina relatado por Gill, Bal e Moffat (1982). 63

Lista de tabelas

Tabela 1	– Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para as simulações S_1, S_2 e S_3 . . .	38
Tabela 2	– Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para as simulações S_4, S_5 e S_6 . . .	40
Tabela 3	– Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para os dados de posição angular. . .	44
Tabela 4	– Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para o espectro de tolueno. . . .	45
Tabela 5	– Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para o sinal espectral simulado. . .	57
Tabela 6	– Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para o espectro de raubasina. . . .	59
Tabela 7	– Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para o espectro de metadona. . . .	62
Tabela 8	– Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para o espectro de anfetamina. . .	62

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Problemas diretos, inversos e mal postos	1
1.2	Diferenciação Numérica e Regularização	3
1.3	Organização da Tese	7
2	Regularização	8
2.1	Operadores de Regularização	8
2.2	Regularização de Tikhonov	9
2.2.1	Regularização de Tikhonov na Forma Discreta	11
2.2.2	Regularização de Tikhonov no Caso Linear Discreto	11
2.3	Escolha do Parâmetro de Regularização	12
2.3.1	Validação Cruzada Generalizada	14
2.3.2	Curva-L	14
2.3.3	O método de Regińska	14
2.3.4	Ponto-Fixo	15
2.4	Regularização de Tikhonov com múltiplos parâmetros	15
3	Método de Diferenciação Numérica	18
3.1	Equação integral para segunda derivada	18
3.2	Equação discretizada	19
3.3	Regularização de Tikhonov	20
3.4	Validação Cruzada Generalizada	22
4	Diferenciação numérica e suavização de dados por regularização de Tikhonov multiparâmetro	24
4.1	Introdução	26
4.2	Material e métodos	27
4.2.1	Dados	27
4.2.2	Método de Diferenciação Numérica com múltiplos parâmetros	28
4.2.2.1	Equação integral para segunda derivada	28
4.2.2.2	Equação discretizada	28
4.2.2.3	Regularização de Tikhonov multiparâmetro	30
4.2.3	Escolha dos parâmetros de regularização	31
4.2.3.1	Estrutura de um parâmetro	31
4.2.3.2	Estrutura multiparâmetros	33

4.2.4	Critérios para estimar precisão dos ajustes	33
4.3	Experimentos numéricos e discussão	34
4.3.1	Experimento 1: diferenciação numérica com dois parâmetros	34
4.3.2	Experimento 2: diferenciação numérica com três parâmetros	39
4.3.3	Diferenciação de dados em análise de movimento	42
4.3.4	Espectro derivada de tolueno	44
4.4	Conclusão	46
5	Regularização de Tikhonov multiparâmetro aplicada em espectrofotometria derivada	47
5.1	Introdução	49
5.2	Material e métodos	50
5.2.1	Dados	50
5.2.2	Métodos Numéricos	50
5.2.2.1	Declaração do problema: formalismo de variáveis contínuas	50
5.2.2.2	Formalismo de álgebra linear	51
5.2.2.3	Regularização de Tikhonov multi-parâmetro	52
5.2.2.4	Validação Cruzada Generalizada	54
5.2.3	Critérios para estimar precisão dos ajustes	55
5.3	Experimentos numéricos e discussão	55
5.3.1	Aplicação em um sinal espectral simulado	56
5.3.2	Espectro de Absorção Ultravioleta de uma mistura de raubasina	58
5.3.3	Espectro de Absorção UV-Visível de metadona e anfetamina	61
5.4	Conclusão	64
6	Considerações finais	65
	Referências Bibliográficas	66

1 Introdução

A diferenciação numérica é um problema clássico mal posto e, ao longo do texto o conceito de problema mal posto será referido com frequência. Dessa forma, antes de abordar sobre o problema da diferenciação numérica, iremos discorrer de forma breve sobre o conceito de problemas mal postos.

1.1 Problemas diretos, inversos e mal postos

Dizemos que dois problemas são inversos se a formulação de um depende da solução do outro. Quando temos um par de problemas com esta propriedade e um destes problemas foi estudado mais cedo e, talvez, mais detalhadamente, dizemos que este é o problema direto e o outro é o problema inverso (KELLER, 1976).

O mais famoso problema inverso para a comunidade matemática consiste em responder a seguinte pergunta: "Você é capaz de determinar a forma de um tambor pelo som que ele emite?". Este problema persistiu por muito tempo, a resposta foi dada no trabalho de Gordon, Webb e Wolpert (1992), que demonstraram que dois tambores diferentes podem emitir o mesmo som (SILVA NETO; MOURA NETO, 2005). Usualmente, grande parte dos problemas inversos apresentam essa característica, isto é, admitem a possibilidade da existência de mais de uma solução. Este fato implica no desenvolvimento de ferramentas matemáticas que permitam a escolha da solução mais adequada para um problema específico (MONTEIRO; ROBERTY; SILVA NETO, 2004).

Muitos sistemas ou processos físicos das ciências são descritos por um conjunto de informações denominados de entrada, sistema e saída. A entrada refere-se ao estímulo que é fornecida ao sistema a fim de produzir algum efeito, uma saída.

Comumente, a conexão entre o processo físico e sua modelagem matemática é descrita por meio de uma equação do tipo:

$$K(x) = y \tag{1.1}$$

onde $K : X \rightarrow Y$ é um operador, $x \in X$ é a função entrada, $y \in Y$ é a função saída (dados), com X e Y espaços normados.

O problema de calcular a resposta (ou saída) de um sistema, dado o modelo e a função de entrada, é em geral, relativamente simples de ser resolvido e é conhecido como problema direto. Já o problema inverso, consiste em determinar a causa (ou entrada) desconhecida a partir de efeitos desejados ou observados. Em outras palavras, sendo conhecida a função y e o operador K , o problema inverso corresponde à inversão do operador, caso exista.

Em situações práticas, a função de dados y é obtida experimentalmente, logo está sujeita a erros de medição. Dessa forma, trabalhamos com um valor aproximado de y_{exato} com certo nível de ruído, ou seja, $y = y_{exato} + \epsilon$.

No processo de resolução de um problema inverso, deve ser feita uma análise prévia com relação a questões de existência, unicidade e estabilidade de soluções. Pois, se a função y não pertence ao espaço imagem do operador, então (1.1) não tem solução. Outra possibilidade é que K seja não injetor (isso significa que K^{-1} não existe), caso em que podem existir muitas soluções. Por último, a estabilidade é necessária se desejamos assegurar que pequenas variações nos dados produzem pequenas mudanças na solução, ou seja, precisamos saber se a solução depende continuamente dos dados. Os requisitos de existência, unicidade e estabilidade formam o conceito de problema bem-posto definido pelo matemático francês J. S. Hadamard.

Segundo [Hadamard \(1902\)](#), um problema é definido como bem posto caso suas soluções satisfaçam os seguintes requisitos:

- existência - a solução existe;
- unicidade - a solução é única;
- estabilidade - a solução depende continuamente dos dados de entrada do problema.

Se uma das propriedades não é satisfeita, o problema é dito mal posto. A característica típica de problemas inversos é que frequentemente eles tratam de modelos matemáticos que são mal postos. Existência e unicidade podem ser mais facilmente contornadas, através da ampliação ou redução do espaço solução. Quando a solução do problema não depende continuamente dos dados de entrada, utiliza-se os métodos de regularização, em que, com informações adicionais (a priori) sobre a solução, tal como suavidade, é possível restaurar a estabilidade e construir algoritmos numéricos eficientes ([MUNIZ, 1999](#)).

1.2 Diferenciação Numérica e Regularização

Em um problema real normalmente deseja-se explicar um fenômeno com base na maneira em que os valores presentes variam. A interpretação de taxas de variação de grandezas é uma das motivações para a definição formal das derivadas. Muitos problemas práticos requerem minimizar um custo ou maximizar um ganho, ou, de alguma forma, encontrar a solução ótima de um problema. A formulação de um modelo matemático de um problema real frequentemente implica em um modelo expresso por uma equação diferencial, isto é, uma equação que contém uma função desconhecida e algumas de suas derivadas. Embora seja frequentemente impossível encontrar uma fórmula explícita para a solução de uma equação diferencial, aproximações numéricas podem fornecer a informação necessária (STEWART, 2009).

A diferenciação é uma operação rotineira nas ciências visto que muitas situações práticas envolvem a caracterização da mudança das variáveis no tempo e no espaço. De fato, muitas das leis e outras generalizações que desempenham um papel fundamental são baseadas na forma previsível pelas quais as variações se manifestam no mundo físico (CHAPRA; CANALE, 2011). Um exemplo importante é a segunda lei de Newton, que é enunciada em termos da variação da posição de um objeto com relação ao tempo.

Segundo Nascimento (2015), a necessidade da diferenciação numérica surge de vários problemas matemáticos e aplicações práticas como, por exemplo, métodos numéricos para a solução de equações diferenciais ordinárias (MILNE, 1953); problemas inversos em equações físico-matemáticas (ENGL; HANKE; NEUBAUER, 1996; WANG; JIA; CHENG, 2002); solução do problema da equação integral de Abel (GORENFLO; VESSELLA, 1991); identificação dos pontos de descontinuidade em processamento de imagem (DEANS, 1983); análise termodinâmica de dados para a interface de solução de mercúrio (FAWCETT; KENT, 1970); problema de obtenção da taxa de perda de massa em calorimetria (STAGGS, 2005), etc.

Uma das abordagens mais comum no cálculo de derivadas numéricas é a aproximação por diferenças finitas, em que a aproximação da derivada de uma função em um dado ponto baseia-se nos valores da função na vizinhança deste ponto. A precisão da aproximação por diferenças finitas depende da precisão dos pontos do conjunto de dados, do espaçamento entre os pontos e da fórmula específica usada na aproximação (GILAT; SUBRAMANIAM, 2008). Uma das desvantagens deste método é que, o mesmo não se aplica quando a quantidade de dados é muito grande. Essa dificuldade é devido ao fato de que a diferenciação é um problema mal-posto no sentido de Hadamard (HADAMARD, 1902; HADAMARD, 1923).

Dentre os trabalhos que tratam o problema da diferenciação numérica, pode-se destacar [Hanke e Scherzer \(2001\)](#), [Engl, Hanke e Neubauer \(1996\)](#), [Wang, Jia e Cheng \(2002\)](#), que tratam da técnica de regularização para derivadas de primeira e segunda ordem; e [Anderssen e Helgland \(1999\)](#), que trata a técnica de regularização para derivadas de ordem superior. E mais recentemente os trabalhos de [Eilers \(2003\)](#), [Lubansky et al. \(2006\)](#), [Stickel \(2010\)](#), [Wagner, Mazurek e Morawski \(2015\)](#), [Wagner et al. \(2018\)](#) e [Nayak \(2019\)](#).

Dados obtidos experimentalmente contêm erros experimentais ou incertezas nas medições (ruído), característica inerente em problemas reais ([GILAT; SUBRAMANIAM, 2008](#)). Em tempo que, realizar diferenciação numérica em dados experimentais sem a devida cautela tende a amplificar o ruído inevitável nos dados, levando a resultados não confiáveis ([ENGL; HANKE; NEUBAUER, 1996](#)).

O procedimento para fornecer um ajuste suave aos dados é chamado de suavização. Existem muitos procedimentos para suavizar dados, cada um com vantagens e desvantagens. Um dos procedimentos mais simples é ajustar uma equação polinomial ao conjunto de dados. Dentre as técnicas mais amplamente usadas para suavização estão os filtros de alisamento. As técnicas clássicas são os Filtro de médias móveis, Filtro da mediana e o mais popular Filtro de Savitsky-Golay (SG) ([SAVITZKY; GOLAY, 1964](#); [GORRY, 1990](#)), uma limitação dessa técnica é que ela impõe a suposição de dados uniformemente espaçados e, para o cálculo de derivadas de ordem superior, a solução por este método pode levar a resultados não confiáveis. Além disso, a filtragem pode suprimir informações importantes contidas nos dados. A suavização por filtros de transformada de Fourier ou Wavelet inclui suposições sobre a periodicidade dos dados e a frequência dos erros associados. As transformações Wavelet provaram ser muito úteis para certas classes de dados, embora a implementação possa ser mais complexa ([ADDISON, 2002](#); [COOMBES et al., 2005](#)). Outros métodos populares de suavização consistem no ajuste polinomial ou spline em curtos intervalos de dados ([EILERS; MARX, 1996](#); [KLAUS; VAN NESS, 1967](#); [KLASSON, 1997](#)).

A diferenciação/suavização de dados pode ser tratada através dos métodos de regularização. Em linguagem matemática, regularização refere-se ao uso de um termo adicional em um problema de otimização para tornar a solução mais regular ([ENGL; HANKE; NEUBAUER, 1996](#)). Resumidamente, a ideia consiste em resolver um problema regularizado de mínimos quadrados, no qual um parâmetro de regularização pondera os requisitos de precisão aos dados e suavidade da resposta ([WEINERT, 2007](#)).

A teoria geral de regularização e métodos para solucionar problemas mal-postos foi reconhecidamente iniciada pelo trabalho do russo Andrey Tikhonov ([TIKHONOV, 1943](#); [TIKHONOV, 1963](#)), que de uma forma relativamente geral, estabeleceu um problema sobre a instabilidade de representações inversas apresentando suas soluções. Tikhonov observou

que a introdução de restrições poderia restaurar alguma estabilidade para esses problemas. Os seus trabalhos foram o ponto de partida para a teoria contemporânea de problemas mal-postos (MUNIZ, 1999). Não à toa, dentre os vários métodos de regularização existentes na literatura, o mais comumente usado leva o seu nome.

A regularização e sua aplicação para a solução de problemas inversos desponta como o ramo da ciência moderna com intenso desenvolvimento e aplicações nas mais diversas áreas, tais como: restauração de imagens (HANSEN; NAGY; O'LEARY, 2006; SHAW JR, 1972; BEDINI; TONAZZINI, 2001; KEMPEN; VLIET, 2000; KISELMAN, 1996), aplicações matemáticas (ADLER; VANMOERBEKE, 1994; ANGELINI; CANDITIIS, 2000; BAUER; LUKAS, 2011), aplicações em física (BRADY; LEONARD; PULLIN, 1998; DIACU; MIOC; STOICA, 2000; CAMBLONG et al., 2001; HEINRICH; LEIBBRANDT, 2000; CZACHOR; NAUDTS, 2007; CZACHOR; WRZASK, 2009; CYNOLTER; LENDVAI, 2011; SILVESTRE, 2016), acústica (GUZINA; BONNET, 2006; KLIBANOV; YAMAMOTO, 2006; TAROUDAKIS; MAKRAKIS, 2013; DUMAZ; GARNIER; LEPOULTIER, 2019), astronomia (CRAIG; BROWN, 1986; DEVINNEY et al., 2006), tomografia computadorizada (NATTERER, 1986; CHUNG; CHAN; TAI, 2005; ARRIDGE; SCHOTLAND, 2009), geofísica (PAIGE; SAUNDERS, 1981; FOMEL, 2008; LELIEVRE; FARQUHARSON, 2013), biologia matemática (CUPPEN, 1983; SORZANO; THÉVENAZ; UNSER, 2005; ENGL et al., 2009), processamento de sinais (DEY; MARTIN; RUYMGAART, 1998; THORPE; SCHARF, 1995; WANG; YANG; CAO, 2012; SELESNICK; FARSHCHIAN, 2017), espalhamento de ondas acústicas e eletromagnéticas (CHENG; LIU; NAKAMURA, 2005; LI et al., 2016), problemas gravitacionais (HANSEN, 2002; RAKHMANOV, 2006; THOMPSON; WARDELL; WHITING, 2019), inversão da equação do calor (MUNIZ; RAMOS; CAMPOS VELHO, 2000; FU; XIONG; QIAN, 2007; BUTKOVSKY; MYTNIK, 2019), estatística (TITTERINGTON, 1985; ANGELINI; DE CANDITIIS, 2002), dentre outros.

O método de regularização de Tikhonov será revisado neste trabalho. Este método usa um termo de regularização quadrático e é matematicamente equivalente a certas formas de suavização baseadas em splines. É também chamado de mínimos quadrados penalizados, já que grosso modo, trata-se da adição de um termo de penalização ao método de mínimos quadrados (EILERS, 2003; CHENG; YAMAMOTO, 2000; GOLUB; HANSEN; O'LEARY, 1999; EILERS; MARX, 1996).

Esta tese tratará o problema de diferenciação numérica a ser resolvido via regularização de Tikhonov. Uma abordagem a este problema foi apresentada no artigo de Lubansky et al. (2006), neste trabalho é apresentado a eficiência e utilidade do método. Outros artigos que tratam dessa abordagem são os trabalhos de Eilers (2003), Stickel

(2010), Wagner, Mazurek e Morawski (2015), Wagner et al. (2018) e Nayak (2019). No método de diferenciação numérica a regularização de Tikhonov baseia-se na minimização de uma combinação linear de dois termos, o primeiro expressa o erro de aproximação dos dados, e o outro, o nível de distanciamento da condição de suavidade. Com a regularização, o problema de diferenciação de dados experimentais é convertido em um problema de resolver uma equação integral de primeira espécie, cuja solução resulta em uma segunda derivada suave. As vantagens dessa abordagem é que, sob essa ótica, não é necessária nenhuma suposição sobre a forma funcional dos dados, existem vários métodos para resolver essa classe de equações integrais, e ainda, a regularização garante a propriedade de reter as informações essenciais dos dados e manter a amplificação do ruído sob controle. Essa metodologia para a diferenciação de dados experimentais tem sido aplicada em problemas como obtenção das taxas de crescimento de oxidação térmica seca de silício (YEOW; LIOW; LEONG, 2014), processamento da taxa de reação cinética de dados (YEOW et al., 2003), estimativa do raio de curvatura no ápice em problemas de tensiometria (YEOW et al., 2008) e avaliação direta de volumes molar parciais de soluções (YEOW; LEONG, 2007; YEOW et al., 2009)

Na regularização de Tikhonov a escolha do funcional penalizador é feita usualmente com o objetivo de impor algumas propriedades conhecidas ou desejadas, a priori, da solução, como, por exemplo, suavidade na resposta. Entretanto, existem situações em que a solução procurada exibe várias características distintas simultaneamente, como, por exemplo, em problemas de imagens (suavidade, movimento, etc), e é natural que se queira incorporar na solução regularizada tais características (BORGES, 2013). Ao mesmo tempo, um único parâmetro de regularização escolhido pode não satisfazer a tais condições simultaneamente. A solução para problemas dessa natureza é fornecida pelo método de regularização de Tikhonov com múltiplos parâmetros (BREZINSKI et al., 2003; LU; PEREVERZEV, 2011; WANG, 2012; WANG et al., 2013; NAUMOVA; PEREVERZEV, 2013; GAZZOLA; REICHEL, 2016; ZEINALI; STORY, 2018). O crescente interesse na regularização com múltiplos parâmetros mostra como esse método tem sido discutido e aplicado em vários problemas, como na resolução de equações diferenciais parciais (CHEN; LIU, 1984), reconstrução de imagens de alta resolução com erros de deslocamento (LU; SHEN; XU, 2007), restauração de imagens (FAN; JIANG; JIAO, 2015), controle de qualidade de materiais (RAIŠUTIS; KAŽYS; MAŽEIKI, 2008), ressonância magnética paralela (FANG et al., 2010), reconstrução de imagem em tomografia elétrica (YUE et al., 2011) e sensoriamento remoto atmosférico (KOSTSOV, 2015).

A regularização multi-parâmetro não é nova, entretanto, não se conhece na literatura publicada alguma publicação que trate a questão da suavização/diferenciação via regularização multi-parâmetro. Deste modo, este trabalho, propõe a generalização do

método de diferenciação numérica para o caso com múltiplos parâmetros de regularização. A matemática do método de diferenciação multi-parâmetro será apresentada, incluindo um método para a escolha dos parâmetros de regularização. A confiabilidade, generalidade e utilidade do método de diferenciação multi-parâmetro será demonstrada através da aplicação em dados de simulação computacional e de aplicações experimentais da literatura publicada.

1.3 Organização da Tese

O presente trabalho está organizado em seis capítulos. Sendo este primeiro uma introdução geral ao trabalho. Nos capítulos dois e três são revisados o referencial teórico necessário ao estudo. O capítulo dois traz uma breve revisão sobre a teoria da regularização, com foco na regularização de Tikhonov, nos casos com um parâmetro e com múltiplos parâmetros, bem como métodos para escolha dos parâmetros de regularização.

O capítulo três traz a formulação matemática do método de diferenciação/suavização de dados com um parâmetro de regularização.

Os capítulos quatro e cinco trazem os dois artigos iniciais resultante desta pesquisa. O primeiro artigo trata da formulação matemática para a generalização do método de diferenciação numérica para o caso com múltiplos parâmetros de regularização. Além disso, nesse artigo é feito experimentos numéricos aplicando o método multiparâmetro a dados de simulação computacional e a dados experimentais da literatura.

O capítulo cinco, que traz o segundo artigo, trata de uma aplicação específica do método de diferenciação multiparâmetro. Especificamente, neste artigo o método de diferenciação multiparâmetro foi aplicado a técnica de espectrofotometria derivada, onde o método é usado para converter espectro normal em espectro derivada. Novamente, é feito aplicações com dados simulados e dados retirados da literatura publicada.

Por fim, no último capítulo é apresentado as considerações finais e as possibilidades de trabalhos futuros.

2 Regularização

A teoria que trata dos métodos de resolução de problemas mal postos é conhecida como teoria de regularização, enquanto os métodos são chamados métodos de regularização. Segundo [Engl, Hanke e Neubauer \(1996\)](#), regularização, em linhas gerais, é a aproximação de um problema mal posto por uma família de problemas bem postos.

2.1 Operadores de Regularização

Considere a equação

$$K(x) = y \tag{2.1}$$

onde $K : X \rightarrow Y$ é um operador, $x \in X$ é a função entrada, $y \in Y$ é a função saída, com X e Y espaços normados.

Em problemas práticos, a equação (2.1) descreve um fenômeno em questão, x denota os parâmetros (funções ou vetores) a serem determinados e \hat{y} representa os dados experimentais obtidos com imprecisões de medida (ruído) que estão naturalmente ligadas a problemas reais, ou seja, $\hat{y} = y_{exato} + \text{ruído}$.

No caso em que a condição de estabilidade é violada, ou seja, a solução não depende continuamente dos dados de entrada, então a solução de (2.1) não pode ser calculada, já que em situações práticas os dados que dispomos contêm erros de medida e computação. Neste caso, usa-se a regularização, que consiste em obter soluções aproximadas de $K(x) = y$ que seja estáveis sob pequenas variações de y .

Definição 1 *Uma família de operadores contínuos $R_\lambda : Y \rightarrow X$ é chamada um esquema de regularização para a equação (2.1) quando*

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} R_\lambda K(x) = x$$

para qualquer $x \in X$. O parâmetro positivo λ é chamado de parâmetro de regularização.

Segundo [Tikhonov e Arsenin \(1977\)](#), um método geral para construir esquemas de regularização pode ser definido pela modificação no método de mínimos quadrados através da adição das informações adicionais disponíveis.

Suponha que o operador K^{-1} seja descontínuo em relação aos dados $y \in Y$. Considere um elemento $y_\delta \in Y$ que difere da informação exata y para um certo nível de ruído, isto é, $\|y_\delta - y\|_Y \leq \delta$, onde δ denota o erro nos dados y e $\|\cdot\|_Y$ ¹ é definida levando em consideração o tipo de problema, então a solução x_δ será uma solução aproximada do problema. É natural definir x_δ com a ajuda de um operador que seja dependente de um parâmetro que tenha seu valor escolhido levando em conta o nível de ruído δ nos dados y_δ .

