Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Análise da dinâmica do potássio e nitrato em colunas de solo não saturado por meio de modelos não lineares e multiresposta

Ana Patricia Bastos Peixoto

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Estatística e Experimentação Agronômica

Piracicaba
2013

Ana Patricia Bastos Peixoto
Bacharel em Engenharia Agronômica

Análise da dinâmica do potássio e nitrato em colunas de solo não saturado por meio de modelos não lineares e multiresposta

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador
Prof. Dr. **CARLOS TADEU DOS SANTOS DIAS**
Co-Orientador:
Prof. Dr. **JARBAS HONORIO DE MIRANDA**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Estatística e Experimentação Agronômica

Piracicaba
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP

Peixoto, Ana Patricia Bastos
Análise da dinâmica do potássio e nitrato em colunas de solo não saturado por meio de modelos não lineares e multiresposta / Ana Patricia Bastos Peixoto. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2013.
140 p: il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2013.

1. Transporte de soluto 2. Regressão não linear 3. Modelo de regressão 4. Não Linearidade 5. Reamostragem 6. Correlação I. Título

CDD 631.41
P379a

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

DEDICATÓRIA

Aos meus pais,

Evádio Neiva Peixoto (in memoriam) *e*

Carmen Lúcia Bastos Peixoto

Ao meu esposo,

Tiago Almeida de Oliveira

Com amor, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, único digno de toda honra, glória e louvor, pois sem Ele o propósito da minha vida não teria sentido.

A minha família, em especial a minha mãe Carmen Lúcia Bastos Peixoto, ao meu padastro Renato de Oliveira Ramos, aos meus irmãos, Adriana Bastos Peixoto, Cristiano Messias Bastos Peixoto e César Augusto Bastos Peixoto, aos primos e tias, em especial a tia Leli, aos meus sogros Ednaldo Almeida e Maria Almeida, sou grata por torcer e sonhar com a minha conquista.

Ao meu esposo Tiago Almeida de Oliveira pelo amor, carinho, companheirismo, apoio, ajuda em todos os momentos e principalmente nos mais difícieis.

A Elizabeth Mie Hashimoto por uma grande amizade, dedicação, conselhos, muitas "emoções", sempre me orientando. Sou grata por todos os momentos em que ela esteve presente na minha vida, sem ela não teria conseguido. Obrigada Bethinha, é um orgulho tê-la como amiga.

Ao professor Dr. Carlos Tadeu dos Santos Dias, pelos conselhos, apoio, orientação, e incentivo em todas as situações.

Ao professor Dr. Jarbas Honorio de Miranda por suas palavras de encorajamento, motivação, sempre muito feliz em seus conselhos, foi muito importante tê-lo como co-orientador.

Ao professor Dr. Augusto Ramalho de Morais pelas palvras sábias, e simplicidade, fez-me entender que tudo pode ser conquistado com humildade e dedicação.

A Glaucia Amorim Faria pela amizade, apoio em todos os momentos, sempre me ajudando quando mais precisei.

Aos meu amigos do curso de mestrado da Univeridade Federal de Lavras, Altemir da Silva Braga, Ana Paula Coelho Madeira, Augusto Maciel da Silva, Edcarlos Miranda de Souza, Tania Miranda Nepomucena, Paulo César Emiliano, Ricardo Alves de Olinda, pelo apoio e incentivo, vocês fazem parte dessa conquista.

Aos funcionários do Departamento de estatística, Luciane Brajão, Solange Sabadin, Mayara Segatto, Eduardo Bonilha, Jorge Wiendl e Rosni Honofre.

Aos amigos do curso de mestrado e doutorado do Departamento de Ciências Exatas da ESALQ/USP, em especial Elizabeth Mie Hashimoto, Priscila Neves Faria, Ricardo Alves de Olinda, Adriana Maria Marques da Silva, Gláucia Tatiana Ferrari, Renato

Nunes Pereira, Marcelino Rosa de Pascoa, Rodrigo Pescim, Ezequiel Bautista, Cássio Dessotti, Guilherme Biz, Edilan Quaresma, Maurício Lordelo, Marina Maestre, Epaminondas Couto, Fabiane de Lima Silva, Fernada Rizzato, Juliana Fachini, Keliny Martins de Melo, Kuang Hongyu, Pedro Henrique, Mariana Urbano, Renata Alcarde, Simone Sartório, Raphael Dias, Simone Werner, Tiago Santana, Patrícia Paranaíba, Edleide Brito, Everton Batista, Cristiane Rodrigues, Vanderson Rabelo de Paula, pelo auxílio nos estudos, convívio nos momentos mais tensos e também nos dos mais divertidos do curso.

