

Método dos mínimos quadrados aplicado à estimação de parâmetros em modelos de impedância eletroquímica

Jorge M. V. Capela, Marisa V. Capela, Romeu Magnani

Área de Matemática do Depto de Físico-Química, IQ, UNESP,

14800-900, Araraquara, SP

E-mail: capela@iq.unesp.br

Introdução

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica importante para o estudo de reações eletroquímicas que ocorrem em sistemas físicos, químicos ou biológicos. O procedimento experimental consiste na observação da resposta do sistema em estudo, quando perturbado por um sinal de teste senoidal com amplitude suficientemente pequena e frequência angular variando. A condição de amplitude pequena é necessária para que o sistema seja linear e, portanto, com o seu comportamento dinâmico descrito por uma equação diferencial linear [4], [6].

A impedância de um sistema eletroquímico linear é definida como sendo o quociente entre a transformada de Laplace da resposta e a transformada de Laplace da perturbação do sistema [6]. Trata-se de uma função de variável complexa da forma:

$$f(w, \Theta) = f_1(w, \Theta) + if_2(w, \Theta) \quad (1)$$

onde $i^2 = -1$ é a unidade imaginária, Θ é um vetor de parâmetros a ser estimado e w é a frequência angular.

Em geral, a função (1) é obtida de um circuito elétrico com impedância equivalente à do sistema original, com a condição de que cada elemento do circuito possua significado físico apropriado. Determinada a função complexa de impedância procura-se estabelecer um modelo de regressão adequado à situação experimental em questão.

Neste trabalho supõe-se que o modelo de regressão seja uma relação entre as n variáveis aleatórias complexas de impedância, $z_k = z_{k1} + iz_{k2}$, $k = 1, \dots, n$ e os n valores fixos da frequência angular w_k , dada por:

$$z_k = f(w_k, \Theta) + \epsilon_k, \quad (2)$$

sendo $f(w_k, \Theta)$ a função complexa de impedância (função de regressão) e $\epsilon_k = \epsilon_{k1} + i\epsilon_{k2}$ um erro aleatório, ou uma perturbação no valor esperado da variável z_k .

O principal objetivo de estudos por espectroscopia de impedância eletroquímica é a estimação do vetor de parâmetros Θ e, com essas estimativas

obter informações úteis sobre as propriedades do sistema em estudo. No caso dos estudos de corrosão o conhecimento desses parâmetros permite prever o comportamento de um determinado material em um corrosivo agressivo.

O vetor de estimativas dos parâmetros é obtido com base num conjunto de valores experimentais, sendo que usualmente são determinadas como estimativas os valores que produzem a menor soma de quadrados dos desvios das partes real e imaginária das observações experimentais em relação à função de regressão [2],[7]. Esse critério de estimação equivale à minimização do traço da matriz de covariâncias dos erros aleatórios e é denominado método dos Mínimos Quadrados Complexos (MQC), o qual pressupõe que os erros aleatórios ϵ_{k1} e ϵ_{k2} , $k = 1, 2, \dots, n$, tenham um comportamento probabilístico normal de média zero, variância constante e sejam independentes [1].

Neste trabalho apresenta-se uma generalização do método dos Mínimos Quadrados Complexos, denominada de método dos Mínimos Quadrados Complexos Generalizados (MQCG), na qual se considera a correlação entre os erros residuais reais e imaginários.

Como aplicação foram comparadas as estimativas de MQCG e MQC dos parâmetros de impedância de um sistema eletroquímico constituído por uma liga de titânio imersa em uma solução de cloreto de sódio e analisados os erros residuais. Sistemas eletroquímicos desta natureza são importantes em estudos sobre a resistência do Titânio à corrosão em meios que simulam a agressividade corrosiva dos tecidos do corpo.

Metodologia

O vetor de estimativas dos parâmetros, $\hat{\Theta}$, será obtido supondo-se que os termos aleatórios, ϵ_{km} , $k = 1, \dots, n$; $m = 1, 2$, tenham média zero e covariâncias conhecidas, dadas por:

$$cov(\epsilon_{km}\epsilon_{rs}) = \begin{cases} \Sigma_{ms} & \text{se } k = r \\ 0 & \text{se } k \neq r \end{cases} \quad (3)$$

para $k, r = 1, \dots, n$ e $m, s = 1, 2$.

A estimativa de máxima verossimilhança dos parâmetros é o vetor $\hat{\Theta}$ de uma população hipotética que gera a máxima verossimilhança para os valores da amostra z_k . A verossimilhança de tal população haver gerado a amostra extraída é dada pela densidade de probabilidade conjunta dos z_k , expressa como uma função dos possíveis valores dos parâmetros e das covariâncias da população.