Para calcular soluções estáveis, isto é, soluções em que o nível de ruído nos dados é mantido sob controle, a equação (2.1) é resolvida através da minimização do seguinte funcional

$$M_\lambda[x] := \|Kx - y_\delta\|_Y^2 + \lambda\Omega[x] \quad (2.2)$$

onde $\Omega[x]$ é o funcional de estabilização definido em X , que incorpora as informações a priori sobre a solução procurada, $M_\lambda[x]$ é o funcional suavizador e λ é o parâmetro de regularização.

Se λ é muito pequeno o problema (2.2) é muito próximo do problema original e ocorrem instabilidades. Por outro lado, se λ for grande demais, o problema a resolver tem pouca relação com o problema original. A escolha do parâmetro ótimo é essencial neste tipo de problemas. Dessa forma, a escolha de λ determina um balanço entre estabilidade e precisão para a solução regularizada.

Dessa forma, um método de regularização consiste na obtenção de uma família de operadores de regularização e uma regra de escolha do parâmetro. O método é convergente no sentido que, se o parâmetro de regularização for escolhido de acordo com tal regra, então a solução regularizada converge (na norma) quando o nível de ruído tende a zero (RUSCHEINSKY, 2006; TIKHONOV; ARSEININ, 1977; MURIO, 1993).

2.2 Regularização de Tikhonov

Considere novamente a equação (2.1), que representa matematicamente o comportamento de um problema inverso genérico. Na equação $K(x) = y$, considere que x é uma função de t , isto é $x = x(t)$. Tikhonov e Arsenin (1977), apresentaram uma técnica de regularização obtida através da definição do seguinte funcional estabilizador

$$\Omega[x] = \lambda_0 \|x\|_2^2 + \lambda_1 \|x^{(1)}\|_2^2 + \dots + \lambda_p \|x^{(p)}\|_2^2$$

onde $x^{(i)}$ denota a i -ésima derivada de x em relação a t para $i = 0, \dots, p$, e os parâmetros de regularização $\lambda_p \geq 0$ são os chamados estabilizadores de ordem p de Tikhonov.

¹ $\|\cdot\|_Y$ designa a norma em Y

Para o caso de $\lambda_0 = 1$ e $\lambda_i = 0$ para $i = 1, \dots, p$ então o método é chamado de regularização de Tikhonov de ordem zero, onde o funcional estabilizador $M_\lambda[x]$ apresenta a seguinte forma

$$M_\lambda[x] = \|K(x) - y\|_2^2 + \lambda\Omega[x] = \|K(x) - y\|_2^2 + \lambda\|x\|_2^2 \quad (2.3)$$

O objetivo ao minimizar o funcional $M_\lambda[x]$ é encontrar o melhor ajuste entre o valor calculado $K(x)$ e o valor experimental y . Note que, quando $\lambda \rightarrow 0$ há predominância do termo de mínimos quadrados. Entretanto quando $\lambda \ll 1$ tem-se que $\Omega[x]$ pode crescer bastante, e portanto a magnitude $\|x\|_2$ pode crescer absurdamente, gerando um método possivelmente instável em relação aos dados. Por outro lado quando $\lambda \rightarrow \infty$ tem-se que $x \rightarrow 0$, perdendo-se quase toda informação disponível sobre o sistema que está sendo modelado.

Dessa forma, com uma escolha adequada de λ as magnitudes de x podem ser reduzidas, suprimindo assim a instabilidade das soluções de um problema mal posto.

De modo análogo, o método de regularização de Tikhonov de ordem um, é definido fazendo $\lambda_1 = 1$ e $\lambda_i = 0$ para $i \neq 1$. Tem-se então

$$M_\lambda[x] = \|K(x) - y\|_2^2 + \lambda\Omega[x] = \|K(x) - y\|_2^2 + \lambda\|x^{(1)}\|_2^2 \quad (2.4)$$

Neste caso, ao minimizar (2.4), quando $\lambda \gg 1$, buscamos soluções onde a primeira derivada esteja mais próxima de zero. Esse perfil de soluções regularizadas caracteriza-se por apresentar perfis constantes, com pequenas variações:

$$\begin{aligned} \min_{x \in X} M_\lambda[x] &= \min_{x \in X} \{ \|K(x) - y\|_2^2 + \lambda\|x^{(1)}\|_2^2 \} \quad (\text{com } \lambda \gg 1) \\ \min_{x \in X} M_\lambda[x] &\approx \min_{x \in X} \lambda\|x^{(1)}\|_2^2 = \lambda \min \|x^{(1)}\|_2^2 \end{aligned}$$

Logo, na minimização da primeira derivada tem-se

$$\frac{dx}{dt}(t) \approx 0, \text{ isto é, } x \approx \text{constante}.$$

A escolha adequada do parâmetro de regularização fornece soluções com flutuações reduzidas. Com o mesmo raciocínio usado para definir as regularizações de ordem zero e um, defini-se regularizações de Tikhonov de ordem superior.

Como pode-se perceber a regularização de Tikhonov incorpora ao método dos mínimos quadrados fatores que suavizam a influência de erros de medida sobre a solução do problema mal posto. Esse procedimento consiste em formular um novo operador capaz de produzir soluções estáveis no sentido da continuidade em relação aos dados (MUNIZ, 1999; ISAKOV, 1997).

2.2.1 Regularização de Tikhonov na Forma Discreta

Como visto anteriormente, a regularização de Tikhonov de ordem zero apresenta o funcional estabilizador da forma $\|x\|_2^2$. No caso discreto, considerando a base canônica e o vetor $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)^T$, o funcional estabilizador pode ser escrito na forma

$$\Omega[\mathbf{x}] = \sum_{i=1}^n x_i^2 = \mathbf{x}^T \mathbf{x} = \mathbf{x}^T \mathbf{I}_n \mathbf{x},$$

onde \mathbf{I}_n é a matriz identidade de ordem n .

No caso da regularização de Tikhonov de ordem um, tem-se que o funcional suavizador envolve a primeira derivada $\Omega[x] = \|x^{(1)}\|_2^2$, que discretizada pode ser aproximada pela soma de quadrados das primeiras diferenças $(x_2 - x_1), (x_3 - x_2), \dots, (x_n - x_{n-1})$, então o funcional pode ser escrito na forma

$$\Omega[\mathbf{x}] = \sum_{i=1}^{n-1} (x_{i+1} - x_i)^2 = (\mathbf{L}\mathbf{x})^T (\mathbf{L}\mathbf{x}) = \mathbf{x}^T \mathbf{L}^T \mathbf{L}\mathbf{x},$$

onde \mathbf{L} é a matriz de ordem $(n-1) \times n$, tal que

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & & & \\ & -1 & 1 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

Pode-se escrever ainda

$$\Omega[\mathbf{x}] = \|\mathbf{L}\mathbf{x}\|_2^2 = (\mathbf{L}\mathbf{x})^T (\mathbf{L}\mathbf{x}),$$

em que \mathbf{L} é a matriz que aproxima um operador de diferenciação.

2.2.2 Regularização de Tikhonov no Caso Linear Discreto

Suponha que a equação $K(x) = y$ na formulação discretizada assuma a forma

$$\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{y},$$

onde \mathbf{A} é a matriz quadrada de ordem n correspondente à discretização do operador K e, \mathbf{x}, \mathbf{y} vetores com relação à base canônica.

Então na regularização de Tikhonov o funcional $M_\lambda[x]$ assume a forma

$$\begin{aligned} M_\lambda[\mathbf{x}] &= \|\mathbf{A}\mathbf{x} - \mathbf{y}\|_2^2 + \lambda \|\mathbf{L}\mathbf{x}\|_2^2 \\ &= (\mathbf{A}\mathbf{x} - \mathbf{y})^T (\mathbf{A}\mathbf{x} - \mathbf{y}) + \lambda (\mathbf{L}\mathbf{x})^T (\mathbf{L}\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Para minimizar $M_\lambda[\mathbf{x}]$ fazemos $\frac{\partial M_\lambda[\mathbf{x}]}{\partial x_i} = 0$. Então sendo $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n\}$ a base canônica em \mathbb{R}^n e $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$, tem-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_\lambda[\mathbf{x}]}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \{(\mathbf{Ax} - \mathbf{y})^T(\mathbf{Ax} - \mathbf{y}) + \lambda(\mathbf{Lx})^T(\mathbf{Lx})\} = 0 \\ &= (\mathbf{Ax} - \mathbf{y})^T \mathbf{Ae}_i + (\mathbf{Ae}_i)^T(\mathbf{Ax} - \mathbf{y}) + \lambda\{(\mathbf{Lx})^T \mathbf{Le}_i + (\mathbf{Le}_i)^T \mathbf{Lx}\} = 0. \end{aligned}$$

Tem-se que

$$(\mathbf{Ax} - \mathbf{y})^T \mathbf{Ae}_i = (\mathbf{Ae}_i)^T(\mathbf{Ax} - \mathbf{y}) = \mathbf{e}_i^T \mathbf{A}^T(\mathbf{Ax} - \mathbf{y})$$

e

$$(\mathbf{Lx})^T \mathbf{Le}_i = (\mathbf{Le}_i)^T \mathbf{Lx}$$

Assim temos

$$\begin{aligned} (\mathbf{Ae}_i)^T(\mathbf{Ax} - \mathbf{y}) + \lambda(\mathbf{Le}_i)^T \mathbf{Lx} &= 0 \\ \Rightarrow \mathbf{e}_i^T \mathbf{A}^T(\mathbf{Ax} - \mathbf{y}) + \lambda \mathbf{e}_i^T \mathbf{L}^T \mathbf{Lx} &= 0 \\ \Rightarrow \mathbf{e}_i^T \{\mathbf{A}^T(\mathbf{Ax} - \mathbf{y}) + \lambda \mathbf{L}^T \mathbf{Lx}\} &= 0, \quad \forall i = 1, \dots, n. \end{aligned}$$

Como vale para todo \mathbf{e}_i , $i = 1, \dots, n$, temos

$$(\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \lambda \mathbf{L}^T \mathbf{L})\mathbf{x} = \mathbf{A}^T \mathbf{y}.$$

Portanto, a solução é dada por

$$\mathbf{x} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \lambda \mathbf{L}^T \mathbf{L})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{y}.$$

2.3 Escolha do Parâmetro de Regularização

Como visto anteriormente, em aplicações práticas, na equação $K(x) = y$ não são conhecidos precisamente os dados y , mas somente uma aproximação y_δ tal que

$$\|y - y_\delta\| \leq \delta$$

onde $\delta > 0$ é denominado nível de ruído.

Vimos também que a regularização é uma aproximação de um problema mal posto por uma família de problemas bem postos. Um método de regularização consiste em uma família de operadores de regularização e uma regra de escolha de parâmetros. O método é

convergente no sentido que, se o parâmetro de regularização for escolhido de acordo com tal regra, então a solução regularizada converge (na norma) quando o nível de ruído tende a zero (RUSCHEINSKY, 2006).

A escolha do parâmetro é um ponto determinante nos métodos de regularização. Se pouca regularização for imposta (pequeno parâmetro de regularização) pode-se não filtrar o suficiente o ruído e ainda termos uma solução inútil e se muita regularização for imposta pode-se perder informações do problema (BORGES, 2013).

Se $\|y - y_\delta\| \leq \delta$, pode-se encontrar uma solução regularizada $x_\lambda = R_\lambda(y_\delta)$, através de um operador de regularização R_λ , onde $\lambda = \lambda(\delta, y_\delta)$. Pela definição do operador de regularização podemos escolher o valor do parâmetro de regularização $\lambda = \lambda(\delta)$ de tal modo que, quando $\delta \rightarrow 0$, a solução regularizada $x_\lambda = R_{\lambda(\delta)}(y_\delta) \rightarrow x_{exato}$ (na norma de X), isto é, $\|x_{exato} - x_{\lambda(\delta)}\|_X \rightarrow 0$.

Suponha que $x \in X$ seja a solução exata de $y \in Y$ também exata, ou seja, $K(x) = y$. Suponha ainda que dispomos de uma cota do erro máximo de medida ou ruído dos dados

$$\|K(x) - y_\delta\|_Y = \|y - y_\delta\|_Y \leq \delta$$

então o parâmetro de regularização λ é determinado utilizando-se a relação

$$\|K(x_{\lambda(\delta)}) - y_\delta\|_Y = \delta \tag{2.6}$$

A relação (2.6) é chamada de princípio da discrepância, e este método é atribuído a Morozov (MOROZOV; STESSIN, 1993; MOROZOV, 1966; ENGL; HANKE; NEUBAUER, 1996). Apesar deste método ter uma base teórica robusta, a grande dificuldade deste método para escolha do parâmetro de regularização λ é que precisamos de uma estimativa para o nível de ruído. Caso essa estimativa seja muito grande, podemos encontrar um parâmetro de regularização muito grande gerando uma solução sobre-suavizada. O mesmo acontecendo com uma estimativa menor que, neste caso, a solução permanece afetada por grandes erros.

Como nem sempre dispomos de uma informação a priori sobre o nível de ruído nos dados, existem outros métodos para a escolha do parâmetro de regularização que não possuem essa análise. Dentre os principais métodos usados que dispensam informação sobre o ruído estão o critério da curva-L de Hansen e O’Leary, a Validação Cruzada Generalizada (GCV) de Golub, Heath e Wahba, o método de Regińska e o método do ponto fixo de Bazán. A seguir, faremos uma sucinta descrição de alguns destes métodos clássicos para a escolha do parâmetro de regularização.

2.3.1 Validação Cruzada Generalizada

Golub, Heath e Wahba (1979) sugeriram o método da Validação Cruzada Generalizada (GCV), este método é baseado em considerações estatísticas. O parâmetro de regularização é o valor de λ que minimiza a função $GCV : [0, \infty) \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$

$$GCV(\lambda) = \frac{n\|(I - KK_\lambda^*)y\|_2^2}{(\text{tr}(I - KK_\lambda^*))^2} \quad (2.7)$$

onde $K_\lambda^* = (K^TK + \lambda^2I)^{-1}K^T$ representa a pseudoinversa da matriz \bar{K} do sistema $\bar{K}x_\lambda = \bar{y}$, em que $\bar{K} = (K^TK + \lambda^2I)$ e $\bar{y} = K^Ty$, é a solução regularizada, x_λ , pode ser escrita como $x_\lambda = K_\lambda^*y$.

As dificuldades deste método ocorrem quando o minimizador da função GCV está em uma região quase plana, o que ocorre com certa frequência, ou quando existem vários minimizadores locais.

2.3.2 Curva-L

O critério da curva-L introduzido por Hansen e O'leary (1993) (ver também (HANSEN, 1998)), sugere escolher o parâmetro de regularização como o “canto”, ou seja, o ponto de máxima curvatura, da curva

$$\mathcal{L}(\lambda) = \{(\log\|y - Kx_\lambda\|_2, \log\|Lx_\lambda\|_2) \in \mathbb{R}^2/\lambda > 0\} \quad (2.8)$$

O formato da curva da equação (2.8) lembra a letra L. Este critério funciona bem, exceto quando a curva (2.8) não apresenta o típico formato da letra L (MORIGI et al., 2006) ou quando existem vários maximizadores locais da curvatura (HANSEN; JENSEN; RODRIGUEZ, 2007). Outras limitações podem ser encontradas em (HANKE, 1996; VOGEL, 1996).

2.3.3 O método de Regińska

Regińska (1996) sugeriu escolher como parâmetro de regularização minimizadores da função $\Psi : [0, \infty) \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ definida por

$$\Psi(\lambda) = \|y - Kx_\lambda\|_2^2 \|Lx_\lambda\|_2^{2\mu}, \quad \mu > 0. \quad (2.9)$$

Regińska provou que se a curvatura da curva-L é maximizada no ponto $\lambda = \lambda^*$ e se a reta tangente no ponto $(\log\|y - Kx_{\lambda^*}\|_2, \log\|Lx_{\lambda^*}\|_2)$ tem inclinação $-1/\mu$, então a função $\Psi(\lambda)$ é minimizada em $\lambda = \lambda^*$.

2.3.4 Ponto-Fixo

O algoritmo de ponto-fixo foi proposto por [Bazán \(2008\)](#) baseado no trabalho de [Regińska](#). O algoritmo também utiliza informação da norma da solução regularizada e da norma do resíduo correspondente, e não requer qualquer tipo de informação do tamanho de ruído nos dados ([BAZÁN; BORGES, 2009](#)).

Bazán concluiu que se λ^* for um minimizador de $\Psi(\lambda)$ então λ^* deve ser um ponto fixo de $\phi_\mu : \mathbb{R}_0^+ \rightarrow \mathbb{R}_0^+$ definida por

$$\phi_\mu(\lambda) = \sqrt{\mu} \frac{\|y - Kx_\lambda\|_2}{\|x_\lambda\|_2} \quad (2.10)$$

O algoritmo de ponto fixo começa com um chute inicial $\lambda_0, \mu = 1$ e prossegue com a sequência, para $k = 0, 1, 2, \dots$

$$\lambda_{k+1} = \phi_\mu(\lambda_k) \quad (2.11)$$

A convergência da sequência (2.11) é uma consequência do fato da função $\phi_\mu(\lambda)$ ser estritamente crescente, enquanto a existência de ponto fixo da função $\phi_\mu(\lambda)$ depende do parâmetro μ (na maioria dos problemas $\mu = 1$ é suficiente para garantir tal existência) ([BAZÁN; BORGES, 2009](#)). Critérios de parada ou ajustes no parâmetro μ são detalhados em [Bazán \(2008\)](#).

Uma dificuldade com o algoritmo de ponto-fixo é sua forte dependência do chute inicial. Uma outra dificuldade dessa técnica é a possível existência de vários ponto fixos, para contornar esse problema [Bazán e Francisco \(2009\)](#) introduziram o conceito de ponto fixo convexo.

2.4 Regularização de Tikhonov com múltiplos parâmetros

O uso da regularização com múltiplos parâmetros, doravante denominada regularização multiparamétrica, é motivado por aplicações práticas que exibem características múltiplas/multiescala ([ITO; JIN; TAKEUCHI, 2011](#)). Problemas com características múltiplas/multiescala aparecem em várias aplicações, tais como processamento de imagem ([LU; SHEN; XU, 2007; FAN; JIANG; JIAO, 2015; YUE et al., 2011](#)), resolução de EDP's ([CHEN; LIU, 1984](#)), controle de qualidade de materiais ([RAIŠUTIS; KAŽYS; MAŽEIKA, 2008](#)), sensoriamento remoto ([KOSTSOV, 2015](#)), etc.

Uma vantagem da regularização de Tikhonov multiparamétrica, quando comparada com a regularização de Tikhonov com um parâmetro, é que diferentes características da solução podem ser melhoradas usando várias matrizes de regularização com diferentes

espaços nulos. No entanto, na regularização multiparamétrica é preciso definir estratégias confiáveis para determinar o vetor de regularização (GAZZOLA; REICHEL, 2016). Para o caso com um parâmetro existe uma quantidade significativa de métodos para a sua seleção, no entanto, apesar do crescente interesse na regularização multiparamétrica, para o caso com múltiplos parâmetros, ainda existe uma carência de métodos para selecioná-los.

Na regularização de Tikhonov multiparamétrica a equação (2.5) é substituída por um problema de minimização da forma

$$\mathbf{x}_\lambda = \underset{\mathbf{x}}{\operatorname{argmin}} \left\{ \|\mathbf{A}\mathbf{x} - \mathbf{y}\|_2^2 + \sum_{q=1}^Q \lambda_q^2 \|\mathbf{L}_q \mathbf{x}\|_2^2 \right\}, \quad (2.12)$$

onde múltiplos parâmetros de regularização $\boldsymbol{\lambda} = [\lambda_1, \dots, \lambda_Q]$, $\lambda_q > 0$ e múltiplas matrizes de regularização $\mathbf{L}_q \in \mathbb{R}^{p_q \times n}$ são incorporados.

Resolver o problema (2.12) é equivalente a encontrar a solução das equações normais regularizadas

$$\left(\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \sum_{q=1}^Q \lambda_q^2 \mathbf{L}_q^T \mathbf{L}_q \right) \mathbf{x} = \mathbf{A}^T \mathbf{y}, \quad (2.13)$$

cuja unicidade de solução é garantida com a seguinte condição entre os espaços nulos de \mathbf{A} e das matrizes \mathbf{L}_q

$$\mathcal{N}(\mathbf{A}) \cap \mathcal{N}(\mathbf{L}_1) \cap \dots \cap \mathcal{N}(\mathbf{L}_q) = \mathbf{0} \quad (2.14)$$

Para calcular de modo eficiente a solução do problema de minimização (2.12), deve-se considerá-lo como um problema de mínimos quadrados

$$\mathbf{x}_\lambda = \arg \min \|\bar{\mathbf{A}}_\lambda - \bar{\mathbf{y}}_0\|_2^2, \quad (2.15)$$

em que

$$\bar{\mathbf{A}}_\lambda = \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \lambda_1 \mathbf{L}_1 \\ \vdots \\ \lambda_q \mathbf{L}_q \end{bmatrix}, \quad \bar{\mathbf{y}}_0 = \begin{bmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix}$$

e $\mathbf{0}$ é o vetor nulo de dimensão apropriada.

A extensão para o caso de múltiplos parâmetros é mais complexa, não só em termos de encontrar múltiplos λ 's, mas também porque, em geral, não existe uma Decomposição em Valores Singulares Generalizados (GSVD) para uma $(q+1)$ -upla de matrizes $(\mathbf{A}, \mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2, \dots, \mathbf{L}_q)$. Caso estas decomposições não sejam viáveis, métodos iterativos podem ser utilizados (BORGES, 2013).

Um ponto chave para a regularização de Tikhonov com um parâmetro e para o caso multiparamétrico é a escolha dos parâmetros de regularização, assim como no caso com

um parâmetro, para o problema multiparamétrico, é preciso definir estratégias confiáveis para determinar o vetor de regularização. Técnicas padrão para determinar o parâmetro ótimo para a regularização de Tikhonov foram estudadas extensivamente na literatura e incluem o princípio da discrepância, o critério da curva-L, o método de Regińska, o método do ponto fixo de Bazán e o método de validação cruzada generalizada (GCV). Algumas dessas técnicas foram estendidas à regularização de Tikhonov multiparamétrica. Por exemplo, [Belge, Kilmer e Miller \(2002\)](#) propuseram uma generalização do critério da curva-L, nesse artigo uma curva-L de maior dimensão é considerada e, um algoritmo eficiente é descrito para calcular os parâmetros de regularização correspondentes a um ponto na L-hipersuperfície onde a curvatura é aproximadamente maximizada. [Lu e Pereverzev \(2011\)](#) discutiram um princípio de discrepância modificado para o caso de regularização multiparâmetro, essa abordagem baseia-se na aproximação do funcional de Tikhonov e na função de discrepância por meio de funções modelo adequadas, e requer que a solução computada satisfaça o princípio da discrepância. [Bazán, Borges e Francisco \(2012\)](#), generalizam para o caso Tikhonov multiparamétrico a regra de escolha de parâmetros do método de Regińska. Mais recentemente, [Borges \(2013\)](#) propôs um método baseado em iterações de ponto fixo para a seleção dos parâmetros em regularização de Tikhonov multiparamétrica. [Brezinski et al. \(2003\)](#), propuseram uma extensão baseada no método GCV, nesse trabalho é resolvido q diferentes problemas de um parâmetro (um para cada termo de regularização que aparece em (2.12)) e então escolhe-se os parâmetros λ_q aplicando o método GCV separadamente a cada subproblema.

3 Método de Diferenciação Numérica

Neste capítulo será feita uma revisão do método de diferenciação e suavização de dados experimentais. Nesse processo, em vez de executar operações numéricas nos dados experimentais para obter a derivada diretamente, o problema da diferenciação de dados é convertido em um problema de equação integral de primeira espécie que fornece a segunda derivada em um grande número de pontos espaçados de maneira uniforme. O método de regularização de Tikhonov, usado neste processo possui um parâmetro de regularização embutido que garante um equilíbrio adequado entre reter as informações essenciais dos dados e manter a amplificação do ruído sob controle.