Aos professores do programa de Pós-graduação em Estatística e Experimentação Agronômica, Dr. Carlos Tadeu dos Santos Dias, Dr. Gerson Barreto Mourão, Dr. Paulo Justiniano Ribeiro Jr., Dra. Roseli Aparecida Leandro, Dra. Clarice Garcia Borges Demétrio, Dr. César Gonçalves de Lima, Dr. Décio Barbin, Dr. Gabriel Adrián Sarriés, Dr. Sílvio Zocchi, Dra. Sônia Maria de Stefano Piedade, Dra. Taciana Villela Savian por todos os ensinamentos e amizade.

Aos meus amigos de trabalho da Universidade Estadual da Paraíba, Ricardo Alves de Olinda, Diana Esteves, Gustavo Esteves, João Gil de Luna, Juarez Fernandes, Edwirde da Silva, Fernando Bezerra, Sílvio Fernando, Aila Taíse, pela amizade.

"Entrai por suas portas com ações de graças e nos seus átrios, com hinos de louvor, rendei-lhe graças e bendizei-lhe o Nome. Porque o Senhor é bom e sua misericórdia dura para sempre, e, de geração em geração, a sua fidelidade."

Conheço as tuas obras, eis que tenho posto diante de ti uma porta aberta, qual ninguém pode chegar, que tens pouca força, entretanto, guardaste a minha palavra e não negaste o meu nome

Apocalipse 3:8

SUMÁRIO

RESUMO 11
ABSTRACT 13
LISTA DE FIGURAS 15
LISTA DE TABELAS 17
1 INTRODUÇÃO 21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 23
2.1 Dinâmica da água e do soluto no solo 23
2.1.1 A lei de Darcy 24
2.1.2 Condutividade hidráulica 25
2.2 Importância agronômica dos íons potássio e nitrato 26
2.3 Modelos aplicados a descrição da dinâmica do solo 27
2.4 Modelos de regressão não lineares 31
2.4.1 Estimação dos parâmetros em modelos não lineares 32
2.4.1.1 Método dos mínimos quadrados 33
2.4.1.2 Método de máxima verossimilhança 34
2.4.2 Procedimentos de otimização não linear 34
2.4.2.1 O método de Gauss Newton 36
2.4.2.2 O método de Quasi-Newton 38
2.4.3 Propriedades dos estimadores 39
2.5 Medidas de não linearidade 41
2.5.1 Medidas de curvatura de Bates e Watts 43
2.5.2 Medida de viés de Box 46
2.6 Avaliação das propriedades dos estimadores por meio de simulação 47
2.6.1 O modelo logístico 49
2.7 Seleção de modelo e qualidade do ajuste 52
2.7.1 Coeficiente de Determinação 52
2.7.2 Erro quadrático médio 53
2.7.3 Critérios de Informação de Akaike 53
2.7.4 Análise de diagnóstico 54
2.7.5 Medidas de influência 55
2.7.5.1 Distância de Cook 55

2.8 Modelos de regressão multiresposta 56
2.8.1 Análise estatística utilizando modelos multiresposta 57
2.8.1.1 O critério determinante 59
2.8.1.2 Inferência para estimação multiresposta 60
2.8.1.3 Método dos mínimos quadrados generalizados 62
2.8.1.4 Método da máxima verossimilhança 63
3 METODOLOGIA 65
3.1 Caracterização dos dados 65
3.2 Modelos avaliados na descrição da curva de transporte 68
3.3 Estimação e inferência dos parâmetros do modelo logístico 70
3.4 Estimação e inferência do modelo multiresposta 74
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 77
4.1 Ajuste e resultados inferenciais 77
4.1.1 Medidas de curvatura de Bates e Watts 92
4.1.2 Reamostragem *bootstrap* 94
4.1.3 Resultados da análise multiresposta 101
5 CONCLUSÕES 109
5.1 Propostas futuras 109
REFERÊNCIAS 111
ANEXOS 121