Supondo que a distribuição de probabilidade dos z_k seja normal, tem-se a seguinte função de verossimilhança da amostra [1]:

$$L(\Theta, U^{-1}) = \frac{|U^{-1}|^{\frac{n}{2}}}{2\pi^{\frac{pn}{2}}} e^{-\left[\frac{tr(EU^{-1}E^t)}{2}\right]}, \quad (4)$$

sendo $U^{-1} = (\Sigma_{ms}^*)_{2 \times 2}$ a inversa da matriz de covariâncias e $E = (\epsilon_{km})_{n \times 2}$ a matriz dos erros aleatórios. As barras denotam o determinante e tr o traço da matriz.

Derivando-se o logaritmo da equação (4) com relação a Σ_{ms}^* , obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{\partial \ln L(\Theta, U^{-1})}{\partial \Sigma_{ms}^*} = \frac{n}{2} \Sigma_{ms} - \frac{1}{2} \{E^t E\}_{ms}. \quad (5)$$

Igualando-se esta derivada a zero, encontra-se a estimativa da matriz de covariâncias dada por:

$$\hat{U} = \frac{E^t E}{n}. \quad (6)$$

Portanto, substituindo-se a estimativa \hat{U} no logaritmo da equação 4, tem-se:

$$\ln L(\Theta, \hat{U}) = \ln \left(\frac{1}{(2\pi n)^{\frac{pn}{2}}} \right) - n - \frac{n}{2} \ln |E^t E|. \quad (7)$$

O máximo de $\ln L(\Theta, \hat{U})$, que corresponde ao máximo de $L(\Theta, \hat{U})$, é obtido pela minimização do determinante $|E^t E|$ da equação (7).

As estimativas dos parâmetros que produzem o valor mínimo do determinante $|E^t E|$ são chamadas estimativas de Mínimos Quadrados Complexos Generalizados (MQCG).

Se os erros reais e imaginários forem independentes, então $cov(\epsilon_{11}, \epsilon_{12}) = cov(\epsilon_{12}, \epsilon_{11}) = 0$ e na equação (6) tem-se $\{E^t E\}_{12} = \{E^t E\}_{21} = 0$. Portanto o termo $\ln |E^t E|$ da equação (7) pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \ln |E^t E| &= \ln (\{E^t E\}_{11} \{E^t E\}_{22}) \\ &= \ln (\{E^t E\}_{11}) + \ln (\{E^t E\}_{22}) \end{aligned}$$

e a minimização do $\ln |E^t E|$ é equivalente à minimização do traço

$$tr(E^t E) = \{E^t E\}_{11} + \{E^t E\}_{22}. \quad (8)$$

Este critério é conhecido como método dos Mínimos Quadrados Complexos (MQC).

Um intervalo de $100(1 - \alpha)\%$ de confiança para o parâmetro θ_k , $k = 1, 2, \dots, p$, pode ser determinado por:

$$\hat{\theta}_k \pm t(n - p; \alpha/2) s \sqrt{2 \{\Omega^{-1}\}_{kk}}, \quad (9)$$

sendo $\{\Omega^{-1}\}_{kk}$ o k -ésimo elemento da diagonal da inversa da matriz hessiana, $t(n - p; \alpha/2)$ o valor da distribuição t de Student com $n - p$ graus de liberdade e $s^2 = |E^t(\hat{\Theta})E(\hat{\Theta})| / (n - p)$ uma estimativa da variância baseada em $n - p$ graus de liberdade [1].

Resultados e discussão

Nesta seção pretende-se utilizar os métodos discutidos anteriormente para estimar os parâmetros de impedância de um sistema eletroquímico constituído por uma liga metálica de Titânio imersa em uma solução de cloreto de sódio a 0,9%.

Para esse sistema a função que descreve a impedância eletroquímica é dada por [3], [5]:

$$f(w, \Theta) = \frac{a}{(1 - iwb)^\alpha}, \quad (10)$$

sendo $\Theta = (a, b, \alpha)^T$ é o vetor de parâmetros, w a frequência angular e $i^2 = -1$ a unidade imaginária. Os parâmetros a e b envolvem resistências (em ohms, Ω) e capacitâncias (em farads, F) do sistema. O parâmetro α é útil para se comparar o comportamento da impedância de uma interface eletroquímica (região interfacial entre o metal e a solução eletrolítica) qualquer com a impedância de uma interface na qual a superfície do metal é plana, correspondendo a $\alpha = 1$.

Os resultados das estimativas de Mínimos Quadrados Complexos Generalizados (MQCG) e Mínimos Quadrados Complexos (MQC) dos parâmetros e a amplitude de seus respectivos intervalos de confiança, encontram-se na tabela 1.