3.1 Equação integral para segunda derivada

Considere um conjunto de dados experimentais

$$(x_1^M, y_1^M), (x_2^M, y_2^M), \dots, (x_i^M, y_i^M), \dots, (x_n^M, y_n^M)$$

em ordem crescente da variável independente x , y é a variável dependente, da qual queremos encontrar a derivada $dy(x)/dx$, n é o número de pontos no conjunto de dados e M indica que estas são quantidades de medidas experimentais.

Fazendo expansão de Taylor com resto integral em $y(x)$ em torno de x_0 , tem-se

$$y^C(x) = y_0 + \int_{\tilde{x}=x_0}^x y'(\tilde{x})d\tilde{x}.$$

Integrando por partes, com $u = y'(\tilde{x})$, $v = -(x - \tilde{x})$, $du = y''(\tilde{x})d\tilde{x}$ e $dv = d\tilde{x}$, obtemos

$$y^C(x) = y_0 + y'(x_0)(x - x_0) + \int_{\tilde{x}=x_0}^x (x - \tilde{x})y''(\tilde{x})d\tilde{x}. \quad (3.1)$$

Usaremos a notação $y(x_0) = y_0$, e por conveniência a primeira e segunda derivada serão denotadas por $r(x) = dy(x)/dx$ e $f(x) = d^2y(x)/dx^2$. Então a equação (3.1) fica

$$y^C(x) = \int_{\tilde{x}=x_0}^x (x - \tilde{x})f(\tilde{x})d\tilde{x} + y_0 + (x - x_0)r_0. \quad (3.2)$$

onde x_0 é um ponto arbitrário e C é usado para distinguir y calculado de sua equivalente medida experimental.

A equação (3.2) é resolvida em termos das funções desconhecidas $r(x)$ e $f(x)$. Usamos um método numérico baseado em regularização de Tikhonov para resolver a equação (3.2) em termos de $f(x)$, que pode então ser integrada para obtermos $r(x)$.

3.2 Equação discretizada

Os dados são separados em dois vetores coluna

$$\mathbf{y}^M = (y_1^M, y_2^M, \dots, y_i^M, \dots, y_n^M)$$

e

$$\mathbf{x}^M = (x_1^M, x_2^M, \dots, x_i^M, \dots, x_n^M)$$

Não é exigido que \mathbf{x}^M seja uniformemente espaçado. O comprimento $x_n^M - x_1^M$ é discretizado inserindo-se k pontos uniformemente espaçados $\mathbf{x}^C = (x_1^C = x_1^M, x_2^C, \dots, x_i^C, \dots, x_k^C = x_n^M)$ separados por

$$\Delta = \frac{(x_n^M - x_1^M)}{(k - 1)}.$$

O valor da segunda derivada desconhecida $f(x)$ em cada ponto de \mathbf{x}^C será denotado pelo vetor coluna $\mathbf{f} = (f_1, f_2, f_3, \dots, f_k)$. Para garantir que \mathbf{f} é uma representação precisa de $f(x)$ o número de pontos de discretização k é usualmente maior que n .

A forma discretizada da equação (3.2) é

$$y_i^C = \sum_{j=1}^k B_{ij} f_j + y_0 + (x_i^M - x_0) r_0, \quad \text{com } i = 1, 2, \dots, n. \quad (3.3)$$

ou em notação matricial

$$\mathbf{y}^C = \mathbf{B}\mathbf{f} + \mathbf{1}y_0 + (\mathbf{x}^M - \mathbf{1}x_0)r_0 \quad (3.4)$$

onde \mathbf{B} é uma matriz $n \times k$ de coeficientes numéricos conhecidos resultante da aproximação da integral da equação (3.2) por algum método numérico. No nosso caso usamos a regra de Simpson. Então, a matriz B_{ij} é dada por

$$B_{ij} = \begin{cases} \frac{\Delta}{3}(x_i - x_j) & \text{se } j = 1; \\ \frac{4\Delta}{3}(x_i - x_j) & \text{se } j \text{ for par}; \\ \frac{2\Delta}{3}(x_i - x_j) & \text{se } j \text{ for ímpar}; \\ 0, c.c. & \end{cases}$$

para $i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, k$ com $i \geq j$.

Adiciona-se os vetores coluna $\mathbf{1}$ e $\mathbf{x}^M - \mathbf{1}x_0$ na matriz \mathbf{B} , e y_0 e r_0 são incorporados em \mathbf{f} . Então a equação (3.4) fica

$$\mathbf{y}^C = \mathbf{B}\mathbf{f} \quad (3.5)$$

As incógnitas $f_1, f_2, f_3, \dots, f_k, y_0$ e r_0 são requeridas para minimizar:

(i) A soma de quadrados S_1 dos desvios:

$$S_1 = \sum_{i=1}^n (y^C(x_i^M) - y_i^M)^2$$

(ii) A soma de quadrados S_2 de $d^2 f(x)/dx^2$ nos pontos interiores de discretização:

$$S_2 = \sum_{j=2}^{k-1} \left(\frac{d^2 f(x)}{dx^2} \Big|_{x=x_j^C} \right)^2.$$

A condição (i) impõe que $y^C(x)$ se aproxima estreitamente de $y^M(x)$ e a condição (ii) impõe que $f(x)$ não apresenta falsa flutuação.

Ao invés de satisfazer as condições (i) e (ii) separadamente, será usado o método de regularização de Tikhonov, o qual minimiza uma combinação linear com as somas S_1 e S_2 , e utiliza um parâmetro de regularização que equilibra os dois itens acima.

3.3 Regularização de Tikhonov

Em regularização de Tikhonov uma combinação linear $R = S_1 + \lambda S_2$ é minimizada, afim de ponderar as condições (i) e (ii), onde λ é um parâmetro de regularização. Um λ grande favorece a condição de suavidade, enquanto que um λ pequeno favorece a condição de precisão. A escolha apropriada de λ depende de n e k , e também do nível de ruído dos dados. Validação cruzada generalizada (GCV) é usada para orientar a escolha do λ_{opt} .

A fim de minimizar R devemos encontrar os valores (f_1, \dots, f_k) , tais que

$$\frac{\partial R}{\partial f_l} = 0, \text{ com } l = 1, 2, \dots, k.$$

Na soma

$$R = \sum_i (y_i^C - y_i^M)^2 + \lambda \sum_j \left(\frac{d^2 f(x)}{dx^2} \Big|_{x_j^C} \right)^2. \quad (3.6)$$

usamos a aproximação por diferenças finitas da derivada $d^2 f(x)/dx^2$ dada por

$$\frac{d^2 f}{dx^2} \Big|_{x_j} \cong \frac{f(x_{j-1}) - 2f(x_j) + f(x_{j+1}))}{\Delta^2} = \frac{1}{\Delta^2} \beta_{ij} f_j$$

onde β_{ij} é a matriz tridiagonal

$$\beta = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & & 0 & 0 \\ & 1 & -2 & 1 & & 0 \\ & & & \ddots & & \\ & & & & 1 & -2 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

neste caso, as duas colunas de 0 é devido a incorporação dos vetores $\mathbf{1}$ e $\mathbf{x}^M - \mathbf{1}x_0$ na matriz \mathbf{B} e de y_0 e r_0 em \mathbf{f} .

E como $y_i^C = \sum_j B_{ij} f_j$, a equação (3.6) fica

$$R = \sum_i \left(\sum_j B_{ij} f_j - y_i^M \right)^2 + \frac{\lambda}{\Delta^4} \sum_{i,j} \left(\beta_{ij} f_j \right)^2$$

Fazendo $\frac{\partial R}{\partial f_l} = 0$, tem-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial f_l} &= \sum_i \left[2 \left(\sum_j B_{ij} f_j - y_i^M \right) \sum_j B_{ij} \frac{\partial f_j}{\partial f_l} \right] + 2 \frac{\lambda}{\Delta^4} \left(\sum_{i,j} \beta_{ij} f_j \right) \sum_{i,j} \beta_{ij} \frac{\partial f_j}{\partial f_l} = 0 \\ &= \sum_i \left[\left(\sum_j B_{ij} f_j - y_i^M \right) B_{il} \right] + \frac{\lambda}{\Delta^4} \left(\sum_{i,j} \beta_{ij} f_j \right) \beta_{il} = 0. \end{aligned}$$

como l é índice livre, pode-se escrever

$$\sum_i \left[\left(\sum_j B_{ij} f_j - y_i^M \right) B_{ij} \right] + \frac{\lambda}{\Delta^4} \left(\sum_{i,j} \beta_{ij} f_j \right) \beta_{ij} = 0$$

$$\Rightarrow \sum_j \left(\sum_i B_{ij} B_{ij} \right) f_j + \frac{\lambda}{\Delta^4} \sum_j \left(\sum_i \beta_{ij} \beta_{ij} \right) f_j = \sum_i B_{ij} y_i^M$$

Como $B_{ij} = ([B_{ij}]^T)^T = [B_{ji}]^T$, podemos escrever

$$\begin{aligned} \sum_j \left(\sum_i [B_{ji}]^T B_{ij} \right) f_j + \frac{\lambda}{\Delta^4} \sum_j \left(\sum_i [\beta_{ji}]^T \beta_{ij} \right) f_j &= \sum_i [B_{ji}]^T y_i^M \\ \Rightarrow \sum_j \left\{ \sum_i \left[([B_{ji}]^T B_{ij}) + \frac{\lambda}{\Delta^4} ([\beta_{ji}]^T \beta_{ij}) \right] \right\} f_j &= \sum_i [B_{ji}]^T y_i^M \end{aligned}$$

em notação matricial

$$\left(\mathbf{B}^T \mathbf{B} + \frac{\lambda}{\Delta^4} \boldsymbol{\beta}^T \boldsymbol{\beta} \right) \mathbf{f} = \mathbf{B}^T \mathbf{y}^M$$

ou ainda

$$\mathbf{f} = \left(\mathbf{B}^T \mathbf{B} + \frac{\lambda}{\Delta^4} \boldsymbol{\beta}^T \boldsymbol{\beta} \right)^{-1} \mathbf{B}^T \mathbf{y}^M \quad (3.7)$$

A equação (3.7) é uma equação linear algébrica que converte os dados experimentais \mathbf{y}^M em segundas derivadas $f(x)$ descritas por \mathbf{f} , que então pode ser integrado usando qualquer procedimento de integração numérica para dar a primeira derivada $r(x)$.

3.4 Validação Cruzada Generalizada

A Validação Cruzada Generalizada, do inglês *Generalized Cross-Validation (GCV)*, desenvolvida por [Golub, Heath e Wahba \(1979\)](#), é um método para a escolha do parâmetro de regularização baseada em considerações estatísticas. A GCV é uma técnica que primeiramente particiona o conjunto de dados em subconjuntos mutuamente exclusivos, e em seguida usa-se alguns desses subconjuntos (dados de treinamento) para estimar o parâmetro de regularização. O restante dos subconjuntos, os dados de testes, são utilizados para validar o modelo.

Existe algumas variações na forma de realizar o particionamento dos dados, sendo as mais utilizadas: o *método holdout*, *k-fold*, *leave-one-out* e *Bootstrap* ([CUNHA, 2019](#)). O método aqui usado é o *leaving-one-out*. A ideia básica desse método consiste em: para um dado λ o conjunto de treinamento original é dividido em n subconjuntos, em que n é igual

ao número de dados pertencentes ao conjunto de treinamento. Destes n subconjuntos, um subconjunto é retirado na validação de λ , e os $n - 1$ subconjuntos restantes são utilizados no treinamento. Repetimos o processo n vezes, de modo que cada um dos n subconjuntos sejam utilizados exatamente uma vez, como dado de teste.

A soma dos quadrados da diferença entre o valor previsto e o valor real, determinado de $V(\lambda)$, para cada um dos pontos de dados que foi descartado depende de λ . Na implementação do GCV, seguindo o princípio leaving-one-out o λ_{opt} é o minimizador de $V(\lambda)$, dado por

$$V(\lambda) = \frac{(\mathbf{y}^M - \mathbf{y}^C)^T (\mathbf{y}^M - \mathbf{y}^C) / n}{(1 - Tr[\mathbf{A}] / n)^2} \quad (3.8)$$

onde $Tr[\mathbf{A}]$ denota o traço da matriz quadrada \mathbf{A} , conhecida como matriz de influência, definida por

$$\mathbf{A} = \mathbf{B} \left(\mathbf{B}^T \mathbf{B} + \frac{\lambda}{\Delta^4} \boldsymbol{\beta}^T \boldsymbol{\beta} \right)^{-1} \mathbf{B}^T \quad (3.9)$$

As equações (3.5) e (3.7), juntamente com a definição de \mathbf{B} e $\boldsymbol{\beta}$ permitem que $V(\lambda)$ seja obtido para um determinado conjunto de dados.

4 Diferenciação numérica e suavização de dados por regularização de Tikhonov multiparâmetro

Resumo

Muitas investigações científicas requerem o cálculo das derivadas de dados experimentais. A diferenciação numérica geralmente apresenta o inconveniente de amplificar o ruído inerente a dados experimentais, levando a resultados não confiáveis. Este trabalho propõe a generalização do método de diferenciação/suavização por regularização ao caso multiparamétrico. Nesta pesquisa, são apresentados os conceitos gerais do método e o desenvolvimento matemático necessário para a implementação. O desempenho desse método é demonstrado aplicando-o a dados simulados e a dados experimentais extraídos da literatura. O método generalizado ao caso multiparâmetro mostrou-se especialmente útil para determinar derivadas numéricas aos casos onde o ajuste uniparamétrico mostrou-se insuficiente. Além disso, o método independe de uma suposição sobre a forma funcional obedecida pelos dados, o método é independente de modelo teórico o que facilita sua aplicação. E ainda, o método pode ser usado para suavização e interpolação de dados.

Palavras-chave: diferenciação numérica. suavização de dados. regularização de Tikhonov multiparâmetro. problemas inversos.

Abstract

Many scientific investigations require the calculation of the derivatives of experimental data. Numerical differentiation generally has the inconvenient of amplifying the noise inherent in experimental data, leading to unreliable results. This paper proposes the generalization of the differentiation/smoothing method by regularization to the multiparametric case. In this research, we present the general concepts of the method and the mathematical development necessary for the implementation. The performance of this method is demonstrated by applying simulated data and experimental data extracted from the literature. The generalized multiparametric method proved to be especially useful for determining numerical derivatives in cases where uniparametric adjustment was insufficient. Moreover, the method is independent of an assumption about the functional form obeyed by the data, the method is independent of the theoretical model which facilitates its application. Also, the method can be used for smoothing and tweening data.

Keywords: numerical differentiation. data smoothing. multiparameter Tikhonov regularization. inverse problem.

4.1 Introdução

Executar diferenciação numérica em um conjunto de dados experimentais para obter sua taxa de variação ou gradiente é uma operação encontrada rotineiramente. Exemplos práticos incluem a obtenção de taxas de reação a partir de dados de concentração no tempo, a conversão de espectros medidos em espectros derivados e o cálculo das quantidades molares parciais a partir das propriedades medidas de misturas (LUBANSKY et al., 2006).

Dados obtidos experimentalmente contêm erros experimentais ou incertezas nas medições (ruído), característica inerente em problemas reais (GILAT; SUBRAMANIAM, 2008). A diferenciação numérica é um problema mal-posto, e realizá-la sem a devida cautela tende a amplificar o ruído inevitável nos dados experimentais, levando a resultados não confiáveis (ENGL; HANKE; NEUBAUER, 1996).

O procedimento para fornecer um ajuste suave aos dados é chamado de suavização. Existem muitos procedimentos para suavizar dados, cada um com vantagens e desvantagens. Um dos procedimentos mais simples é ajustar uma equação polinomial ao conjunto de dados. Dentre as técnicas mais amplamente usadas para suavização estão os filtros de alisamento, as técnicas clássicas são os Filtros de médias móveis, Filtro da mediana e o mais popular Filtro de Savitsky-Golay (SG) (SAVITZKY; GOLAY, 1964), uma limitação dessa técnica é que ela impõe a suposição de dados uniformemente espaçados. A suavização por filtros de transformada de Fourier ou Wavelet inclui suposições sobre a periodicidade dos dados e a frequência dos erros associados. As transformações Wavelet provaram ser muito úteis para certas classes de dados, embora a implementação possa ser mais complexa (ADDISON, 2002; COOMBES et al., 2005). Outros métodos de suavização usados frequentemente incluem o ajuste polinomial ou por spline ao conjunto de dados (EILERS; MARX, 1996; KLAUS; VAN NESS, 1967; KLASSON, 1997).

A suavização de dados pode ser tratada via métodos de regularização. Em linguagem matemática, regularização refere-se ao uso de um termo adicional em um problema de otimização para tornar a solução mais regular (ENGL; HANKE; NEUBAUER, 1996). A suavização de dados por regularização é comumente creditada a uma publicação de Whittaker (1923). Resumidamente, a ideia consiste em resolver um problema regularizado de mínimos quadrados, no qual um parâmetro de regularização pondera os requisitos de precisão aos dados e suavidade da resposta (WEINERT, 2007).

Dentre as classes de métodos de regularização existentes na literatura, o mais comumente usado, e o qual será tratado neste trabalho, é o método de regularização de Tikhonov (EILERS, 2003; CHENG; YAMAMOTO, 2000; GOLUB; HANSEN; O'LEARY, 1999). Este método usa um termo de regularização quadrático e é matematicamente

equivalente a certas formas de suavização baseadas em splines. É também chamado de mínimos quadrados penalizados, já que grosso modo, trata-se da adição de um termo de penalização ao método de mínimos quadrados (EILERS, 2003; EILERS; MARX, 1996).

Uma abordagem à diferenciação/suavização de dados experimentais por regularização de Tikhonov foi apresentada no artigo de Lubansky et al. (2006), neste trabalho é apresentado a eficiência e utilidade do método. Outros artigos que tratam dessa abordagem são os trabalhos de Eilers (2003), Stickel (2010), Wagner, Mazurek e Morawski (2015), Wagner et al. (2018) e Nayak (2019). Todos esses trabalhos usam a regularização de Tikhonov uniparamétrica. Entretanto, em alguns casos a regularização uniparamétrica é insuficiente para fornecer a melhor solução regularizada. Uma alternativa a tais casos é regularização de Tikhonov com múltiplos parâmetros (BREZINSKI et al., 2003; LU; PEREVERZEV, 2011; WANG, 2012; WANG et al., 2013; NAUMOVA; PEREVERZYEY, 2013; GAZZOLA; REICHEL, 2016; ZEINALI; STORY, 2018).

Apesar do crescente interesse na regularização com múltiplos parâmetros, não se conhece na literatura publicada alguma publicação que trate a questão da suavização/diferenciação via regularização multiparamétrica. Deste modo, este trabalho, propõe a generalização do método de diferenciação numérica para o caso com múltiplos parâmetros de regularização. A matemática do método de diferenciação multiparamétrico é apresentada na seção 2, incluindo o critério para a escolha dos parâmetros de regularização e critérios de avaliação do ajuste. A seção 3 apresenta experimentos numéricos simulados e aplicações em dados experimentais da literatura. As observações finais são fornecidas na seção 4.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Dados

Neste trabalho foram feitos experimentos numéricos com dados simulados e com dados experimentais da literatura publicada. Os dados dos experimentos 1 e 2 são dados oriundos de simulação computacional. E para as aplicações em dados reais foram utilizados os dados apresentados originalmente nos artigos de Marković et al. (2015) e Corradini, Fioretti e Leo (1993).

4.2.2 Método de Diferenciação Numérica com múltiplos parâmetros

4.2.2.1 Equação integral para segunda derivada

Considere um conjunto de dados experimentais

$$(x_1^M, y_1^M), (x_2^M, y_2^M), \dots, (x_i^M, y_i^M), \dots, (x_n^M, y_n^M)$$

onde $x_i^M < x_j^M$ se $i < j$; y é a variável dependente, da qual se quer encontrar a derivada $dy(x)/dx$, n é o número de pontos no conjunto de dados e M indica que estes pontos resultam de medidas experimentais.

Fazendo expansão de Taylor com resto integral em $y(x)$ em torno de x_0 , temos

$$y^C(x) = y_0 + y'(x_0)(x - x_0) + \int_{\tilde{x}=x_0}^x (x - \tilde{x})y''(\tilde{x})d\tilde{x}. \quad (4.1)$$

Usa-se a notação $y(x_0) = y_0$, e por conveniência a primeira e segunda derivada serão denotadas por $r(x) = dy(x)/dx$ e $f(x) = d^2y(x)/dx^2$. Então a equação (4.1) pode ser escrita como

$$y^C(x) = \int_{\tilde{x}=x_0}^x (x - \tilde{x})f(\tilde{x})d\tilde{x} + y_0 + (x - x_0)r_0. \quad (4.2)$$

onde x_0 é um ponto arbitrário e C é usado para distinguir y calculado de sua equivalente medida experimental.

A equação (4.2) é resolvida em termos das funções desconhecidas $r(x)$ e $f(x)$. Um esquema numérico baseado em regularização de Tikhonov é usado para resolver a equação (4.2) em termos de $f(x)$, que pode então ser integrada para obtermos $r(x)$.

4.2.2.2 Equação discretizada

Os dados são separados em dois vetores coluna

$$\mathbf{y}^M = (y_1^M, y_2^M, \dots, y_i^M, \dots, y_n^M) \quad \text{e} \quad \mathbf{x}^M = (x_1^M, x_2^M, \dots, x_i^M, \dots, x_n^M)$$

Não é exigido que \mathbf{x}^M seja uniformemente espaçado. O comprimento $x_n^M - x_1^M$ é discretizado inserindo-se k pontos uniformemente espaçados $\mathbf{x}^C = (x_1^C = x_1^M, x_2^C, \dots, x_i^C, \dots, x_k^C = x_n^M)$ separados por

$$\Delta = \frac{(x_n^M - x_1^M)}{(k - 1)}.$$

O número k de pontos da discretização depende da finalidade do problema. Por exemplo, pode ser útil ter muito mais valores discretos na curva suave do que os dados

originais para interpolar entre valores ausentes ou calcular derivadas com mais precisão. Nas posições em que \mathbf{x}^M tem pontos ausentes, \mathbf{x}^C é interpolado automaticamente e sem problemas. Por outro lado, para dados super amostrados, pode ser desejável ter menos pontos na resposta suave (STICKEL, 2010). Como também é possível estender a solução suave além do intervalo de dados, ou seja, realizar extrapolação (EILERS, 2003).

O valor da segunda derivada desconhecida $f(x)$ em cada ponto de \mathbf{x}^C será denotado pelo vetor coluna $\mathbf{f} = (f_1, f_2, f_3, \dots, f_k)$. Para garantir que \mathbf{f} é uma representação precisa de $f(x)$ o número de pontos de discretização k é usualmente maior que n .

A forma discretizada da equação (4.2) é

$$y_i^C = \sum_{j=1}^k B_{ij} f_j + y_0 + (x_i^M - x_0) r_0, \quad \text{com } i = 1, 2, \dots, n. \quad (4.3)$$

ou em notação matricial

$$\mathbf{y}^C = \mathbf{B}\mathbf{f} + \mathbf{1}y_0 + (\mathbf{x}^M - \mathbf{1}x_0)r_0 \quad (4.4)$$

onde \mathbf{B} é uma matriz $n \times k$ de coeficientes numéricos conhecidos resultante da aproximação da integral da equação (4.2) por algum método numérico de quadratura.

Adiciona-se os vetores coluna $\mathbf{1}$ e $\mathbf{x}^M - \mathbf{1}x_0$ na matriz \mathbf{B} , e y_0 e r_0 são incorporados em \mathbf{f} . Então a equação (4.4) pode ser escrita como

$$\mathbf{y}^C = \mathbf{B}\mathbf{f} \quad (4.5)$$

As incógnitas $f_1, f_2, f_3, \dots, f_k, y_0$ e r_0 são requeridas para minimizar:

(i) A soma de quadrados S_1 dos desvios:

$$S_1 = \sum_{i=1}^n (y^C(x_i^M) - y_i^M)^2$$

(ii) A soma de quadrados S_2 de $d^2 f(x)/dx^2$ nos pontos interiores de discretização:

$$S_2 = \sum_{j=2}^{k-1} \left(\left. \frac{d^2 f(x)}{dx^2} \right|_{x=x_j^C} \right)^2.$$

A condição (i) impõe que $y^C(x)$ se aproxima estreitamente de $y^M(x)$ e a condição (ii) impõe que $f(x)$ não apresenta falsa flutuação.

4.2.2.3 Regularização de Tikhonov multiparâmetro

Em regularização de Tikhonov, em vez de satisfazer as condições (i) e (ii) separadamente, é minimizada uma combinação linear com as somas S_1 e S_2 . No trabalho de Lubansky et al. (2006), é minimizada a combinação linear $R = S_1 + \lambda S_2$, em que λ é o parâmetro de regularização, cuja função é ponderar as condições (i) e (ii). Na generalização para o caso com múltiplos parâmetros de regularização, a combinação linear é substituída por $R = S_1 + \boldsymbol{\lambda} S_2$, em que $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \dots, \lambda_Q)$, $\lambda_q > 0$, $q = 1, \dots, Q$, é o vetor de parâmetros de regularização.

Como $y_i^C = \sum_j B_{ij} f_j$, e usando aproximação por diferenças finitas da derivada $d^2 f(x)/dx^2$, pode-se escrever

$$R = \sum_i \left(\sum_j B_{ij} f_j - y_i^M \right)^2 + \frac{\boldsymbol{\lambda}}{\Delta^4} \sum_j (f_{j-1} - 2f_j + f_{j+1})^2$$

Fazendo $\frac{\partial R}{\partial f_i} = 0$, obtém-se

$$\mathbf{f} = \left(\mathbf{B}^T \mathbf{B} + \frac{\boldsymbol{\lambda}}{\Delta^4} \tilde{\boldsymbol{\beta}} \right)^{-1} \mathbf{B}^T \mathbf{y}^M \quad (4.6)$$

onde $\mathbf{f} = (f_1, f_2, f_3, \dots, f_k, y_0, r_0)$ e $\tilde{\boldsymbol{\beta}}$ é a matriz

$$\tilde{\boldsymbol{\beta}} = \begin{bmatrix} 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & & & & & 0 & 0 \\ & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & & & & 0 & 0 \\ & & & & & \ddots & & & & & \\ & & & & & & 1 & -4 & 6 & -4 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

em que as duas colunas de 0 é devido a incorporação dos vetores $\mathbf{1}$ e $\mathbf{x}^M - \mathbf{1}x_0$ na matriz \mathbf{B} , e da adição de y_0 e r_0 em \mathbf{f} .

No caso multiparamétrico, o produto $\boldsymbol{\lambda} \tilde{\boldsymbol{\beta}}$ precisa estar bem definido. O caso com um único parâmetro é trivial, já que λ é um escalar. Para o caso com múltiplos parâmetros defini-se a matriz de parâmetros de regularização $\tilde{\boldsymbol{\lambda}}$, dada por

JIA; CHENG, 2002). O mais trivial é escolher λ por tentativa e erro, para que a curva suave "pareça correta". Embora esse método não possua rigor matemático, existem situações em que a intuição de um cientista e os critérios qualitativos para uma resposta suave podem ser satisfatórios (STICKEL, 2010).

Os métodos de escolha do parâmetro de regularização com formalismo matemático são separados em duas classes: métodos que exploram conhecimentos do ruído e métodos que não exploram estas informações. O princípio da discrepância de Morozov (LUBANSKY et al., 2006), é um dos métodos da primeira classe mais usados. Neste trabalho será usado um método da segunda classe, conhecido como validação cruzada generalizada (GCV) (EILERS, 2003; LUBANSKY et al., 2006).

O GCV usado para orientar a seleção do parâmetro de regularização, baseia-se no princípio *leaving-one-out*. A ideia básica do método consiste em: para um dado λ , o cálculo da regularização de Tikhonov é repetido n vezes, cada vez deixando de fora um ponto dos dados. A soma dos quadrados da diferença entre o valor previsto e o valor real, determinado de $V(\lambda)$, para cada um dos pontos de dados que foi descartado depende de λ . Na implementação do GCV, seguindo o princípio *leaving-one-out* o λ_{opt} é o minimizador de $V(\lambda)$, dado por

$$V(\lambda) = \frac{(\mathbf{y}^M - \mathbf{y}^C)^T(\mathbf{y}^M - \mathbf{y}^C)/n}{(1 - Tr[\mathbf{A}]/n)^2} \quad (4.8)$$

onde $Tr[\mathbf{A}]$ denota o traço da matriz quadrada \mathbf{A} , conhecida como matriz de influência, definida por

$$\mathbf{A} = \mathbf{B} \left(\mathbf{B}^T \mathbf{B} + \frac{\lambda}{\Delta^4} \boldsymbol{\beta}^T \boldsymbol{\beta} \right)^{-1} \mathbf{B}^T \quad (4.9)$$

Para determinar o parâmetro ideal de regularização, nos trabalhos de Eilers (2003) e Lubansky et al. (2006), a solução estimada \mathbf{y}^C e a métrica apropriada $GCV(\lambda)$, foram calculados para várias ordens de magnitude de variação de λ , e o λ correspondente ao mínimo foi escolhido, esta foi a abordagem adotada pelos autores. Stickel (2010) selecionou o parâmetro ideal iterativamente, também estudou a dimensionalidade do parâmetro λ , e concluiu que como valor inicial, pode ser usado $\lambda_0 = 1$. Com um critério de convergência apropriado e variando λ por fatores de 10, a convergência para o valor ideal, geralmente é alcançado com apenas algumas iterações. Independente da estratégia adotada, a seleção do parâmetro de regularização é um procedimento relativamente rápido, haja vista que, uma série de comprimento de 1000 pontos pode ser calculada, para um determinado parâmetro de regularização, em menos de 1 s em um PC comum.

4.2.3.2 Estrutura multiparâmetros

Na generalização do critério GCV para o caso de múltiplos parâmetros, a função GCV precisa ser considerada como uma função multivariada do vetor $\boldsymbol{\lambda}$, ou seja,

$$V(\boldsymbol{\lambda}) = V(\lambda_1, \dots, \lambda_Q) = \frac{\|\mathbf{A}\mathbf{x}_\lambda - \mathbf{y}\|_2^2}{(\text{Tr}(I_n - \mathbf{A}(\boldsymbol{\lambda})))^2}, \quad (4.10)$$

com

$$\mathbf{A}(\boldsymbol{\lambda}) = \mathbf{A} \left(\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \sum_{q=1}^Q \lambda_q^2 \mathbf{L}_q^T \mathbf{L}_q \right)^{-1} \mathbf{A}^T$$

No entanto, minimizar a função (4.10) é uma tarefa computacional extraordinária pois, precisa-se determinar a matriz $\mathbf{A}(\boldsymbol{\lambda})$. [Brezinski et al. \(2003\)](#) propuseram uma modificação da função GCV que é mais simples de ser otimizada e concluíram que sua abordagem corresponde a escolher os parâmetros λ_q aplicando o método GCV separadamente a cada subproblema, ou seja, escolher os componentes λ_q do vetor de regularização $\boldsymbol{\lambda}$ com as estimativas fornecidas pelo método de um parâmetro GCV. Assim, este foi o procedimento adotado pelos autores, desta forma, nos experimentos numéricos da seção 4.3, os componentes do vetor de regularização $\boldsymbol{\lambda}$ foram selecionados pela equação (4.8).

4.2.4 Critérios para estimar precisão dos ajustes

Os critérios utilizados para avaliar a acurácia dos resultados numéricos dos ajustes fornecidos pelos métodos de diferenciação foram:

- Erro médio absoluto (Mean Absolute Error - MAE):

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|$$

- Erro médio relativo (Mean Relative Error - MRE):

$$MRE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right|$$

- Raiz do Erro Quadrático Médio (Root Mean Square Error - RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}$$

- Coeficiente de determinação (R^2):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

Nos itens acima n é o número de pontos no conjunto de dados; y_i é o valor observado na coordenada i ; \hat{y}_i é o valor estimado na coordenada i ; \bar{y} é a média dos valores no conjunto de dados.

4.3 Experimentos numéricos e discussão

Os experimentos numéricos foram realizados em dados de teste simulados e dados retirados da literatura, a fim de investigar as propriedades numéricas da técnica computacional introduzida nas seções anteriores e verificar sua eficácia.

Cada experimento foi construído da seguinte maneira. Primeiro, aplicou-se o método de diferenciação com apenas um parâmetro de regularização ϵ , e foi analisada a rugosidade da curva suave produzida, a partir desta primeira análise definiu-se a subdivisão do intervalo de definição, com base nas flutuações de alta frequência e/ou falta de ajuste exibidas na curva suave resultante. Fixando o número de subintervalos, aplicou-se o método de diferenciação multiparamétrico com o número de parâmetros correspondente aos subintervalos fixados. Os cálculos foram realizados com o software R versão 3.6.1.

4.3.1 Experimento 1: diferenciação numérica com dois parâmetros

Os pontos de dados ruidosos nas Figuras 1a e 1b foram construídos adicionando erros aleatórios aos valores dos dados gerados a partir da função $y(x) = (1 - e^{-x/2})\cos(x)\sin(x^2)$. Para simular medições experimentais, foi adicionado aos dados um ruído aleatório, uniformemente distribuído, de $\pm 15\%$. Nesse conjunto de dados $n = 117$ e os pontos são distribuídos uniformemente em intervalos de $\Delta = 0,04$. Este exemplo permite que as derivadas calculadas pelo método de diferenciação sejam comparadas com as derivadas exatas, dadas por:

$$\frac{dy(x)}{dx} = -(1 - e^{-x/2})\sin(x)\sin(x^2) + 2(1 - e^{-x/2})x\cos(x)\cos(x^2) + \frac{1}{2}e^{-x/2}\sin(x^2)\cos(x)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{d^2y(x)}{dx^2} &= -e^{-x/2}\sin(x)\sin(x^2) + 2e^{-x/2}x\cos(x)\cos(x^2) + 2(1 - e^{-x/2})\cos(x)\cos(x^2) \\ &\quad - 4(1 - e^{-x/2})x^2\sin(x^2)\cos(x^2) - 4(1 - e^{-x/2})x\sin(x)\cos(x^2) \\ &\quad - \frac{1}{4}e^{-x/2}\sin(x^2)\cos(x) - (1 - e^{-x/2})\sin(x^2)\cos(x) \end{aligned}$$

As derivadas deste exemplo exibem características multiescala em diferentes faixas de intervalo. Exemplos como esse motivaram a generalização do método de diferenciação

numérica ao caso multiparamétrico. Em tempo, o método uniparamétrico mostra-se insuficiente para ajustar as derivadas de funções desse tipo.

Foram feitas simulações com o método de diferenciação com um e com dois parâmetros de regularização. Cada simulação foi submetida ao mesmo conjunto de dados, com o mesmo nível de ruído, variando o valor do parâmetro de regularização λ . E, em todos os casos $k = 301$. Os valores calculados de MAE, MRE, RMSE e R^2 , com relação ao ajuste de d^2y/dx^2 , para cada simulação são apresentados na [Tabela 1](#).

Foram feitas três simulações S_1, S_2 e S_3 , aplicando o método de diferenciação com um e com dois parâmetros, conforme descrito a seguir:

- S_1 : método de diferenciação uniparamétrico com $\lambda = 10^{-7}$.
- S_2 : método de diferenciação uniparamétrico com $\lambda = 10^{-9}$.
- S_3 : método de diferenciação multiparâmetro sendo $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2)$, com $\lambda_1 = 10^{-7}$ e $\lambda_2 = 10^{-9}$.

Para comparação, as Figuras 1a, 1c e 1e apresentam os gráficos dos ajustes fornecidos pela simulação S_1 e as Figuras 1b, 1d e 1f os gráficos dos ajustes da simulação S_2 . As Figuras 1c e 1d mostram a segunda derivada calculada pelo método de diferenciação como uma curva contínua. A primeira derivada calculada por integração numérica simples, é mostrada como uma curva contínua nas Figuras 1e e 1f. Da mesma forma, os gráficos de $y(x)$ exato e $y^C(x)$ são mostrados nas Figuras 1a e 1b. Em todas as figuras os gráficos das derivadas exatas são ilustrados por curvas tracejadas.

Nota-se que para a segunda derivada na simulação S_1 , o valor do parâmetro de regularização ($\lambda = 10^{-7}$) usado, foi mais eficiente em suavizar o ruído na faixa de intervalo $(0, 2)$. Enquanto que, na faixa de intervalo $(2, 4.5)$, esse valor do parâmetro λ subestimou o valor das derivadas. O mesmo acontece na primeira derivada.

Na segunda derivada calculada na simulação S_2 , ao suavizar com um valor menor para parâmetro de regularização ($\lambda = 10^{-9}$) a sensibilidade na precisão das derivadas melhorou na faixa de intervalo $(2, 4.5)$. Entretanto, na faixa de intervalo $(0, 2)$, oscilações locais não são suavizadas nas derivadas, devido a incorporação de ruído. Ocorrendo o mesmo efeito com a primeira derivada calculada.

O parâmetro de regularização λ balanceia as condições de precisão e suavidade na resposta. Funções como a descrita nesse exemplo apresentam uma dualidade de comportamento, enquanto que em uma faixa de intervalo seja requerido maior suavidade, em outra faixa de intervalo é necessário privilegiar a condição de precisão. No entanto, em

alguns casos, com um único parâmetro de regularização, a tarefa de equilibrar precisão e suavidade na resposta, torna-se inexecutável.

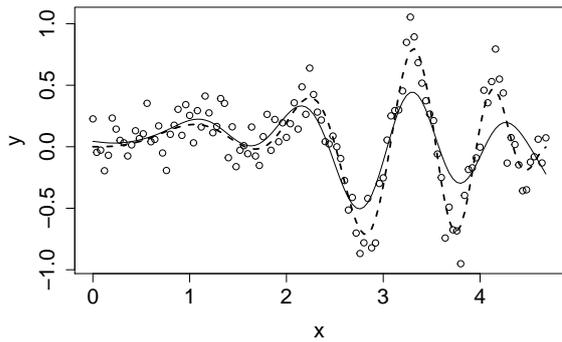
Os gráficos resultantes da simulação S_3 são apresentados nas Figuras 2a - 2c. Como descrito acima nessa simulação empregou-se o método de diferenciação multiparâmetro com o vetor de parâmetros de regularização $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2)$. A segunda derivada calculada pelo método de diferenciação multiparâmetro é apresentado como uma curva contínua na Figura 2b. A primeira derivada calculada é mostrada como uma curva contínua na Figura 2c. Da mesma forma, o $y^C(x)$ calculado é mostrado como uma curva contínua na Figura 2a.

A Figura 2a apresenta os gráficos de $y(x)$ exato e $y^C(x)$. Dado que, o $y(x)$ exato está estreitamente próximo do $y^C(x)$, mesmo com um ruído de $\pm 15\%$ imposto. Pode ser visto nas Figuras 2b e 2c que, o método de diferenciação multiparâmetro conseguiu extrair com confiabilidade as derivadas dos dados ruidosos. Percebe-se que na simulação S_3 , o método de diferenciação multiparâmetro apresentou maior eficiência em equilibrar precisão e suavidade de resposta ao longo de todo intervalo de definição.

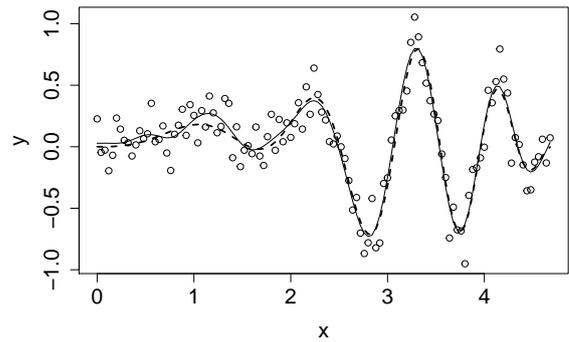
Além de uma análise visual, os valores dos critérios de ajuste dispostos na Tabela 1 evidenciam que o ajuste fornecido pelo método de diferenciação multiparâmetro proporcionou o melhor ajuste, apresentando menores valores para MAE, MRE e RMSE, e o maior valor para R^2 .

Considerando o ajuste pelo método multiparâmetro, na Figura 2b, pode-se observar uma diferença pequena, mas perceptível, entre as curvas da derivada real e a calculada, especialmente na borda final do conjunto de dados. Sem mais dados para direcionar a tendência, a regularização resulta em uma curvatura nas bordas mais suave que a parte interna da curva. No entanto, além das bordas, as curvas suaves são muito próximas das curvas reais, esse pequeno artefato não tem efeito significativo no resultado final. Todos os métodos de suavização são propensos a esses efeitos de borda devido à perda inerente de informações nas bordas (STICKEL, 2010). Por exemplo, um método de média móvel centralizada não é capaz de suavizar perto do limite nas bordas (HANSEN et al., 2006). Em alguns casos, uma alternativa para diminuir possíveis diferenças nas bordas seria fazer extrapolação além do intervalo de dados (EILERS, 2003). Em síntese, ainda que não considerada a extrapolação, a suavização por regularização proporciona um excelente trabalho de suavização nas bordas.

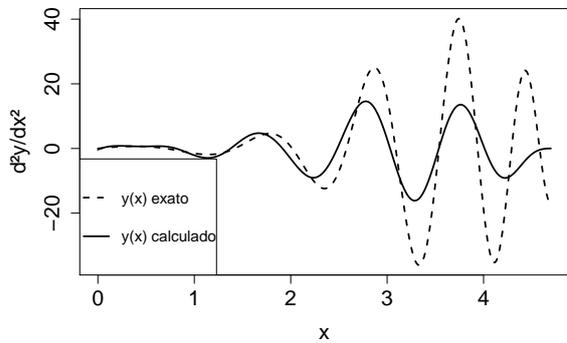
Figura 1 – (a), (c) e (e): Simulação S_1 ; (b), (d) e (f): Simulação S_2 . (a) - (b): $y(x)$ exato - curva tracejada; $y^C(x)$ calculado - curva contínua; $y(x)$ +ruído - pontos. (c) - (d): d^2y/dx^2 exata - curva tracejada; d^2y/dx^2 calculada - curva contínua. (e) - (f): dy/dx exata - curva tracejada; dy/dx calculada - curva contínua.



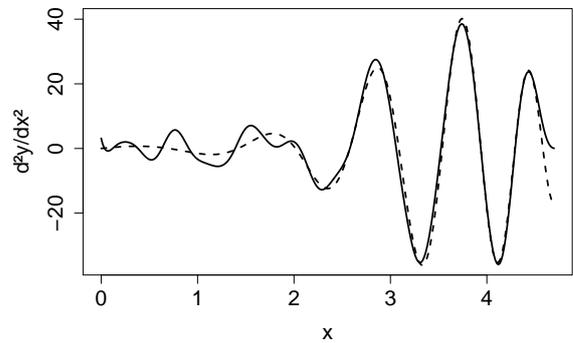
(a)



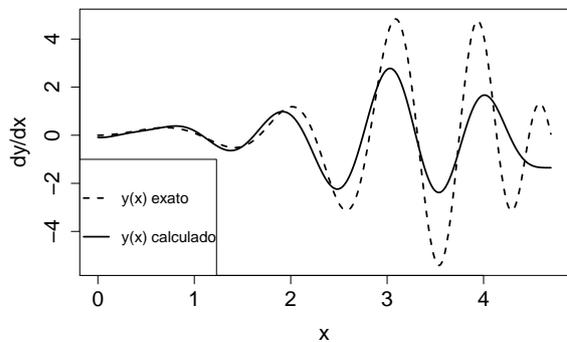
(b)



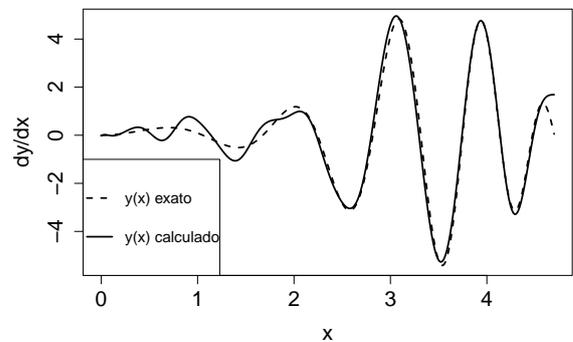
(c)



(d)



(e)

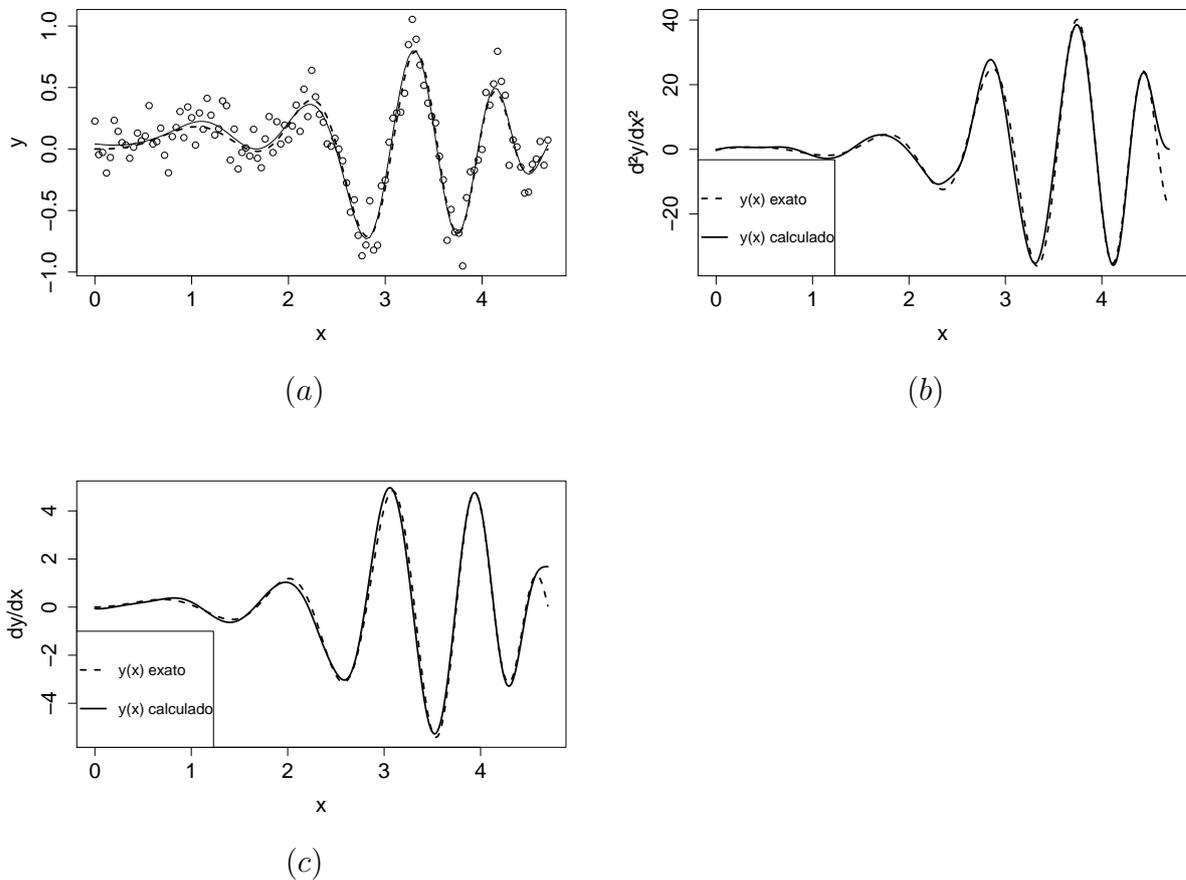


(f)

Tabela 1 – Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para as simulações S_1, S_2 e S_3 .