Método	a/Ω	$b/\Omega F$	α
MQCG	$6,7 \times 10^6$	169,1	0,9
	\pm	\pm	\pm
	$2,1 \times 10^4$	0,9	$8,4 \times 10^{-4}$
MQC	$6,7 \times 10^6$	169,4	0,9
	\pm	\pm	\pm
	$3,4 \times 10^4$	1,31	$1,2 \times 10^{-3}$

Tabela 1: Intervalos de confiança para as estimativas de MQCG e MQC dos parâmetros a , b e α da impedância dada pela função 10.

A representação no plano complexo dos valores experimentais e dos valores calculados com essas estimativas é dada na figura 1. A seta indica o sentido crescente dos valores da frequência w .

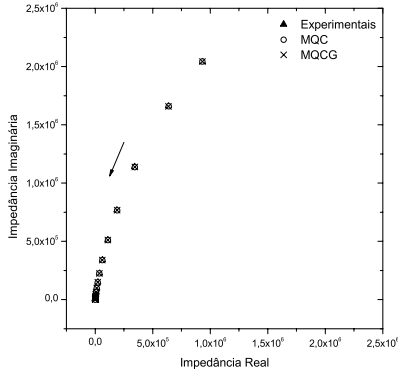


Figura 1: Representação no plano complexo dos valores experimentais e dos valores calculados da impedância com as estimativas de MQCG e MQC dos parâmetros.

Observa-se na tabela 1 que as estimativas pontuais dos parâmetros, obtidas com os métodos MQCG e MQC, são aproximadamente iguais. A diferença nos resultados está somente na amplitude dos intervalos de confiança, sendo que para o método MQCG os intervalos de são mais estreitos. Como as restrições $cov(\epsilon_{11}, \epsilon_{12}) = cov(\epsilon_{12}, \epsilon_{11}) = 0$ não são verificadas para o conjunto de pontos experimentais, então os intervalos de estimação para os MQC podem estar centrados em estimativas inexatas dos parâmetros e este erro tende a ser compensado com intervalos mais amplos.

É interessante analisar os erros residuais relativos do ajuste realizado. Esses erros são definidos por

$$E_{km} = \left| \frac{z_{km}^{exper.} - f_m(w_k, \hat{\Theta})}{z_{km}^{exper.}} \right|, \quad (11)$$

sendo $k = 1, 2, \dots, n$ e $m = 1, 2$. Os termos $z_{km}^{exper.}$ e $f_m(w_k, \hat{\Theta})$ representam, respectivamente, os valores experimentais e os valores calculados da impedância para o vetor de estimativas $\hat{\Theta}$.

Na figura 2 tem-se a representação gráfica dos erros residuais com o logaritmo da frequência angular. Observa-se que os erros não apresentam comportamento aleatório em torno do zero, chegando mesmo a atingir valores de até 50% em determinadas frequências.

Como, de acordo com os resultados anteriores, o modelo de regressão não se mostrou adequado para descrever os valores experimentais de impedância procurou-se analisar mais detalhadamente o comportamento dos erros residuais. Verificou-se, como pode ser comprovado na figura 3 que tanto os erros reais como os imaginários apresentam autocorrelação (ou correlação serial), isto é, o erro ϵ_{k+1} encontra-se correlacionado com o valor prévio ϵ_k .

Portanto, não é verificada a hipótese de independência dos erros, sendo necessário propor-se

outro modelo de regressão.

Como o comportamento dos erros sugere que se trata de uma autocorrelação linear, o modelo de regressão será modificado nesse sentido.

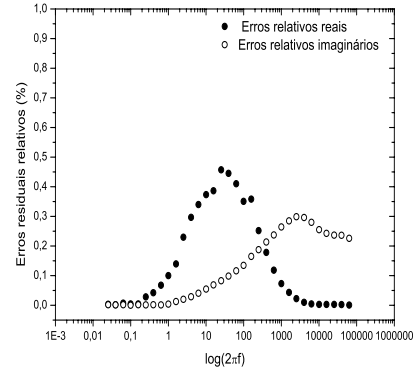


Figura 2: Erros residuais relativos, obtidos com as estimativas dos parâmetros dadas pela tabela 1

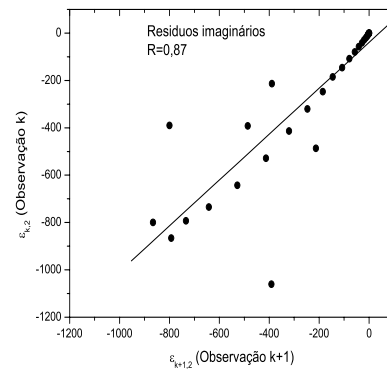
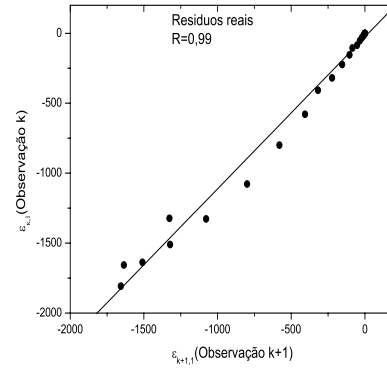


Figura 3: Correlação serial entre os erros residuais nas observações k e $k + 1$: (a) Erros reais; (b) Erros imaginários

Sejam os erros dados por:

$$\epsilon_{k+1,m} = \epsilon_{k+1,m}^* + \delta_m \epsilon_{k,m}, \quad (12)$$

onde $\epsilon_{k+1,m}^*$, $k = 1, 2, \dots, N$; $m = 1, 2$, são erros aleatórios independentes de média zero e variância constante e δ_m um parâmetro a ser determinado.