Métodos	Parâmetros		Critérios de ajuste			
	λ		MAE	MRE	RMSE	R^2
Uniparâmetro	10^{-7}		7,1623	0,6844	11,0762	0,491
	10^{-9}		2,4150	0,2308	3,4467	0,951
Multiparâmetro	λ_1	λ_2	1,5505	0,1481	2,8929	0,970
	10^{-7}	10^{-9}				

Figura 2 – Simulação S_3 . (a): $y(x)$ exato - curva tracejada; $y^C(x)$ calculado - curva contínua; $y(x)$ +ruído - pontos. (b): d^2y/dx^2 exata - curva tracejada; d^2y/dx^2 calculada - curva contínua. (c): dy/dx exata - curva tracejada; dy/dx calculada - curva contínua.



4.3.2 Experimento 2: diferenciação numérica com três parâmetros

Os pontos de dados ruidosos nas Figuras 3a e 3b foram construídos adicionando erros aleatórios aos valores dos dados gerados a partir da mesma função do exemplo anterior, $y(x) = (1 - e^{-x/2})\cos(x)\sin(x^2)$, com a diferença de que aqui foi feita a reflexão do gráfico da função em torno da reta $x = 3.72$. Foi adicionado aos dados um ruído aleatório, uniformemente distribuído, de $\pm 15\%$. Nesse conjunto de dados $n = 187$ e os pontos são distribuídos uniformemente em intervalos de $\Delta = 0,04$. Novamente, as derivadas calculadas pelo método de diferenciação serão comparadas com as derivadas exatas.

Foram feitas simulações para o método de diferenciação com um e com três parâmetros de regularização. Cada simulação foi submetida ao mesmo conjunto de dados, com o mesmo nível de ruído, variando o valor do parâmetro de regularização λ . Em todos os casos $k = 501$. Os valores calculados de MAE, MRE, RMSE e R^2 , com relação ao ajuste de d^2y/dx^2 , para cada simulação são apresentados na Tabela 2.

Aplicou-se o método de diferenciação com um e com três parâmetros, onde foram feitas três simulações S_4 , S_5 e S_6 , conforme descrito a seguir:

- S_4 : método de diferenciação uniparamétrico com $\lambda = 2 \cdot 10^{-7}$.
- S_5 : método de diferenciação uniparamétrico com $\lambda = 2 \cdot 10^{-9}$.
- S_6 : método de diferenciação multiparamétrico sendo $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$, com $\lambda_1 = 2 \cdot 10^{-7}$, $\lambda_2 = 2 \cdot 10^{-9}$ e $\lambda_3 = 2 \cdot 10^{-7}$.

Para efeito de comparação, as curvas dos ajustes fornecidos pelas simulações S_4 (Figuras 3a, 3c e 3e) e S_5 (Figuras 3b, 3d e 3f), estão dispostas lado a lado. As Figuras 3c e 3d mostram a segunda derivada calculada pelo método de diferenciação como uma curva contínua. A primeira derivada calculada, é ilustrada pelas curvas contínuas nas Figuras 3e e 3f. Assim como, os gráficos de $y(x)$ exato e $y^C(x)$ são mostrados nas Figuras 3a e 3b. Em todos os gráficos as derivadas exatas são ilustradas por curvas tracejadas.

Na simulação S_4 , o parâmetro de regularização ($\lambda = 2 \cdot 10^{-7}$) usado suaviza o ruído nas faixas inicial e final do intervalo de definição dos dados, onde a oscilação no gráfico é mais suave, na segunda e primeira derivadas. No entanto, para esse valor de λ , as derivadas são subestimadas na faixa central do intervalo, onde a oscilação é mais acentuada.

O valor do parâmetro de regularização ($\lambda = 2 \cdot 10^{-9}$) usado na simulação S_5 , melhorou a precisão nas derivadas calculadas na faixa central do intervalo de definição. Por outro lado, nas faixas inicial e final, ocorre o inconveniente de incorporação de ruído nas derivadas calculadas, e as oscilações locais não são suavizadas com este valor do parâmetro.

As curvas que descrevem os ajustes resultantes da simulação S_6 são apresentados nas Figuras 4a - 4c. A segunda derivada calculada pelo método de diferenciação multiparâmetro é apresentado como uma curva contínua na Figura 4b. A primeira derivada calculada é mostrada como uma curva contínua na Figura 4c, e o $y^C(x)$ calculado é mostrado como uma curva contínua na Figura 4a.

De acordo com a Figura 4a, o $y(x)$ exato está estreitamente próximo do $y^C(x)$. E, das Figuras 4b e 4c percebe-se que, na simulação S_6 , o método de diferenciação multiparâmetro forneceu estimativas fiáveis para a segunda e primeira derivadas, ao passo que suaviza o ruído. Essa simulação apresentou os menores valores para MAE, MRE e RMSE e o maior valor para R^2 , corroborando a análise de melhor ajuste.

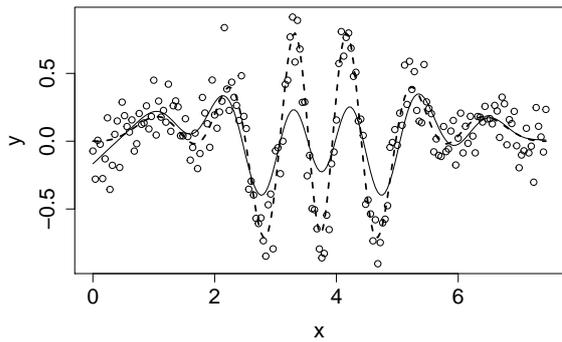
A diferenciação/suavização por regularização multiparâmetro foi ilustrada em dois exemplos com dados simulados. Nos dois casos, as curvas suaves resultantes seguem claramente as tendências observáveis dos dados, sem o ruído aleatório presente nos dados. É evidente a partir desses exemplos que o método de diferenciação multiparâmetro fornece o equilíbrio certo entre suavização e regressão de dados. Dependendo do objetivo da análise dos dados, pode ser útil determinar curvas suaves com diferentes valores para o parâmetro de regularização para ver quais tendências são observadas para diferentes quantidades de suavização.

Nos próximos dois exemplos é analisado o desempenho do método de diferenciação multiparâmetro aplicado a dados experimentais.

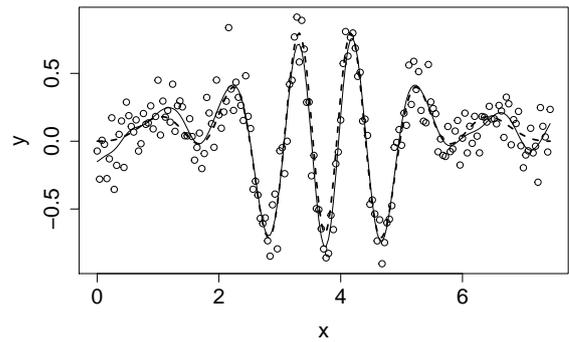
Tabela 2 – Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para as simulações S_4 , S_5 e S_6 .

Métodos	Parâmetros			Critérios de ajuste			
	λ			MAE	MRE	RMSE	R^2
Uniparâmetro	$2 \cdot 10^{-7}$			5,5187	0,6759	9,1677	0,519
	$2 \cdot 10^{-9}$			1,9186	0,2349	2,4066	0,966
Multiparâmetro	λ_1	λ_2	λ_3	0,9467	0,1159	1,5234	0,987
	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$				

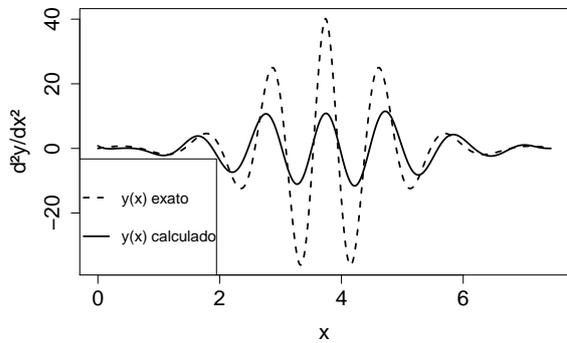
Figura 3 – (a), (c) e (e): Simulação S_4 ; (b), (d) e (f): Simulação S_5 . (a) - (b): $y(x)$ exato - curva tracejada; $y^C(x)$ calculado - curva contínua; $y(x)$ +ruído - pontos. (c) - (d): d^2y/dx^2 exata - curva tracejada; d^2y/dx^2 calculada - curva contínua. (e) - (f): dy/dx exata - curva tracejada; dy/dx calculada - curva contínua.



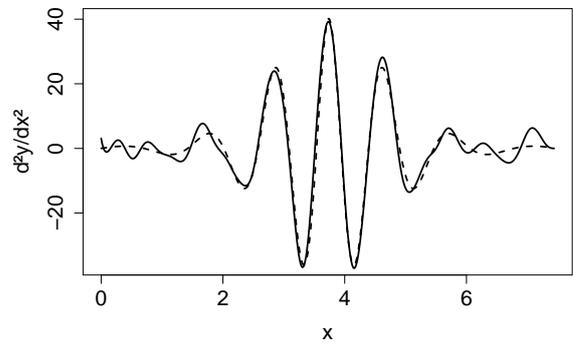
(a)



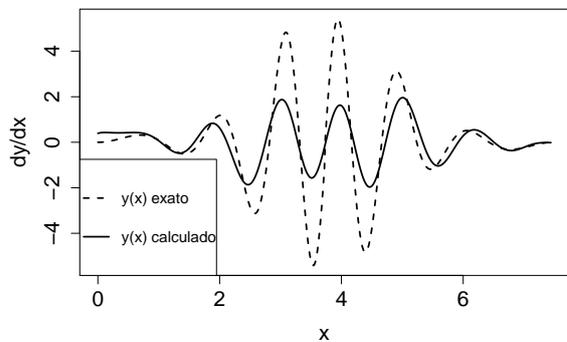
(b)



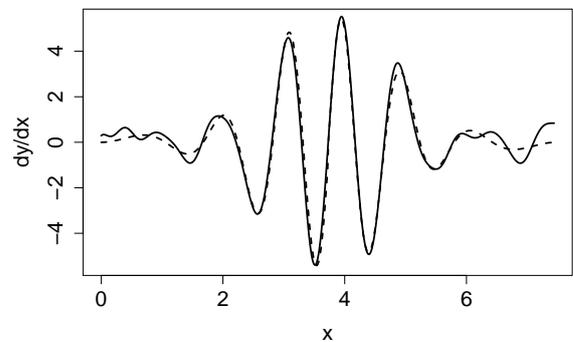
(c)



(d)

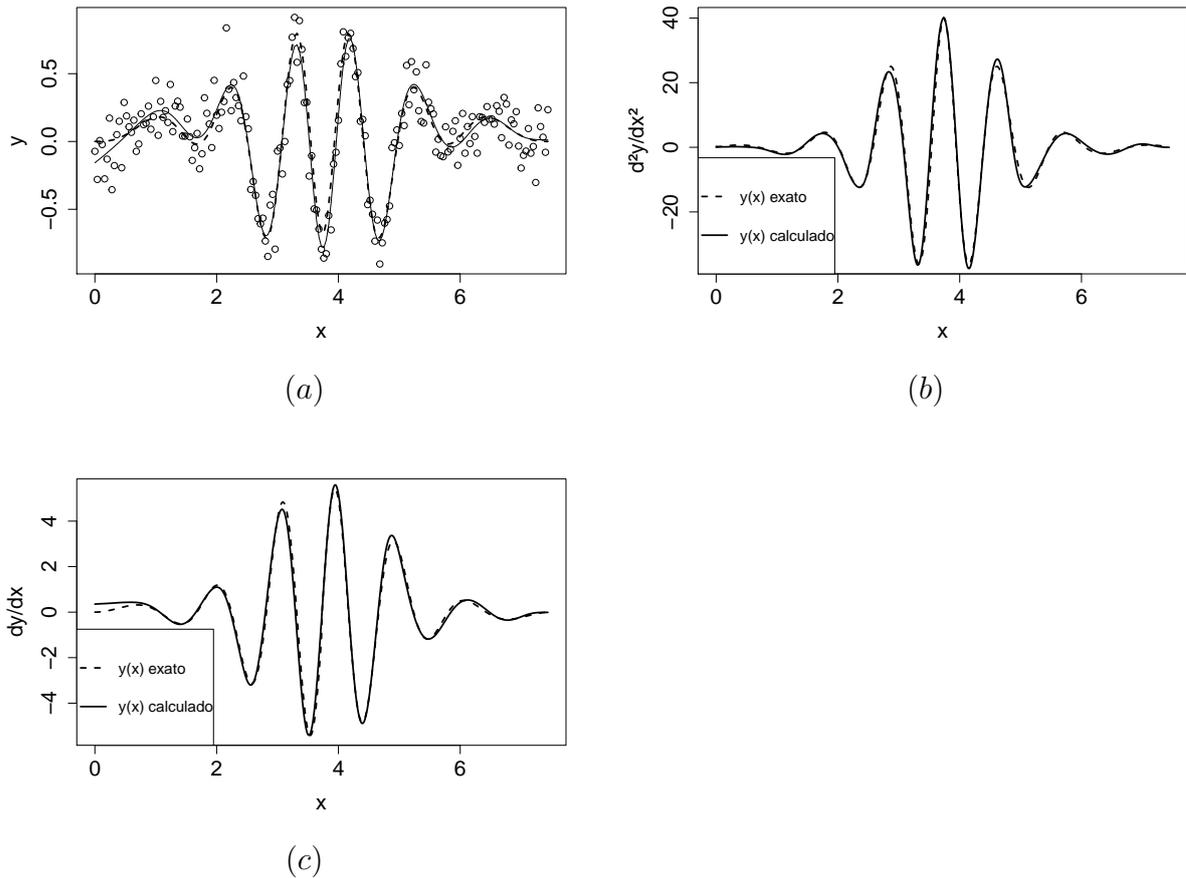


(e)



(f)

Figura 4 – Simulação S_6 . (a): $y(x)$ exato - curva tracejada; $y^C(x)$ calculado - curva contínua; $y(x)$ +ruído - pontos. (b): d^2y/dx^2 exata - curva tracejada; d^2y/dx^2 calculada - curva contínua. (c): dy/dx exata - curva tracejada; dy/dx calculada - curva contínua.



4.3.3 Diferenciação de dados em análise de movimento

Corradini, Fioretti e Leo (1993) investigaram a precisão e avaliaram diferentes técnicas de diferenciação aplicadas a dados em análise de movimento. Especificamente, nesse estudo, foram avaliados cinco algoritmos distintos de filtros de diferenciação/suavização. Para tanto, eles avaliaram a performance dos cinco filtros de diferenciação/suavização em dados simulados e dados reais dispostos na literatura. Para análise em dados reais eles empregaram os dados do experimento apresentado por Pezzack, Norman e Winter (1977). Esses dados também foram utilizados para a avaliação de técnicas de diferenciação em vários outros trabalhos. Pezzack, Norman e Winter (1977) usaram o filtro Butterworth de segunda ordem antes da diferenciação por aproximação de diferenças finitas, Wood e Jennings (1979) usaram uma aproximação por splines quínticas, Soudan e Dierckx (1979) usaram aproximação de splines cúbicos e Lanshammar (1982) usou ajuste polinomial de

mínimos quadrados locais.

Corradini, Fioretti e Leo (1993) avaliaram o desempenho de cinco filtros de diferenciação/suavização (F1, F2, F3, F4 e F5). Dessas cinco técnicas, as que forneceram melhor ajuste para as derivadas foram os algoritmos F1 (técnica baseada em filtragem de Kalman, em que as derivadas são estimadas por meio de um ajuste polinomial local) e F2 (técnica de suavização B-spline que usa validação cruzada generalizada).

Os dados experimentais usados nesses estudos e que também serão analisados aqui decorrem de um experimento realizado para comparar as curvas de aceleração geradas por filme com as análogas curvas de aceleração geradas pela diferenciação das curvas de posição. Um segmento instrumentado foi manipulado manualmente para produzir registros analógicos do deslocamento angular e aceleração do segmento. A filmagem simultânea do segmento produziu dados de deslocamento sincronizados.

Aplicou-se o método de diferenciação multiparâmetro aos dados de posição e efetuou-se a diferenciação de segunda ordem a fim de gerar a curva de posição angular, os resultados foram comparados com os fornecidos pelo algoritmo de diferenciação/suavização F1 de Corradini, Fioretti e Leo (1993).

O método de diferenciação multiparâmetro foi aplicado aos dados de posição com o vetor parâmetro de regularização $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$, com $\lambda_1 = 10^{-10}$, $\lambda_2 = 10^{-11}$ e $\lambda_3 = 10^{-9}$. O intervalo de definição $(0, 3)$ foi subdividido em três subintervalos $(0, 1.8)$, $(1.8, 2.3)$ e $(2.3, 3)$, com λ_1 , λ_2 e λ_3 atuando no primeiro, segundo e terceiro intervalos, respectivamente. Nesse conjunto de dados $n = 142$ e para o cálculo da segunda derivada fez-se $k = 401$. Os valores calculados de MAE, MRE, RMSE e R^2 são apresentados na Tabela 3, neste caso, os critérios de ajuste foram calculados com relação aos dados da curva de posição angular.

O conjunto de dados de posição angular em relação ao tempo é reproduzido como uma curva tracejada na Figura 5a. Para comparação a curva de posição dada pelo método de diferenciação é mostrada na mesma figura como uma curva contínua. Na Figura 5b é mostrada a curva de aceleração angular calculada pelo filtro F1 relatado por Corradini, Fioretti e Leo (1993), nesse filtro é usado um modelo polinomial de terceira ordem e 15 pontos para o ajuste. E para comparação na mesma figura é mostrado a curva de aceleração angular calculada pelo método de diferenciação numérica multiparâmetro. Nota-se que existe um bom acordo entre a curva dada pelo filtro F1 e a dada pelo método de diferenciação multiparâmetro. Os valores dos critérios de ajuste dispostos na Tabela 3 confirmam a boa qualidade do ajuste fornecido pelo método de diferenciação multiparâmetro.

Bem como frisado pelos próprios autores, o trabalho de Corradini, Fioretti e Leo

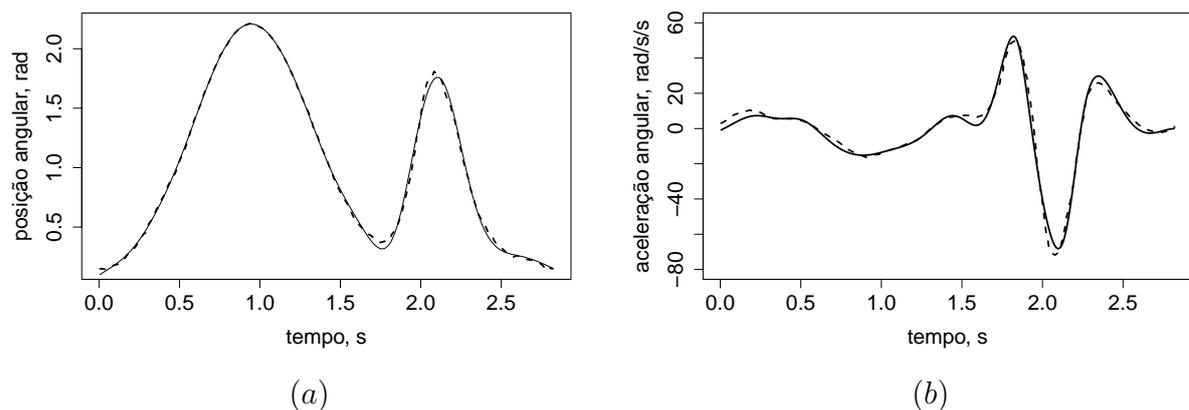
(1993) limitou-se a fazer uma comparação qualitativa entre os resultados obtidos por esse estudo com à forma de onda de aceleração medida originalmente por Pezzack, Norman e Winter (1977), haja vista o interesse metodológico do trabalho em questão.

Da mesma forma, o interesse do presente estudo é propor e validar o método de diferenciação/suavização de dados multiparâmetro. A aplicação em dados experimentais visa avaliar o desempenho do método aqui proposto em dados reais, dessa forma nenhuma tentativa será feita para interpretar à forma de onda de aceleração calculada.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para os dados de posição angular.

Método	Parâmetros			Critérios de ajuste			
	λ_1	λ_2	λ_3	MAE	MRE	RMSE	R^2
Multiparâmetro	10^{-10}	10^{-11}	10^{-9}	0,0183	0,0173	0,0265	0,998

Figura 5 – (a) Dados de posição angular de Pezzack, Norman e Winter (1977) - curva tracejada; a curva contínua é recalculada pelo método de diferenciação multiparâmetro. (b) Curva contínua é a curva de aceleração angular calculada pelo método de diferenciação multiparâmetro; a curva tracejada é a curva aceleração angular calculada pelo filtro F1 de Corradini, Fioretti e Leo (1993).



4.3.4 Espectro derivada de tolueno

Um procedimento padrão frequentemente realizado consiste em converter os espectros medidos em espectros de derivada de primeira, segunda ou ordem superior, para revelar informações ocultas no espectro original (TALSKY, 1994). Como a amplificação de ruído é um problema inerente ao cálculo de derivadas numéricas, é necessário o uso de técnicas de suavização, a fim de melhorar a relação sinal/ruído. O método Savitzky-Golay

(SG) (SAVITZKY; GOLAY, 1964) é o procedimento mais comumente usado para calcular espectros de derivadas. O algoritmo de Savitzky-Golay controla o ruído por meio da seleção apropriada de subconjuntos de pontos no conjunto de dados, denotados pontos de suavização, ajustados sucessivamente por um polinômio de grau adequado (MARKOVIĆ et al., 2015). Como alternativa, o método de diferenciação multiparamétrico pode fornecer os espectros de primeira e segunda derivadas diretamente.

A curva tracejada na Figura 6a é o espectro de absorção de tolueno em metanol digitalizado a partir do espectro relatado por Marković et al. (2015). Nesta versão digitalizada do espectro $n = 115$. O espectro de absorção recalculado pelo método de diferenciação multiparâmetro é mostrado como uma curva contínua na mesma figura. Pode-se verificar que o espectro de absorção recalculado está em excelente concordância com o espectro digitalizado.

O espectro derivada de segunda ordem obtido por Marković et al. (2015) é ilustrado pela curva tracejada na Figura 6b. Nesse experimento, a geração de espectros de derivadas digitais foram obtidas por meio do espectrofotômetro GBC Cintra 20, nesse instrumento a versão do algoritmo de Savitzky-Golay implementada usa um polinômio de segundo grau para o ajuste, enquanto a seleção dos pontos de suavização está na faixa de 5 a 21 pontos.

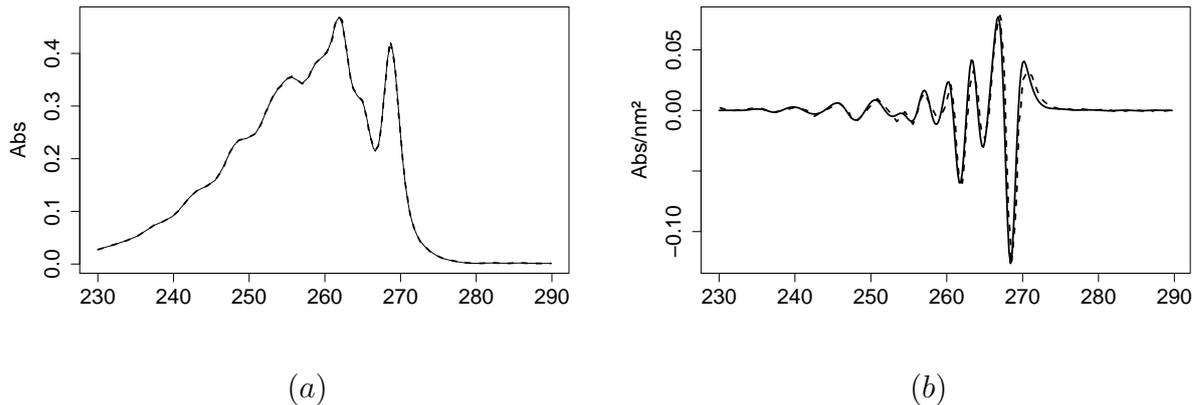
O espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro é ilustrado na Figura 6b pela curva contínua. Nesse cálculo fez-se $k = 301$ e o vetor parâmetro de regularização usado foi $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$, com $\lambda_1 = 10^{-3}$, $\lambda_2 = 10^{-4}$ e $\lambda_3 = 10^{-2}$. O intervalo de definição do seguimento (230, 290) foi subdividido em três subintervalos (230, 255), (255, 275) e (275, 290), com λ_1, λ_2 e λ_3 atuando no primeiro, segundo e terceiro intervalos, respectivamente. Os valores calculados dos critérios de ajuste, dispostos na Tabela 4, demonstram a qualidade do ajuste fornecido pelo método de diferenciação multiparâmetro.

Para comparação os espectros de segunda derivada calculados pelo método de diferenciação e pelo método de Savitzky-Golay estão dispostos na mesma figura, os dois espectros de segunda derivada estão de acordo em termos de tendências gerais, localização dos principais picos de máximos e mínimos e seus valores correspondentes.

Tabela 4 – Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para o espectro de tolueno.

Método	Parâmetros			Critérios de ajuste			
	λ_1	λ_2	λ_3	MAE	MRE	RMSE	R^2
Multiparâmetro	10^{-3}	10^{-4}	10^{-2}	0,0017	0,0074	0,0026	0,999

Figura 6 – (a) Espectro de absorção digitalizado de [Marković et al. \(2015\)](#) - curva tracejada; a curva contínua é o espectro recalculado pelo método de diferenciação multiparâmetro. (b) Curva contínua é o espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro; curva tracejada é o espectro derivada de segunda ordem relatado por [Marković et al. \(2015\)](#).



4.4 Conclusão

A regularização de Tikhonov é comprovadamente uma metodologia eficaz para a análise de dados tanto para a suavização quanto para a conversão de dados em curvas derivadas. A generalização ao caso multiparâmetro mostrou-se uma estratégia viável aos casos onde a suavização com um parâmetro é insuficiente. A curva suave resultante pode ilustrar as verdadeiras tendências dos dados sem a necessidade de se ajustar a modelos teóricos ou empíricos, essa via é uma possibilidade de aplicação e pesquisas em temas onde a aplicação de modelos teóricos é problemática, sendo uma perspectiva de trabalhos futuros. O método de diferenciação é útil para determinar a derivada de dados onde métodos convencionais usados amplificam o ruído nos dados. A técnica é vantajosa por ser simples de implementação e de cálculo rápido. O método pode ser aplicado em dados irregularmente espaçados. Além de fornecer derivadas numéricas confiáveis, o método pode ser usado para a suavização de dados e também pode ser usado para interpolação entre dados escassamente coletados.

5 Regularização de Tikhonov multiparâmetro aplicada em espectrofotometria derivada

Resumo

O problema matemático de converter um espectro normal nos espectros correspondentes de primeira e segunda derivada é tratado por um método de regularização de Tikhonov multiparâmetro. O método de regularização/diferenciação multiparâmetro é aplicado para resolver o problema de conversão espectral. O método recebe como entrada o espectro original e produz como saída os espectros derivados de primeira e segunda ordem, fornecendo ainda uma aproximação suave do espectro original. Este fato habilita esta técnica para ser usada em suavização de sinais ruidosos. O método pode ser aplicado a diferentes tipos de dados espectrais. A conversão espectral e a suavização de sinal ruidoso pode ser realizada em uma única etapa de cálculo. O desempenho deste procedimento é demonstrado aplicando-o em um sinal ruidoso simulado, e a diferentes tipos de dados espectrais experimentais retirados da literatura.

Palavras-chave: conversão espectral. espectro derivada. diferenciação numérica. regularização de Tikhonov multi-parâmetro. problemas inversos.

Abstract

The mathematical problem of converting a normal spectrum into the corresponding first and second derivative spectra is dealt with by a multi-parameter Tikhonov regularization method. The multi-parameter regularization/differentiation method is applied to solve the spectral conversion problem. The method receives the original spectrum as input and outputs the first and second order derived spectra, while providing a smooth approximation of the original spectrum. This enables this technique to be used for smoothing out noisy signals. The method can be applied to different types of spectral data. Spectral conversion and noisy signal smoothing can be performed in a single calculation step. The performance of this procedure is demonstrated by applying it to a simulated noise signal and different types of experimental spectral data from the literature.

Key-words: Spectral conversion. Derivative spectra. numerical differentiation. multi-parameter Tikhonov regularization. inverse problem.

5.1 Introdução

O método de espectrofotometria derivada envolve procedimentos de diferenciação e transformação de espectros de absorção de ordem zero nos espectros de derivada de primeira, segunda ou ordem superior, para revelar informações ocultas no espectro original (TALSKY, 1994). A aplicação da técnica espectrofotometria derivada oferece uma ferramenta poderosa para análise quantitativa de misturas multicomponentes. Quando derivados, os máximos e mínimos da função original assumem valores zero e as inflexões são convertidas em máximos ou mínimos, respectivamente. As curvas derivadas são mais estruturadas que os espectros originais, permitindo assim que diferenças muito pequenas entre os espectros originais sejam identificadas (OJEDA; ROJAS, 2013).

Nas últimas décadas, vários artigos de revisão foram publicados (OJEDA; ROJAS; PAVON, 1995; OJEDA; ROJAS, 2004; EL-SAYED; EL-SALEM, 2005; ROJAS; OJEDA, 2009; PATEL et al., 2010; OJEDA; ROJAS, 2013; HOANG; NHUNG; ABOUL-ENEIN, 2013) sobre princípios, vantagens e aplicações da espectrofotometria derivada em vários campos das análises, como inorgânica, farmacêutica, clínico, forense, comida, corantes, cosméticos, ambientais, bem como estudos de reação cinética (MARKOVIĆ et al., 2015).

Os espectros derivativos podem ser gerados por métodos ópticos, eletrônicos ou matemáticos. Descrições detalhadas de métodos baseados em hardware e software, podem ser encontrados em Talsky (1994). Atualmente, as técnicas que utilizam hardware eletrônico especializado, para extrair os espectros derivadas do espectro original, foram substituídas principalmente por métodos computacionais, uma vez que os espectros de derivadas podem ser facilmente calculados e recalculados com diferentes programas e com diferentes parâmetros, bem como técnicas de suavização, a fim de melhorar a relação sinal/ruído (MARKOVIĆ et al., 2015). Esse processo geralmente envolve suavização de dados por ajuste de curva seguida por diferenciação analítica, repetidamente se necessário, da curva ajustada para fornecer os espectros derivados necessários. O método usado com mais frequência é o algoritmo de Savitzky–Golay (SAVITZKY; GOLAY, 1964), o qual controla o ruído por meio de um ajuste polinomial de ordem apropriada, dentro de uma janela móvel para conjuntos selecionados de pontos espectrais vizinhos. No livro sobre espectrofotometria derivada de Talsky (1994) podem ser encontradas descrições detalhadas de outros métodos computacionais para obter espectros derivativos diretamente ou através de curvas ajustadas.

O sucesso da espectroscopia derivada depende criticamente da confiabilidade do processo usado para converter o espectro medido em seus derivados (YEOW; LEONG, 2005). No entanto, a diferenciação de dados experimentais é um problema mal posto, pois o ruído dos dados originais pode ser amplificado se forem usados métodos inadequados para executar essa etapa. A menos que a amplificação do ruído seja mantida sob controle,

os derivados resultantes podem não ser confiáveis (TALSKY, 1994; ENGL; HANKE; NEUBAUER, 1996).

Além do algoritmo de Savitzky–Golay outros métodos clássicos de suavização/diferenciação de dados experimentais consistem nos métodos de ajuste por splines (EILERS; MARX, 1996; KLASSON, 1997), o método Wavelet (ADDISON, 2002; COOMBES et al., 2005) e os métodos de regularização (EILERS, 2003; LUBANSKY et al., 2006; STICKEL, 2010).

Nesta investigação, um método computacional geral, baseado em regularização de Tikhonov multiparâmetro, será desenvolvido para converter dados espectrais em espectros derivados de primeira e segunda ordem. A suavização/diferenciação de dados experimentais via regularização de Tikhonov não é nova, entretanto, nos trabalhos de Eilers (2003), Lubansky et al. (2006) e Stickel (2010), o método de regularização trabalha com um único parâmetro de regularização. O método descrito neste trabalho trata de uma generalização ao caso de regularização multiparâmetro. Esse método para espectros derivados é geral, pois pode lidar com diferentes tipos de espectros. A confiabilidade do método será demonstrada aplicando-o a dados espectrais retirados da literatura publicada. Os espectros derivados fornecidos pelo cálculo da regularização multiparâmetro serão comparados com os resultados publicados.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Dados

Os dados usados para as aplicações são oriundos de trabalhos publicados. Primeiro foi feito um experimento numérico onde, um sinal espectral simulado foi usado para verificar o método de diferenciação multiparâmetro. E para as aplicações em dados reais foram utilizados os dados apresentados originalmente nos artigos de El-Sayed (2009) e Gill, Bal e Moffat (1982).

5.2.2 Métodos Numéricos

5.2.2.1 Declaração do problema: formalismo de variáveis contínuas

De início, usaremos um formalismo de variáveis contínuas. Dado um conjunto de dados $y^M(x_i)$, onde $i = 1, 2, \dots, n$ e $x_i < x_{i+1}$, n é o número de pontos no conjunto de dados e M indica que estes pontos resultam de medidas experimentais. Assumimos que existe uma função contínua $y(x)$ que descreve exatamente a tendência dos dados. Desejamos determinar a derivada $dy(x)/dx$.

Fazendo expansão de Taylor com resto integral em $y(x)$ em torno de x_0 , tem-se

$$y^C(x) = y_0 + y'(x_0)(x - x_0) + \int_{\tilde{x}=x_0}^x (x - \tilde{x})y''(\tilde{x})d\tilde{x}. \quad (5.1)$$

Usa-se a notação $y(x_0) = y_0$, e por conveniência a primeira e segunda derivada serão denotadas por $r(x) = dy(x)/dx$ e $f(x) = d^2y(x)/dx^2$. Então a equação (5.1) pode ser escrita como

$$y^C(x) = \int_{\tilde{x}=x_0}^x (x - \tilde{x})f(\tilde{x})d\tilde{x} + y_0 + (x - x_0)r_0. \quad (5.2)$$

onde x_0 é um ponto arbitrário e C é usado para distinguir y calculado de sua equivalente medida experimental.

A equação (5.2) será resolvida em termos das funções desconhecidas $r(x)$ e $f(x)$. Um esquema numérico baseado em regularização de Tikhonov é usado para resolver a equação (5.2) em termos de $f(x)$, que pode então ser integrada para obtermos $r(x)$. Nas próximas seções será feito o desenvolvimento de álgebra linear que fornece uma maneira de determinar uma solução analítica para $f(x)$.

5.2.2.2 Formalismo de álgebra linear

Na Seção 5.2.2.1, variáveis contínuas, integrais e derivadas analíticas forneceram uma maneira conveniente de declarar o problema. No entanto, os dados são medidos em intervalos discretos, e o método de diferenciação será realizado numericamente usando um computador. Portanto, é necessário reescrever o problema usando aproximações numéricas para derivadas e integrais. Para isso, organizamos os dados em dois vetores coluna

$$\mathbf{y}^M = (y_1^M, y_2^M, \dots, y_i^M, \dots, y_n^M) \quad \text{e} \quad \mathbf{x}^M = (x_1^M, x_2^M, \dots, x_i^M, \dots, x_n^M)$$

Não é exigido que \mathbf{x}^M seja uniformemente espaçado. O comprimento $x_n^M - x_1^M$ é discretizado inserindo-se k pontos uniformemente espaçados $\mathbf{x}^C = (x_1^C = x_1^M, x_2^C, \dots, x_i^C, \dots, x_k^C = x_n^M)$ separados por $\Delta = (x_n^M - x_1^M)/(k - 1)$

O valor da segunda derivada desconhecida $f(x)$ em cada ponto de \mathbf{x}^C será denotado pelo vetor coluna $\mathbf{f} = (f_1, f_2, f_3, \dots, f_k)$. Para garantir que \mathbf{f} é uma representação precisa de $f(x)$ o número de pontos de discretização k é usualmente maior que n .

A forma discretizada da equação (5.2) é

$$y_i^C = \sum_{j=1}^k B_{ij}f_j + y_0 + (x_i^M - x_0)r_0, \quad \text{com } i = 1, 2, \dots, n. \quad (5.3)$$

ou em notação matricial

$$\mathbf{y}^C = \mathbf{B}\mathbf{f} + \mathbf{1}y_0 + (\mathbf{x}^M - \mathbf{1}x_0)r_0 \quad (5.4)$$

onde \mathbf{B} é uma matriz $n \times k$ de coeficientes numéricos conhecidos resultante da aproximação da integral da equação (5.2) por algum método numérico de quadratura.

Adiciona-se os vetores coluna $\mathbf{1}$ e $\mathbf{x}^M - \mathbf{1}x_0$ na matriz \mathbf{B} , e y_0 e r_0 são incorporados em \mathbf{f} . Então a equação (5.4) pode ser escrita como

$$\mathbf{y}^C = \mathbf{B}\mathbf{f} \quad (5.5)$$

As incógnitas $f_1, f_2, f_3, \dots, f_k, y_0$ e r_0 são requeridas para minimizar:

(i) A soma de quadrados S_1 dos desvios:

$$S_1 = \sum_{i=1}^n (y^C(x_i^M) - y_i^M)^2$$

(ii) A soma de quadrados S_2 de $d^2 f(x)/dx^2$ nos pontos interiores de discretização:

$$S_2 = \sum_{j=2}^{k-1} \left(\left. \frac{d^2 f(x)}{dx^2} \right|_{x=x_j^C} \right)^2.$$

A condição (i) impõe que $y^C(x)$ se aproxima estreitamente de $y^M(x)$ e a condição (ii) impõe que $f(x)$ não apresenta falsa flutuação.

5.2.2.3 Regularização de Tikhonov multi-parâmetro

Em regularização de Tikhonov, em vez de satisfazer as condições (i) e (ii) separadamente, será minimizada a seguinte combinação linear: $R = S_1 + \boldsymbol{\lambda}S_2$, em que $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \dots, \lambda_Q)$, $\lambda_q > 0$, $q = 1, \dots, Q$, é o vetor de parâmetros de regularização. O vetor de parâmetros de regularização $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \dots, \lambda_Q)$ tem a função de equilibrar as condições de suavidade e precisão na resposta. Nessa metodologia, cada entrada no vetor de regularização atua em uma subdivisão do intervalo de definição dos dados. Valores de λ_q grandes favorecem a condição de suavidade, enquanto que um valor pequeno em uma entrada favorece a condição de precisão. Os métodos para escolher um valor apropriado para os parâmetros de regularização são discutidos na próxima seção.

A equação (5.7) converte os dados experimentais \mathbf{y}^M em segundas derivadas $f(x)$ descritas por \mathbf{f} , que sendo integrado, usando algum procedimento de integração numérica, fornece a primeira derivada $r(x)$.

5.2.2.4 Validação Cruzada Generalizada

Existe uma variedade de métodos discutidos na literatura para selecionar um valor adequado ao parâmetro de regularização (EILERS, 2003; LUBANSKY et al., 2006; WANG; JIA; CHENG, 2002). Neste trabalho, será usado um método conhecido como validação cruzada generalizada (GCV) (EILERS, 2003; LUBANSKY et al., 2006).

No caso uniparamétrico, o GCV usado para orientar a seleção do parâmetro de regularização, baseia-se no princípio *leaving-one-out*. A ideia básica do método consiste em: para um dado λ , o cálculo da regularização de Tikhonov é repetido n vezes, cada vez deixando de fora um ponto dos dados. A soma dos quadrados da diferença entre o valor previsto e o valor real, determinado de $V(\lambda)$, para cada um dos pontos de dados que foi descartado depende de λ . Na implementação do GCV, seguindo o princípio *leaving-one-out* o λ_{opt} é o minimizador de $V(\lambda)$, dado por

$$V(\lambda) = \frac{(\mathbf{y}^M - \mathbf{y}^C)^T (\mathbf{y}^M - \mathbf{y}^C) / n}{(1 - \text{Tr}[\mathbf{A}] / n)^2} \quad (5.8)$$

onde $\text{Tr}[\mathbf{A}]$ denota o traço da matriz quadrada \mathbf{A} , conhecida como matriz de influência, definida por

$$\mathbf{A} = \mathbf{B} \left(\mathbf{B}^T \mathbf{B} + \frac{\lambda}{\Delta^4} \boldsymbol{\beta}^T \boldsymbol{\beta} \right)^{-1} \mathbf{B}^T \quad (5.9)$$

No critério GCV para o caso de múltiplos parâmetros, a função GCV precisa ser considerada como uma função multivariada do vetor $\boldsymbol{\lambda}$, ou seja,

$$V(\boldsymbol{\lambda}) = V(\lambda_1, \dots, \lambda_Q) = \frac{\|\mathbf{A}\mathbf{x}_\lambda - \mathbf{y}\|_2^2}{(\text{Tr}(I_n - \mathbf{A}(\boldsymbol{\lambda})))^2}, \quad (5.10)$$

com

$$\mathbf{A}(\boldsymbol{\lambda}) = \mathbf{A} \left(\mathbf{A}^T \mathbf{A} + \sum_{q=1}^Q \lambda_q^2 \mathbf{L}_q^T \mathbf{L}_q \right)^{-1} \mathbf{A}^T$$

No entanto, minimizar a função (5.10) é uma tarefa computacional extraordinária pois, precisa-se determinar a matriz $\mathbf{A}(\boldsymbol{\lambda})$. Brezinski et al. (2003) propuseram uma modificação da função GCV que é mais simples de ser otimizada e concluíram que sua abordagem corresponde a escolher os parâmetros λ_q aplicando o método GCV separadamente a cada subproblema, ou seja, escolher os componentes λ_q do vetor de regularização

λ com as estimativas fornecidas pelo método de um parâmetro GCV. Assim, este foi o procedimento adotado pelos autores, desta forma, nos experimentos numéricos da seção 5.3, os componentes do vetor de regularização λ foram selecionados pela equação (5.8).

5.2.3 Critérios para estimar precisão dos ajustes

Os critérios utilizados para avaliar a acurácia dos resultados numéricos dos ajustes fornecidos pelo método de diferenciação foram:

- Erro médio absoluto (Mean Absolute Error - MAE):

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|$$

- Erro médio relativo (Mean Relative Error - MRE):

$$MRE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right|$$

- Raiz do Erro Quadrático Médio (Root Mean Square Error - RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}$$

- Coeficiente de determinação (R^2):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

Nos itens acima n é o número de pontos no conjunto de dados; y_i é o valor observado na coordenada i ; \hat{y}_i é o valor estimado na coordenada i ; \bar{y} é a média dos valores no conjunto de dados.

5.3 Experimentos numéricos e discussão

Nesta seção, o método de diferenciação multiparâmetro será usado para converter vários conjuntos de dados espectrais em espectros derivativos, para demonstrar sua eficácia. Todos os espectros são retirados da literatura publicada. As condições experimentais sob as quais esses espectros publicados foram obtidos estão documentadas nos artigos originais, assim elas não serão detalhadas aqui. Em cada caso, os espectros derivados calculados pelo método de diferenciação serão comparados com os relatados nos artigos originais. Da mesma forma, os espectros recalculados também serão comparados com os espectros originais.

5.3.1 Aplicação em um sinal espectral simulado

Em circunstâncias normais, os picos espectrais são modelados por picos gaussianos, picos de Lorenz ou sua combinação linear.

Um sinal simulado pode ser sintetizado usando picos Gaussianos gerados por

$$G(x) = \sum_{i=1}^n A_i \exp \left[-\frac{(x - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2} \right] \quad (5.11)$$

onde n é o número de picos, A_i , μ_i e σ_i são a altura, posição e largura do pico i , respectivamente.

Neste exemplo, um sinal ruidoso é simulado usando a equação (5.11), com $A_1 = 1$, $A_2 = 2$, $A_3 = 3$, $A_4 = 4$ e $A_5 = 3$; $\sigma_i = 30$ para $i = 1, 2, \dots, 5$; $\mu_1 = 350$, $\mu_2 = 450$, $\mu_3 = 520$, $\mu_4 = 600$ e $\mu_5 = 670$; $x = 0, 1, \dots, 1000$.

A segunda derivada da equação (5.11) é dada por

$$\frac{d^2 G(x)}{dx^2} = \sum_{i=1}^n A_i \frac{e^{-(x-\mu_i)^2/(2\sigma_i^2)} (\mu_i^2 - 2\mu_i x - \sigma_i^2 + x^2)}{\sigma_i^4} \quad (5.12)$$

O sinal ruidoso simulado é mostrado na Figura 7a. O método de diferenciação multiparâmetro foi usado para suavização do sinal ruidoso, assim como para calcular o espectro derivada de segunda ordem e o resultado é comparado com espectro derivada exato, dado pela equação (5.12), também comparamos com os resultados do estudo de Li et al. (2018).

No artigo de Li et al. (2018) os autores avaliaram o desempenho da equação de difusão tempo-fracionária para a suavização de sinal ruidoso. Comparada à equação de difusão clássica, a equação de difusão tempo-fracionária, é uma generalização do modelo de difusão clássico, e pode melhorar o resultado na suavização. Nesse trabalho, é comparado o desempenho de suavização entre a equação de difusão tempo-fracionária e a equação de difusão clássica, bem como entre métodos clássicos de suavização.

Na aplicação do método de diferenciação multiparâmetro tem-se $n = 1001$ e $k = 1501$. O vetor parâmetro de regularização usado foi $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$, com $\lambda_1 = 10^{10}$, $\lambda_2 = 10^7$ e $\lambda_3 = 10^{10}$. O intervalo de definição do seguimento $(0, 1000)$ foi subdividido em três subintervalos $(0, 350)$, $(350, 750)$ e $(750, 1000)$, com λ_1 , λ_2 e λ_3 atuando no primeiro, segundo e terceiro intervalos, respectivamente. Os valores dos critérios de ajuste, dispostos na Tabela 5, demonstram a qualidade na suavização do ajuste fornecido pelo método de diferenciação multiparâmetro.