A substituição do processo autoregressivo dado pela equação (12) no modelo de regressão (2) resulta em:

$$z_{k+1} = f(w_{k+1}, \Theta) + \delta(z_k - f(w_k, \Theta)) + \epsilon_{k+1}^*, \quad (13)$$

onde $k = 1, 2, \dots, N$, $\epsilon_{k+1}^* = \epsilon_{k+1,1}^* + i\epsilon_{k+1,2}^*$, e $\delta = \delta_1 + i\delta_2$.

As estimativas de Mínimos Quadrados Complexos Generalizados e de Mínimos Quadrados Complexos dos parâmetros de impedância a , b e α da função (10), obtidas quando se considerou um processo autoregressivo de primeira ordem, estão na tabela 2. Os parâmetros de autocorrelação da equação 13 foram determinados como sendo $\delta_1 = 0,76$ e $\delta_2 = 0,75$.

Método	a/Ω	$b/\Omega F$	α
MQCG	$7,1 \times 10^6$	177,8	0,89
MQC	$7,0 \times 10^6$	176,5	0,89

Tabela 2: Estimativas de MQCG e MQC dos parâmetros a , b e α da impedância dada pela função 10 quando se considera o processo autoregressivo de primeira ordem.

A representação gráfica dos erros residuais relativos para o modelo autoregressivo é dada pela figura 4.

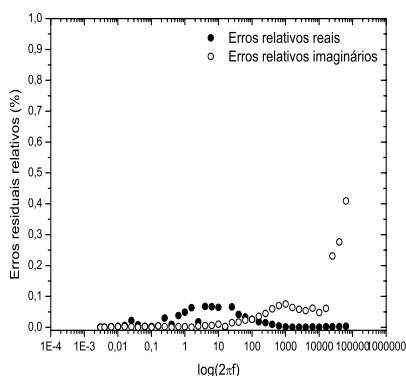


Figura 4: Erros residuais relativos, obtidos com as estimativas dos parâmetros dadas pela tabela 2, quando se considera o processo autoregressivo de primeira ordem

Comparando-se esses resultados com os da figura 2 verifica-se que os erros obtidos para o modelo autoregressivo são relativamente menores. Os resultados da tabela 2 mostram que os métodos MQCG e MQC forneceram estimativas pontuais dos parâmetros iguais, como já havia ocorrido anteriormente para o modelo de regressão ordinário.

Conclusões

Embora o método dos Mínimos Quadrados Complexos Generalizados seja teoricamente mais eficiente que o Método dos Mínimos Quadrados Complexos, uma vez que considera a correlação entre os erros reais e imaginários e fornece um intervalo de confiança válido, os resultados das estimativas pontuais dos parâmetros foram semelhantes. Portanto, observando-se que a minimização do traço é um processo computacional mais simples do que a minimização do determinante, concluiu-se que o Método dos Mínimos Quadrados Complexos é um critério adequado à situação experimental considerada.

Finalmente, concluiu-se também que a adoção de um modelo autoregressivo melhorou significativamente a qualidade do ajuste realizado.

Referências

- [1] D.M. Bates, D.G. Watts, "Nonlinear regression analysis and its applications", John Wiley, New York, 1988.
- [2] B.A. Boukamp, A nonlinear least squares fit procedure for analysis of imittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics*, **20**, (1986) 31-44.
- [3] J.M.V. Capela, M.V. Capela, R. Magnani, Generalização de um modelo linear de impedância eletroquímica *Eclat. Quim.*, **28**, (2003) 63-67.
- [4] R.C. Dorf, R.H. Bishop, "Sistemas de controle moderno", LTC, Rio de Janeiro, 2001.
- [5] R. De Levie, On impedance of electrodes with rough interfaces *J. Electroanal. Chem.*, **261**, (1989)1-9.
- [6] D.D. Macdonald, E. Sikora, G. Engelhardt, Characterizing electrochemical systems in the frequency domain. *Electrochim. Acta*, **43**, (1998) 87-107.
- [7] J.R. Macdonald, J. Schoonman, P.A. Lehnen, The applicability and power of complex nonlinear least squares for the analysis of impedance and admittance data. *J. Electroanal. Chem.*, **131**, (1982) 77-95.