Para comparação o sinal ruidoso é fornecido junto ao sinal suavizado na Figura 7a. O espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro

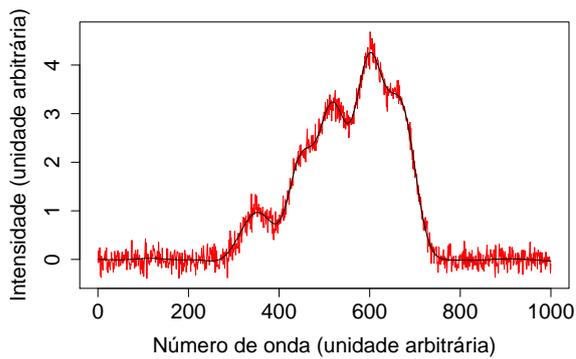
é fornecido pela curva contínua em preto na Figura 7b, na mesma figura é ilustrado o espectro derivada de segunda ordem exato, dado pela curva tracejada e o espectro derivada de segunda ordem relatado por Li et al. (2018), dado pela curva em azul. Na Figura 7c é ilustrado o sinal simulado sem adição de ruído, dado pela curva tracejada, e o sinal suavizado pelo método de diferenciação multiparâmetro. Uma análise visual confirma a qualidade da suavização fornecida.

A partir de uma análise da Figura 7b, podemos perceber que existe uma estreita concordância entre o espectro derivada de segunda ordem exato com o calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro, evidenciando a eficiência do método de diferenciação em conciliar precisão de resposta e suavização de ruído. Para obter o espectro derivada de segunda ordem em Li et al. (2018), primeiro os autores realizaram a suavização do sinal ruidoso pelo método de difusão tempo-fracionária, em seguida realizaram a diferenciação baseada nos dados suavizados. Pode-se perceber que esse processo subestimou todos os picos de máximos e mínimos no espectro derivada, em comparação com o espectro derivada exato, o que evidencia que, em alguns casos, a estratégia de suavizar para posterior diferenciação, pode não ser a melhor estratégia. Note ainda que, o espectro derivado de Li et al. (2018) apresenta flutuações, nas faixas inicial e final do intervalo de definição, possivelmente devido a incorporação de ruído. O que definitivamente vale a pena ressaltar é a facilidade e precisão com que o método de diferenciação multiparâmetro conseguiu converter o espectro ruidoso em um espectro de segunda derivada confiável em uma única etapa.

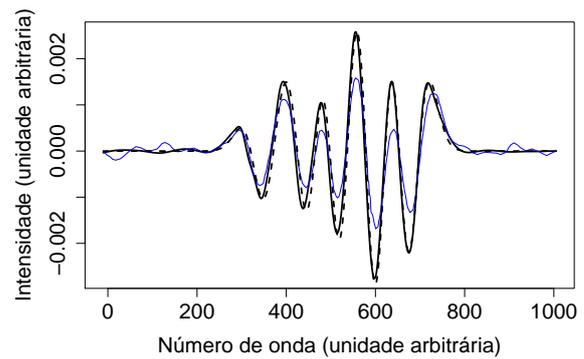
Tabela 5 – Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para o sinal espectral simulado.

Método	Parâmetros			Critérios de ajuste			
	λ_1	λ_2	λ_3	MAE	MRE	RMSE	R^2
Multiparâmetro	10^{10}	10^7	10^{10}	0,1175	0,1128	0,1475	0,988

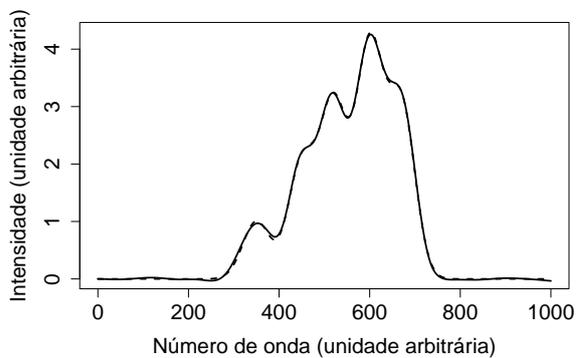
Figura 7 – (a) Sinal ruidoso simulado e sinal suavizado pelo método de diferenciação multiparâmetro, dado pela curva contínua em preto. (b) A curva tracejada é o espectro derivada exato, a curva contínua em preto é o espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro e a curva contínua em azul é o espectro derivada relatado por [Li et al. \(2018\)](#). (c) A curva tracejada é o sinal simulado sem adição de ruído e a curva contínua é o sinal suavizado pelo método de diferenciação multiparâmetro.



(a)



(b)



(c)

5.3.2 Espectro de Absorção Ultravioleta de uma mistura de raubasina

[El-Sayed \(2009\)](#) propôs métodos espectrofotométricos de derivada, que podem ser utilizados para a análise de fármacos na presença de produtos de degradação, bem como a adaptação dos procedimentos propostos para analisar os medicamentos nas formas em que estão disponíveis para uso. A espectrofotometria derivada é uma técnica analítica útil que oferece melhor seletividade do que a espectrofotometria normal para determinar misturas binárias e algumas misturas ternárias. Nesse estudo, um espectrofotômetro SHIMADZU UV-1601 para PC, foi utilizado para processar os espectros de absorção e derivado.

O espectro de absorção de raubasina, digitalizado a partir do espectro relatado por

El-Sayed (2009) é ilustrado pela curva tracejada na Figura 8a. Nesta versão digitalizada do espectro $n = 87$ pontos de dados. Na mesma figura, o espectro de absorção recalculado pelo método de diferenciação multiparâmetro é mostrado como uma curva contínua. Nota-se a precisão de concordância entre o espectro de absorção recalculado com o espectro digitalizado.

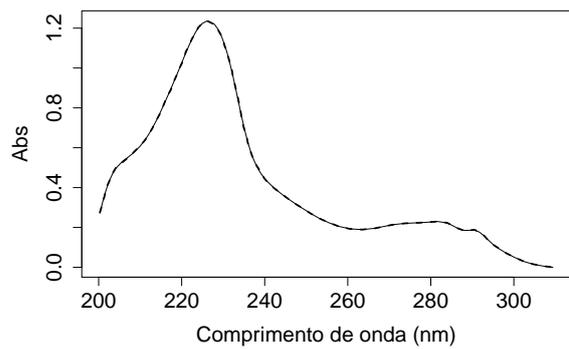
O espectro derivada de segunda ordem obtido por El-Sayed (2009) é ilustrado pela curva tracejada na Figura 8b. Na mesma figura o espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro é ilustrado pela curva contínua. Nesse cálculo fez-se $k = 301$ e o vetor parâmetro de regularização usado foi $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2)$, com $\lambda_1 = 1$ e $\lambda_2 = 0.1$. O intervalo de definição do seguimento (200, 310) foi subdividido em dois subintervalos (200, 250) e (250, 310), com λ_1 e λ_2 atuando no primeiro e segundo intervalos, respectivamente. Os valores calculados dos critérios de ajuste, dispostos na Tabela 6, demonstram a qualidade do ajuste fornecido pelo método de diferenciação multiparâmetro.

O espectro derivada de primeira ordem, obtido por integração numérica simples é ilustrado pela curva contínua na Figura 8c, e na mesma figura a curva tracejada representa o espectro derivada de primeira ordem relatado por El-Sayed (2009). Todos esses gráficos indicam que os resultados gerados pelo método de diferenciação multiparâmetro estão de acordo satisfatório com os resultados de El-Sayed (2009). Há flutuações observáveis em pequena escala na derivada de segunda ordem relatada por El-Sayed (2009), essas pequenas diferenças são possivelmente ao seu processo de cálculo, em vista que diferenças no espectro de primeira derivada é quase imperceptível em comparação com o espectro de primeira ordem calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro.

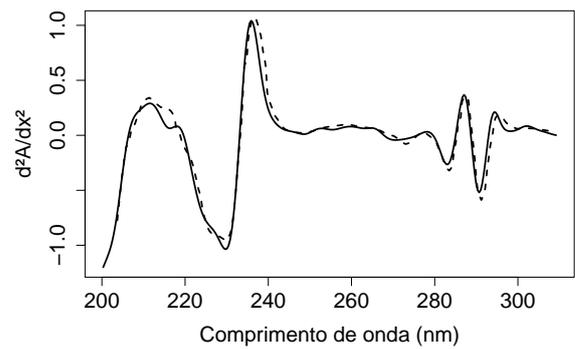
Tabela 6 – Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para o espectro de raubasina.

Método	Parâmetros		Critérios de ajuste			
	λ_1	λ_2	MAE	MRE	RMSE	R^2
Multiparamétrico	1	0,1	0,0023	0,0043	0,0034	0,999

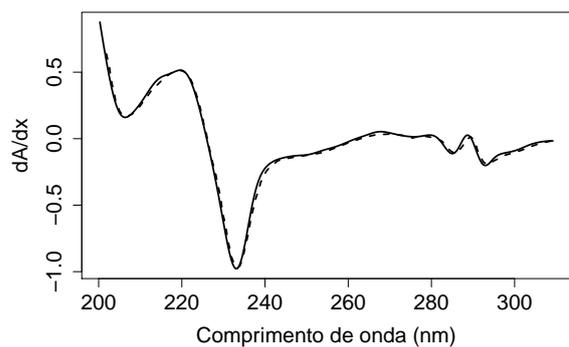
Figura 8 – (a) A curva tracejada é o espectro de absorção de raubasina digitalizado de [El-Sayed \(2009\)](#); a curva contínua é o espectro recalculado pelo método de diferenciação multiparâmetro. (b) A curva contínua é o espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro; a curva tracejada é o espectro derivada relatado por [El-Sayed \(2009\)](#). (c) A curva contínua é o espectro derivada de primeira ordem calculado pelo método de diferenciação; a curva tracejada é o espectro derivada relatado por [El-Sayed \(2009\)](#).



(a)



(b)



(c)

5.3.3 Espectro de Absorção UV-Visível de metadona e anfetamina

A obra de [Cordonnier e Schaep \(2013\)](#) apresenta os dados do experimento realizado por [Gill, Bal e Moffat \(1982\)](#), esse estudo investigou os usos e limitações da espectroscopia derivada aplicada a problemas em toxicologia forense. Neste caso, a apresentação dos dados no modo derivado tem um potencial considerável como auxílio à identificação de compostos com espectros visíveis muito semelhantes. Nesse estudo, o trabalho experimental foi realizado com dois instrumentos: o espectrômetro Hewlett-Packard 8450A e o modelo Pye-Unicam SP8-150, o primeiro usa um diferenciador eletrônico para gerar as derivadas, e o segundo usa diferenciação numérica. Entretanto, os autores não especificam qual algoritmo de diferenciação é usado para gerar as derivadas em ambos os instrumentos.

O espectro de absorção de metadona diluída em ácido sulfúrico, digitalizado a partir do espectro relatado por [Gill, Bal e Moffat \(1982\)](#) é ilustrado pela curva tracejada na Figura 9a. Nesta versão digitalizada do espectro $n = 97$. O espectro de absorção recalculado pelo método de diferenciação multiparamétrico é mostrado como uma curva contínua na mesma figura. Verifica-se que o espectro de absorção recalculado está em excelente concordância com o espectro digitalizado.

Na Figura 9b a curva tracejada ilustra o espectro derivada de segunda ordem obtido por [Gill, Bal e Moffat \(1982\)](#). Na mesma figura a curva contínua ilustra o espectro derivada de segunda ordem de metadona calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro. Nesse cálculo fez-se $k = 301$ e o vetor parâmetro de regularização usado foi $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2)$, com $\lambda_1 = 0.05$ e $\lambda_2 = 1$. O intervalo de definição do seguimento (240, 335) foi subdividido em dois subintervalos (240, 275) e (275, 335), com λ_1, λ_2 atuando no primeiro e segundo intervalos, respectivamente. Os valores calculados dos critérios de ajuste estão dispostos na [Tabela 7](#).

O espectro de ordem zero de metadona (Figura 9a) mostra uma região de absorvância ampla (275-335nm) e uma região com bandas relativamente nítidas (250-275nm). A amplitude da derivada de segunda ordem na região da ampla absorvância é muito baixa (Figura 9b) e o espectro se aproxima da linha de base. Isso demonstra uma característica importante dos espectros de derivadas, onde as características espectrais são enfatizadas e as bandas mais amplas são discriminadas ([GILL; BAL; MOFFAT, 1982](#)).

A curva tracejada na Figura 10a é o espectro de absorção de anfetamina diluída em ácido sulfúrico, digitalizado a partir do espectro relatado por [Gill, Bal e Moffat \(1982\)](#). Nesta versão digitalizada do espectro $n = 95$. O espectro de absorção recalculado pelo método de diferenciação multiparâmetro é mostrado como uma curva contínua na mesma figura. Pode-se verificar que o espectro de absorção recalculado está em excelente concordância com o espectro digitalizado.

O espectro derivada de segunda ordem obtido por Gill, Bal e Moffat (1982) é ilustrado pela curva tracejada na Figura 10b. Na mesma figura, o espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro é ilustrado pela curva contínua. Nesse cálculo fez-se $k = 301$ e o vetor parâmetro de regularização usado foi $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$, com $\lambda_1 = 0.1$, $\lambda_2 = 0.01$ e $\lambda_3 = 1$. O intervalo de definição do seguimento (220, 330) foi subdividido em três subintervalos (220, 240), (240, 270) e (270, 330), com λ_1 , λ_2 e λ_3 atuando no primeiro, segundo e terceiro intervalos, respectivamente. Os valores dos critérios para este ajuste, estão descritos na Tabela 8.

A partir de uma análise visual da Figura 9b, observa-se que os espectros derivada de segunda ordem calculados pelo método de diferenciação multiparâmetro e os calculados por Gill, Bal e Moffat (1982) estão de acordo em termos de tendências gerais, localização dos principais picos de máximos e mínimos e seus valores correspondentes. Já na Figura 10b, percebe-se que no espectro derivada calculado por Gill, Bal e Moffat (1982) a maioria dos picos de máximo e mínimo são subestimados com relação ao espectro derivada calculado pelo método de diferenciação multiparâmetro.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para o espectro de metadona.

Método	Parâmetros		Critérios de ajuste			
	λ_1	λ_2	MAE	MRE	RMSE	R^2
Multiparâmetro	0,05	1	0,0022	0,0042	0,0032	0,999

Tabela 8 – Valores dos parâmetros de regularização λ com os critérios de qualidade de ajuste: MAE, MRE, RMSE e R^2 para o espectro de anfetamina.

Método	Parâmetros			Critérios de ajuste			
	λ_1	λ_2	λ_3	MAE	MRE	RMSE	R^2
Multiparâmetro	0,1	0,01	1	0,0018	0,0151	0,0028	0,999

Figura 9 – (a) A curva tracejada é o espectro de absorção de metadona digitalizado de Gill, Bal e Moffat (1982); a curva contínua é o espectro recalculado pelo método de diferenciação multiparamétrico. (b) A curva contínua é o espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparamétrico; a curva tracejada é o espectro derivada de segunda ordem de metadona relatado por Gill, Bal e Moffat (1982).

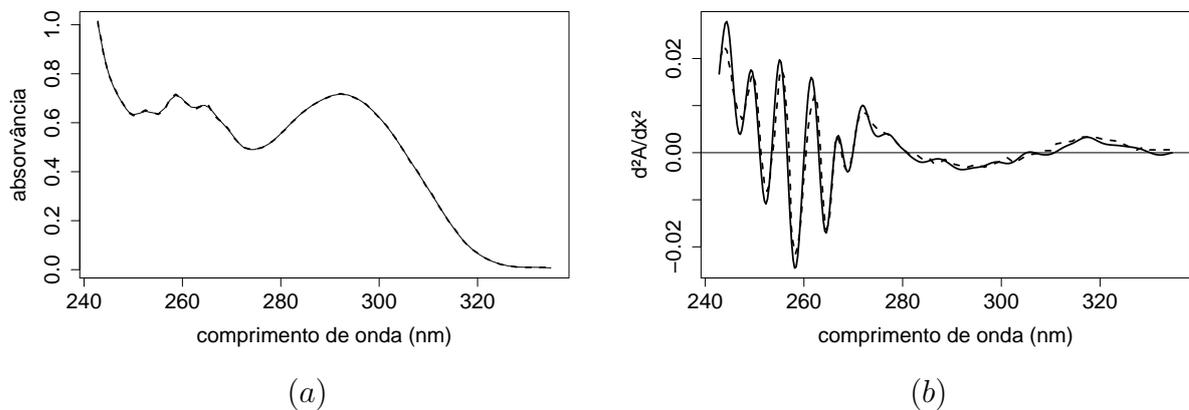
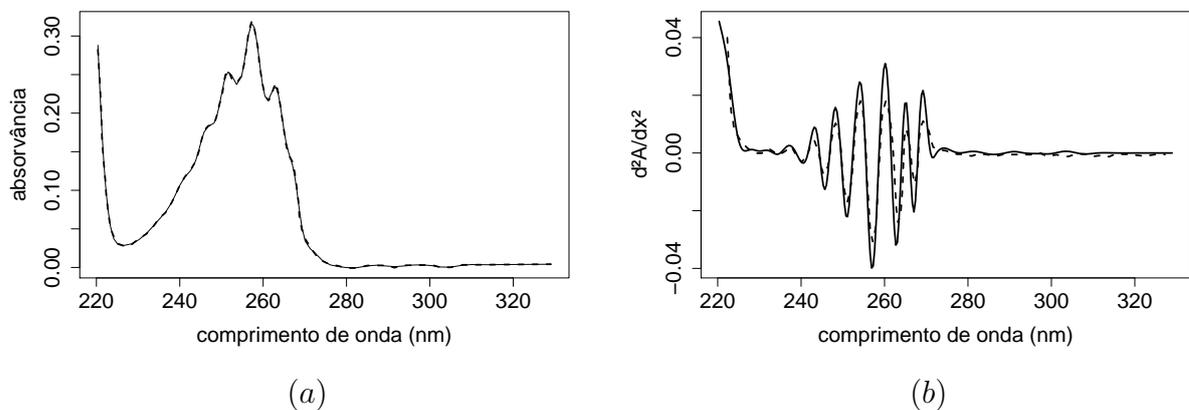


Figura 10 – (a) A curva tracejada é o espectro de absorção de anfetamina digitalizado de Gill, Bal e Moffat (1982); a curva contínua é o espectro recalculado pelo método de diferenciação multiparamétrico. (b) A curva contínua é o espectro derivada de segunda ordem calculado pelo método de diferenciação multiparamétrico; a curva tracejada é o espectro derivada de segunda ordem de anfetamina relatado por Gill, Bal e Moffat (1982).



5.4 Conclusão

A regularização de Tikhonov multiparâmetro é um método confiável de conversão de um espectro medido em seus respectivos espectros derivados de primeira e segunda ordem. O método é computacionalmente simples de implementar. Pode ser aplicado a diferentes tipos de dados espectrais. Um sinal ruidoso simulado foi suavizado e também calculado sua derivada de segunda ordem. O método mostrou-se vantajoso pois possibilita a suavização e o cálculo das derivadas em uma única etapa de cálculo. Os resultados de suavização/diferenciação são fornecidos sem a necessidade de se ajustar a modelos teóricos ou empíricos, facilitando o uso dessa metodologia. A eficácia do método de regularização de Tikhonov multiparâmetro foi verificada em um sinal simulado e em três espectros experimentais da literatura publicada.

6 Considerações finais

A suavização por regularização de Tikhonov é reconhecidamente uma ferramenta poderosa para analisar dados ruidosos, bem como a versatilidade desta técnica permite sua aplicação nas mais diversas áreas das ciências. A generalização do método de diferenciação ao caso multiparamétrico mostrou-se uma estratégia viável aos casos onde a suavização com um parâmetro é insuficiente. Os detalhes do método necessários para a implementação, que frequentemente ficam encobertos na literatura, foram apresentados da forma mais clara possível, combinando conceitos de uma variedade de artigos de periódicos, permitindo um uso mais amplo do método entre cientistas. A matemática do algoritmo de diferenciação/suavização foi apresentada, incluindo um método para determinar os valores apropriados para os parâmetros de regularização.

Os resultados dos experimentos numéricos com dados simulados e dados experimentais mostrou que o método de diferenciação multiparâmetro é útil para determinar as derivadas de dados ruidosos, fornecendo estimativas confiáveis para as derivadas, ao passo que mantém a amplificação do ruído sob controle. O método pode ser aplicado em dados irregularmente espaçados. A técnica é vantajosa por ser simples de implementação e de cálculo rápido, e capaz de realizar a suavização nos dados e fornecer as estimativas para as derivadas em única etapa de cálculo.

A aplicação em espectrofotometria derivada mostrou que o método de diferenciação multi-parâmetro é uma técnica confiável para a conversão de um espectro medido em seus respectivos espectros derivados de primeira e segunda ordem. O método pode ser aplicado a diferentes tipos de dados espectrais. Um sinal ruidoso simulado foi suavizado, evidenciando que o método é capaz de fornecer uma suavização precisa a um espectro ruidoso.

A curva suave resultante pode ilustrar as verdadeiras tendências dos dados sem a necessidade de se ajustar a modelos teóricos ou empíricos, essa via é uma possibilidade de aplicação e pesquisas em temas onde a aplicação de modelos teóricos é problemática, sendo uma perspectiva de trabalhos futuros.

Uma outra perspectiva de trabalhos futuros a ser explorado consiste no fato de que, como na curva suave resultante a quantidade de pontos finais é maior que a quantidade de pontos iniciais do conjunto de dados, e como a quantidade de pontos finais pode ser controlado pelo pesquisador, o método pode ser usado para a interpolação entre dados quando estes forem escassamente coletados.

Referências Bibliográficas

- ADDISON, P. S. **The illustrated wavelet transform handbook: introductory theory and applications in science, engineering, medicine and finance**. [S.l.]: Institute of Physics Publishing, 2002.
- ADLER, M.; VANMOERBEKE, P. Birkhoff strata, b'acklund transformations, and regularization of isospectral operators. **Advances in Mathematics**, v. 108, n. 1, p. 140–204, 1994.
- ANDERSSON, R. S.; HELGLAND, M. For numerical differentiation dimensionality can be a blessing! **Mathematics of Computation of the American Mathematical Society**, v. 68, n. 227, p. 1121–1141, 1999.
- ANGELINI, C.; CANDITIIS, D. Fourier frequency adaptive regularization for smoothing data. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 115, n. 1-2, p. 35–50, 2000.
- ANGELINI, C.; DE CANDITIIS, D. Pointwise convergence of the wavelet regularized. **Communications in Statistics-Theory and Methods**, v. 31, n. 9, p. 1561–1578, 2002.
- ARRIDGE, S. R.; SCHOTLAND, J. C. Optical tomography: forward and inverse problems. **Inverse Problems**, v. 25, n. 12, p. 123010, 2009.
- BAUER, F.; LUKAS, M. A. Comparing parameter choice methods for regularization of ill-posed problems. **Mathematics and Computers in Simulation**, v. 81, n. 9, p. 1795–1841, 2011.
- BAZÁN, F. S. V. Fixed-point iterations in determining the tikhonov regularization parameter. **Inverse Problems**, v. 24, n. 3, p. 035001, 2008.
- BAZÁN, F. S. V.; BORGES, L. S. Métodos para problemas inversos de grande porte. **Notas em Matemática Aplicada**, v. 39, 2009.
- BAZÁN, F. S. V.; BORGES, L. S.; FRANCISCO, J. B. On a generalization of regińska's parameter choice rule and its numerical realization in large-scale multi-parameter tikhonov regularization. **Applied Mathematics and Computation**, v. 219, n. 4, p. 2100–2113, 2012.
- BAZÁN, F. S. V.; FRANCISCO, J. B. An improved fixed-point algorithm for determining a tikhonov regularization paramete. **Inverse Problems**, v. 25, n. 4, p. 045007, 2009.
- BEDINI, L.; TONAZZINI, A. Fast fully data-driven image restoration by means of edge-preserving regularization. **Real-Time Imaging**, v. 7, n. 1, p. 3–19, 2001.

- BELGE, M.; KILMER, M. E.; MILLER, E. L. Efficient determination of multiple regularization parameters in a generalized l-curve framework. **Inverse Problems**, v. 18, n. 4, p. 1161–1183, 2002.
- BORGES, L. S. **Métodos para problemas mal-postos discretos de grande porte**. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- BRADY, M.; LEONARD, A.; PULLIN, D. I. Regularized vortex sheet evolution in three dimensions. **Journal of Computational Physics**, v. 146, n. 2, p. 520–545, 1998.
- BREZINSKI, C. et al. Multi-parameter regularization techniques for ill-conditioned linear systems. **Numer. Math.**, v. 94, n. 2, p. 203–228, 2003.
- BUTKOVSKY, O.; MYTNIK, L. Regularization by noise and flows of solutions for a stochastic heat equation. **The Annals of Probability**, v. 47, n. 1, p. 165–212, 2019.
- CAMBLONG, H. E. et al. Dimensional transmutation and dimensional regularization in quantum mechanics. **Annals of Physics**, v. 287, n. 1, p. 14–56, 2001.
- CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Métodos Numéricos para Engenharia**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2011.
- CHEN, Y. M.; LIU, J. Q. An iterative numerical algorithm for solving multi-parameter inverse problems of evolutionary partial differential equations. **Journal of Computational Physics**, v. 53, n. 3, p. 429–442, 1984.
- CHENG, J.; LIU, J. J.; NAKAMURA, G. The numerical realization of the probe method for the inverse scattering problems from the near field data. **Inverse Problems**, v. 21, n. 3, p. 839–855, 2005.
- CHENG, J.; YAMAMOTO, M. One new strategy for a priori choice of regularizing parameters in tikhonov’s regularization. **Inverse Problems**, v. 16, n. 4, p. 31–38, 2000.
- CHUNG, E. T.; CHAN, T. F.; TAI, X.-C. Electrical impedance tomography using level set representation and total variational regularization. **Journal of Computational Physics**, v. 205, n. 1, p. 357–372, 2005.
- COOMBES, K. R. et al. Improved peak detection and quantification of mass spectrometry data acquired from surface-enhanced laser desorption and ionization by denoising spectra with the undecimated discrete wavelet transform. **Proteomics**, v. 5, n. 16, p. 4107–4117, 2005.
- CORDONNIER, J.; SCHAEF, J. **Ultraviolet, visible and fluorescence spectrophotometry**. [S.l.]: Pharmaceutical Press, 2013.
- CORRADINI, M.; FIORETTI, S.; LEO, T. Numerical differentiation in movement analysis: how to standardise the evaluation of techniques. **Med. Biol. Eng. Comput**, v. 33, p. 187 – 197, 1993.
- CRAIG, I. J. D.; BROWN, J. C. **Inverse problems in astronomy**. Bristol, UK: Adam Hilger, 1986.

- CUNHA, J. P. Z. **Um estudo comparativo das técnicas de validação cruzada aplicadas a modelos mistos**. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2019.
- CUPPEN, J. J. M. **A numerical solution of the inverse problem of electrocardiography**. Tese (Doutorado) — University of Amsterdam, 1983.
- CYNOLTER, G.; LENDVAI, E. Symmetry preserving regularization with a cutoff. **Central European Journal of Physics**, v. 9, n. 5, p. 1237–1247, 2011.
- CZACHOR, M.; NAUDTS, J. Regularization as quantization in reducible representations of ccr. **International Journal of Theoretical Physics**, v. 46, n. 1, p. 70–101, 2007.
- CZACHOR, M.; WRZASK, K. Automatic regularization by quantization in reducible representations of ccr: Point-form quantum optics with classical sources. **International Journal of Theoretical Physics**, v. 48, n. 9, p. 2511–2549, 2009.
- DEANS, S. R. **Radon Transform and its Applications**. New York: Interscience, 1983.
- DEVINNEY, E. J. et al. Observe the model: On inverse problems in astronomy. In: **Bulletin of the American Astronomical Society**. [S.l.: s.n.], 2006. v. 38, p. 119.
- DEY, A. K.; MARTIN, C. F.; RUYMGAART, F. H. Input recovery from noisy output data, using regularized inversion of the laplace transform. **IEEE Transactions on Information Theory**, v. 44, n. 3, p. 1125–1130, 1998.
- DIACU, F.; MIOC, V.; STOICA, C. Phase-space structure and regularization of manev-type problems. **Nonlinear Analysis**, v. 41, n. 7-8, p. 1029–1055, 2000.
- DUMAZ, L.; GARNIER, J.; LEPOULTIER, G. Acoustic and geoacoustic inverse problems in randomly perturbed shallow-water environments. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 146, n. 1, p. 458–469, 2019.
- EILERS, P. H. C. A perfect smoother. **Analytical chemistry**, v. 75, n. 14, p. 3631 – 3636, 2003.
- EILERS, P. H. C.; MARX, B. D. Flexible smoothing with b-splines and penalties. **Statistical science**, v. 11, n. 2, p. 89 – 102, 1996.
- EL-SAYED, A.-A. Y.; EL-SALEM, N. A. Recent developments of derivative spectrophotometry and their analytical applications. **Analytical sciences**, v. 21, n. 6, p. 595–614, 2005.
- EL-SAYED, M. A. Stability-indicating methods for the determination of a mixture of almitrine and raubasine by derivative spectrophotometry. **Drug testing and analysis**, v. 1, n. 6, p. 279–285, 2009.
- ENGL, H. W. et al. Inverse problems in systems biology. **Inverse Problems**, v. 25, n. 12, p. 123014, 2009.
- ENGL, H. W.; HANKE, M.; NEUBAUER, A. **Regularization of Inverse Problems**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

- FAN, Q.; JIANG, D.; JIAO, Y. A multi-parameter regularization model for image restoration. **Signal Processing**, v. 114, p. 131–142, 2015.
- FANG, S. et al. Parallel magnetic resonance imaging using wavelet-based multivariate regularization. **Journal of X-Ray Science and Technology**, v. 18, n. 2, p. 145–155, 2010.
- FAWCETT, W. R.; KENT, J. E. Methods of numerical differentiation in the analysis of thermodynamic data for the mercury-solution interface. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 48, n. 1, p. 47–53, 1970.
- FOMEL, S. Nonlinear shaping regularization in geophysical inverse problems. In: **SEG Technical Program Expanded Abstracts 2008**. [S.l.]: Society of Exploration Geophysicists, 2008. p. 2046–2051.
- FU, C.-L.; XIONG, X.-T.; QIAN, Z. Fourier regularization for a backward heat equation. **Journal of Mathematical Analysis and Applications**, v. 331, n. 1, p. 472–480, 2007.
- GAZZOLA, S.; REICHEL, L. A new framework for multi-parameter regularization. **BIT Numerical Mathematics**, v. 56, n. 3, p. 919 – 949, 2016.
- GILAT, A.; SUBRAMANIAM, V. **Métodos Numéricos para Engenheiros e Cientistas: Uma Introdução com Aplicações usando MATLAB**. São Paulo: Bookman, 2008.
- GILL, R.; BAL, T. S.; MOFFAT, A. C. The application of derivative UV-visible spectroscopy in forensic toxicology. **Journal of the Forensic Science Society**, v. 22, n. 2, p. 165 – 171, 1982.
- GOLUB, G. H.; HEATH, M.; WAHBA, G. Generalized cross-validation as a method for choosing a good ridge parameter. **Technometrics**, v. 21, n. 2, p. 215–223, 1979.
- GOLUB, H. G.; HANSEN, P. C.; O’LEARY, D. P. Tikhonov regularization and total least squares. **Siam J. Matrix Anal.**, v. 21, n. 1, p. 185 – 194, 1999.
- GORDON, C.; WEBB, D. L.; WOLPERT, S. One cannot Hear the shape of a drum. **Amer. Math. Soc.**, v. 27, n. 1, p. 134–138, 1992.
- GORENFLO, R.; VESSELLA, S. **Abel Integral Equations. Analysis and Applications**. Berlin: Springer, 1991. v. 105. (Springer Lecture Notes in Mathematics, v. 105).
- GORRY, P. A. General least-squares smoothing and differentiation by the convolution (savitzky-golay) method. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 6, p. 570 – 573, 1990.
- GUZINA, B. B.; BONNET, M. Small-inclusion asymptotic of misfit functionals for inverse problems in acoustics. **Inverse Problems**, 2006.
- HADAMARD, J. Sur les problèmes aux dérivées partielles et leur signification physique. **Bull. Princeton Univ.**, v. 13, p. 49–52, 1902.

- HADAMARD, J. **Lectures on the Cauchy Problem in Linear Partial Differential Equations**. New Haven: Yale Univ. Press, 1923.
- HANKE, M. Limitations of the l-curve method in ill-posed problems. **BIT Numerical Mathematics**, v. 36, n. 2, p. 287–301, 1996.
- HANKE, M.; SCHERZER, O. Inverse problems light: Numerical differentiation. **The American Mathematical Monthly**, v. 108, n. 6, p. 512–521, 2001.
- HANSEN, J. et al. Global temperature change. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 39, p. 14288–14293, 2006.
- HANSEN, P. C. Rank-deficient and discrete ill-posed problems: Siam. **Philadelphia, PA**, p. 175–206, 1998.
- HANSEN, P. C. Deconvolution and regularization with toeplitz matrices. **Numerical Algorithms**, v. 29, n. 4, p. 323–378, 2002.
- HANSEN, P. C.; JENSEN, T. K.; RODRIGUEZ, G. An adaptive pruning algorithm for the discrete l-curve criterion. **Journal of computational and applied mathematics**, v. 198, n. 2, p. 483–492, 2007.
- HANSEN, P. C.; NAGY, J. G.; O'LEARY, D. P. **Deblurring images: matrices, spectra, and filtering**. Philadelphia: SIAM, 2006. v. 3.
- HANSEN, P. C.; O'LEARY, D. P. The use of the l-curve in the regularization of discrete ill-posed problems. **SIAM Journal on Scientific Computing**, v. 14, n. 6, p. 1487–1503, 1993.
- HEINRICH, G.; LEIBBRANDT, G. Split dimensional regularization for the coulomb gauge at two loops. **Nuclear Physics B**, v. 575, n. 1-2, p. 359–382, 2000.
- HOANG, V. D.; NHUNG, N. P.; ABOUL-ENEIN, H. Y. Recent developments and applications of derivative spectrophotometry in pharmaceutical analysis. **Current Pharmaceutical Analysis**, v. 9, n. 3, p. 261–277, 2013.
- ISAKOV, V. **Inverse Problems for Partial Differential Equations**. New York: Springer-Verlag, 1997.
- ITO, K.; JIN, B.; TAKEUCHI, T. **Multi-Parameter Tikhonov Regularization**. 2011. ArXiv preprint 1102.1173.
- KELLER, J. B. Inverse problems. **International Journal of Heat and Mass Transfer Am. Math. Mon.**, v. 83, p. 107–118, 1976.
- KEMPEN, G. M. P.; VLIET, L. J. The influence of the regularization parameter and the first estimate on the performance of tikhonov regularized non-linear image restoration algorithms. **Journal of Microscopy**, v. 198, n. 1, p. 63–75, 2000.
- KISELMAN, C. O. Regularity properties of distance transformations in image analysis. **Computer Vision and Image Understanding**, v. 64, n. 3, p. 390–398, 1996.

- KLASSON, K. T. Experimental data analysis : an algorithm for determining rates and smoothing data. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 63, n. 1, p. 339 – 348, 1997.
- KLAUS, R. L.; VAN NESS, H. C. An extension of the spline fit technique and applications to thermodynamic data. **AIChE Journal**, v. 13, n. 6, p. 1132 – 1136, 1967.
- KLIBANOV, M. V.; YAMAMOTO, M. Lipschitz stability of an inverse problem for an acoustic equation. **Applicable Analysis**, v. 85, n. 5, p. 515–538, 2006.
- KOSTSOV, V. S. General approach to the formulation and solution of the multi-parameter inverse problems of atmospheric remote sensing with measurements and constraints of different types. **International Journal of Remote Sensing**, v. 36, n. 11, p. 2963–2994, 2015.
- LANSHAMMAR, H. On practical evaluation of differentiation techniques for human gait analysis. **J. Biomechanics**, v. 15, p. 99 – 105, 1982.
- LELIEVRE, P. G.; FARQUHARSON, C. G. Gradient and smoothness regularization operators for geophysical inversion on unstructured meshes. **Geophysical Journal International**, v. 195, n. 1, p. 330–341, 2013.
- LI, P. et al. Inverse obstacle scattering for elastic waves. **Inverse Problems**, v. 32, n. 11, p. 115018, 2016.
- LI, Y. et al. Time-fractional diffusion equation for signal smoothing. **Applied Mathematics and Computation**, v. 326, p. 108–116, 2018.
- LU, S.; PEREVERZEV, S. V. Multi-parameter regularization and its numerical realization. **Numerische Mathematik**, v. 118, n. 1, p. 1–31, 2011.
- LU, Y.; SHEN, L.; XU, Y. Multi-parameter regularization methods for high-resolution image reconstruction with displacement errors. **IEEE Transactions on Circuits and Systems I**, v. 54, n. 8, p. 1788–1799, 2007.
- LUBANSKY, A. S. et al. A General Method of Computing the Derivative of Experimental Data. **AIChE Journal**, v. 52, n. 1, p. 323 – 332, 2006.
- MARKOVIĆ, B. et al. Inter-laboratory verification of European pharmacopoeia monograph on derivative spectrophotometry method and its application for chitosan hydrochloride. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 150, p. 792 – 798, 2015.
- MILNE, W. E. **Numerical Solution of Differential Equations**. 2. ed. [S.l.]: Universit Michigan, 1953.
- MONTEIRO, R. F. C.; ROBERTY, N. C.; SILVA NETO, A. J. Inverse radiative transfer problems in two-dimensional participating media. **Inverse Problems in Engineering**, v. 12, n. 1, p. 103–121, 2004.
- MORIGI, S. et al. Iterative methods for ill-posed problems and semiconvergent sequences. **Journal of computational and applied mathematics**, v. 193, n. 1, p. 157–167, 2006.

MOROZOV, V. A. On the solution of functional equations by the method of regularization. **Soviet Math. Dokl.**, v. 7, p. 414–417, 1966.

MOROZOV, V. A.; STESSIN, M. **Regularization methods for ill-posed problems**. Albany, NY: CRC press Boca Raton, FL., 1993.

MUNIZ, W. B. **Um Problema Inverso em Condução do Calor utilizando Métodos de Regularização**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

MUNIZ, W. B.; RAMOS, F. M.; CAMPOS VELHO, H. F. de. Entropy-and tikhonov-based regularization techniques applied to the backwards heat equation. **Computers & mathematics with Applications**, v. 40, n. 8-9, p. 1071–1084, 2000.

MURIO, D. A. **The Mollification Method and the Numerical Solution of Ill-Posed Problems**. New York: Wiley, 1993.

NASCIMENTO, R. M. **Diferenciação Numérica de Dados Experimentais Aplicado em Estudos de Crescimento de Peixes**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2015.

NATTERER, F. **The mathematics of computerized tomography**. New York: Wiley, 1986.

NAUMOVA, V.; PEREVERZYEV, S. V. Multi-penalty regularization with a component-wisepenalization. **Inverse Problems**, v. 29, n. 7, p. 1–15, 2013.

NAYAK, A. The inverse problem of numerical differentiation. **arXiv preprint arXiv:1903.02762**, 2019.

OJEDA, C. B.; ROJAS, F. S. Recent developments in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 518, n. 1-2, p. 1–24, 2004.

OJEDA, C. B.; ROJAS, F. S. Recent applications in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2009–2011: a review. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 1–16, 2013.

OJEDA, C. B.; ROJAS, F. S.; PAVON, J. M. C. Recent developments in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry. **Talanta**, v. 42, n. 9, p. 1195–1214, 1995.

PAIGE, C. C.; SAUNDERS, M. A. Towards a generalized singular value decomposition. **SIAM Journal on Numerical Analysis**, v. 18, n. 3, p. 398–405, 1981.

PATEL, K. N. et al. Derivative spectrometry method for chemical analysis: A review. **Der Pharmacia Lettre**, v. 2, n. 2, p. 139–150, 2010.

PEZZACK, J. C.; NORMAN, R. W.; WINTER, D. A. An assessment of derivative determining techniques used for motion analysis. **J. Biomechanics**, v. 10, p. 377 – 382, 1977.

- RAIŠUTIS, R.; KAŽYS, R.; MAŽEIKI, L. Application of the ultrasonic pulse-echo technique for quality control of the multi-layered plastic materials. **NDT & E International**, v. 41, n. 4, p. 300–311, 2008.
- RAKHMANOV, M. Rank deficiency and tikhonov regularization in the inverse problem for gravitational-wave bursts. **Classical and Quantum Gravity**, v. 23, n. 19, p. 673–685, 2006.
- REGIŃSKA, T. A regularization parameter in discrete ill-posed problems. **SIAM Journal on Scientific Computing**, v. 17, n. 3, p. 740–749, 1996.
- ROJAS, F. S.; OJEDA, C. B. Recent development in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2004–2008: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 635, n. 1, p. 22–44, 2009.
- RUSCHEINSKY, D. **Técnicas de Regularização para o Problema de Diferenciação Numérica**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627 – 1639, 1964.
- SELESNICK, I.; FARSHCHIAN, M. Sparse signal approximation via nonseparable regularization. **IEEE Transactions on Signal Processing**, v. 65, n. 10, p. 2561–2575, 2017.
- SHAW JR, C. B. Improvements of the resolution of an instrument by numerical solution of an integral equation. **Journal of Mathematical Analysis and Applications**, v. 37, n. 1, p. 83–112, 1972.
- SILVA NETO, A. J.; MOURA NETO, F. D. **Problemas inversos : conceitos fundamentais e aplicações**. Rio de Janeiro: EdUERJ, 2005.
- SILVESTRE, L. A new regularization mechanism for the boltzmann equation without cut-off. **Communications in Mathematical Physics**, v. 348, n. 1, p. 69–100, 2016.
- SORZANO, C. O. S.; THÉVENAZ, P.; UNSER, M. Elastic registration of biological images using vector-spline regularization. **IEEE Transactions on Biomedical Engineering**, v. 52, n. 4, p. 652–663, 2005.
- SOUDAN, K.; DIERCKX, P. Calculation of derivatives and fourier coefficients of human motion data, while using spline functions. **J. Biomechanics**, v. 12, p. 21 – 26, 1979.
- STAGGS, J. E. J. Savitzky-golay smoothing and numerical differentiation of cone calorimeter mass data. **Fire Safety Journal**, v. 40, p. 493–505, 2005.
- STEWART, J. **Calculus Concepts and Contexts**. 4. ed. [S.l.]: Cengage Learning, 2009.
- STICKEL, J. J. Data smoothing and numerical differentiation by a regularization method. **Computers and chemical engineering**, v. 34, n. 4, p. 467 – 475, 2010.

- TALSKY, G. **Derivative Spectrophotometry: Low and High Order**, Verlagsgesellschaft. [S.l.]: Weinheim, Germany: VCH, 1994.
- TAROUDAKIS, M. I.; MAKRAKIS, G. **Inverse problems in underwater acoustics**. [S.l.]: Springer Science and Business Media, 2013.
- THOMPSON, J. E.; WARDELL, B.; WHITING, B. F. Gravitational self-force regularization in the regge-wheeler and easy gauges. **Physical Review D**, v. 99, n. 12, p. 124046, 2019.
- THORPE, A. J.; SCHARF, L. L. Data adaptive rank-shaping methods for solving least squares problems. **IEEE Transactions on Signal Processing**, v. 43, n. 7, p. 1591–1601, 1995.
- TIKHONOV, A. N. On stability of inverse problems. **Dokl. Acad. Nauk USSR**, v. 39, n. 5, p. 195–198, 1943.
- TIKHONOV, A. N. On solving incorrectly posed problems and method of regularization. **Dokl. Acad. Nauk USSR**, v. 151, n. 3, p. 501–504, 1963.
- TIKHONOV, A. N.; ARSENIN, V. Y. **Solutions of Ill-Posed Problems**. Washington, DC: V. H. Winston and Sons, 1977.
- TITTERINGTON, D. M. Common structure of smoothing techniques in statistics. **International Statistical Review**, v. 53, n. 2, p. 141–170, 1985.
- VOGEL, C. R. Non-convergence of the l-curve regularization parameter selection method. **Inverse problems**, v. 12, n. 4, p. 535–547, 1996.
- WAGNER, J. et al. Regularised differentiation of measurement data in systems for monitoring of human movements. **Biomedical Signal Processing and Control**, v. 43, p. 265 – 277, 2018.
- WAGNER, J.; MAZUREK, P.; MORAWSKI, R. Z. Regularised differentiation of measurement data. In: **Proc. XXI IMEKO World Congress"Measurement in Research and Industry**. [S.l.: s.n.], 2015. p. 1 – 6.
- WANG, W. et al. Multi-parameter tikhonov regularization with the ℓ_0 sparsity constraint. **Inverse Problems**, v. 29, n. 6, p. 1–18, 2013.
- WANG, Y.; YANG, C.; CAO, J. On tikhonov regularization and compressive sensing for seismic signal processing. **Mathematical Models and Methods in Applied Sciences**, v. 22, n. 2, p. 1150008, 2012.
- WANG, Y. B.; JIA, X. Z.; CHENG, J. A numerical differentiation method and its application to reconstruction of discontinuity. **Inverse Problems**, v. 18, p. 1461–1476, 2002.
- WANG, Z. Multi-parameter tikhonov regularization and model function approach to the damped morozov principle for choosing regularization parameters. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 236, n. 7, p. 1815–1832, 2012.

- WEINERT, H. L. Efficient computation for whittaker-henderson smoothing. **Computational Statistics and Data Analysis**, v. 52, n. 2, p. 959 – 974, 2007.
- WHITTAKER, E. On a new method of graduation. **Proceedings of Edinburgh Mathematical Society**, v. 41, p. 63 – 75, 1923.
- WOOD, G. A.; JENNINGS, L. S. On the use of spline functions for data smoothing. **J. Biomechanics**, v. 12, p. 477 – 479, 1979.
- YEOW, Y. L. et al. Investigating the properties of aqueous monoisopropanolamine using density data from 283.15 k to 353.15 k. **International Journal of Thermophysics**, v. 30, n. 2, p. 448 – 463, 2009.
- YEOW, Y. L.; LEONG, Y.-K. A general computational method for converting normal spectra into derivative spectra. **Applied spectroscopy**, v. 59, n. 5, p. 584–592, 2005.
- YEOW, Y. L.; LEONG, Y. K. Direct evaluation of partial molar volumes of binary solutions of dimethyl sulfoxide with ethyl acrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate and styrene. **Journal of solution chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1047 – 1061, 2007.
- YEOW, Y. L.; LIOW, J. L.; LEONG, Y. K. Obtaining model-independent growth rates from experimental data of dry thermal oxidation of silicon. **AIChE Journal**, v. 60, n. 5, p. 1810 – 1820, 2014.
- YEOW, Y. L. et al. Obtaining surface tension from pendant drop volume and radius of curvature at the apex. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 315, n. 1 - 3, p. 136–146, 2008.
- YEOW, Y. L. et al. A new method of processing the time-concentration data of reaction kinetics. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 16, p. 3601–3610, 2003.
- YUE, S. et al. Fused multi-characteristic validity index: An application to reconstructed image evaluation in electrical tomography. **International Journal of Computational Intelligence Systems**, v. 4, n. 5, p. 1052–1061, 2011.
- ZEINALI, Y.; STORY, B. A. Impairment localization and quantification using noisy static deformation influence lines and iterative multi-parameter tikhonov regularization. **Mechanical Systems and Signal Processing**, v. 109, p. 399 – 419, 2018.