RESUMO

Análise da dinâmica do potássio e nitrato em colunas de solo não saturado por meio de modelos não lineares e multiresposta

Nos últimos anos grande número de modelos computacionais tem sido propostos com o intuito de descrever o movimento de solutos no perfil do solo, apesar disso, o que se observa é que existe grande dificuldade em se modelar esses fenômenos, para que o modelo possa predizer o processo de deslocamento e retenção dos solutos na natureza. Para tanto, o objetivo deste trabalho foi utilizar um modelo estatístico para descrever o transporte dos solutos no perfil do solo. Dessa forma, foi realizado um experimento em laboratório e observado os níveis de potássio e nitrato ao longo do perfil dos solos Latossolo Vermelho Amarelo e Nitossolo Vermelho. Para inferir sobre essas variáveis foram consideradas duas abordagens. Para a primeira abordagem foi utilizado um modelo de regressão não linear para cada uma das variáveis, cujos parâmetros do modelo apresentam uma interpretação prática, na área de solos. Para esse modelo foi realizado um esboço sobre a não linearidade do mesmo para verificar as propriedades assintóticas dos estimadores dos parâmetros. Para o método de estimação foi considerado, o método de mínimos quadrados e o método de *bootstrap*. Além disso, foi realizada uma análise de diagnóstico para verificar a adequação do modelo, bem como identificar pontos discrepantes. Por outro lado, para outra abordagem, foi utilizado um modelo multiresposta para analisar o comportamento das variáveis nitrato e potássio ao longo do perfil dos solos, conjuntamente. Para esse modelo foi utilizado o método da máxima verossimilhança para encontrar as estimativas dos parâmetros do modelo. Em ambas as situações, observou-se a adequação dos modelos para descrever o comportamento dos solutos nos solos, sendo uma alternativa para os pesquisadores que trabalham com estudo de solos. O modelo logístico com quatro parâmetros se destacou por apresentar melhores propriedades, como medidas de não linearidade e boa qualidade de ajuste.

Palavras-chave: Transporte de soluto; Regressão não linear, Modelo de regressão; Não linearidade; Reamostragem; Correlação

ABSTRACT

Analysis of the dynamics of potassium and nitrate in soil columns unsaturated through nonlinear model and multi-response.

In the last years, several computational models have been proposed to describe the movement of solutes in the soil profile, but what is observed is that there is great difficulty in model these phenomena, so that model can predict the displacement process and retention of solutes in nature. Thus, the aim of this study was to use a statistical model to describe the transport of solutes in the soil profile. Therefore, an experiment was conducted in the laboratory and observed levels of potassium and nitrate along the depth of soil Oxisol (Haplustox) and Hapludox,. To make inferences about these variables were considered two approaches. For the first approach was utilized a non-linear regression model for each variable and the model parameters have a practical interpretation on soil. For this model we performed a sketch on the nonlinearity of the model to check the asymptotic properties of parameter estimators. To estimate the parameters were considered the least squares method and the bootstrap method. In addition, we performed a diagnostic analysis to verify the adequacy of the model and identify outliers. In the second approach considered was using a multi-response model to analyze the behavior of the variables nitrate and potassium throughout the soil profile together. For this model we used the maximum likelihood method to estimate the model parameters. In both cases, we observed the suitability of the models to describe the behavior of solutes in soils, being an alternative for researchers working on the study of soils. The logistic model with four parameters stood out with better properties, such as non-linearity and good fit.

Keywords: Transport of solute; Nonlinear regression; Regression model; Nonlinearity; Resampling; Correlation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espaço do parâmetro, espaço resposta e local da solução para um modelo não linear com $N = 2$ e $P = 1$ (Adaptado de Ratkowsky, 1983). 42
Figura 2 - Espaço do parâmetro, espaço resposta e local da solução para o modelo reparametrizado do exemplo 2 (Adaptado de Ratkowsky, 1983) 44
Figura 3 - Esquema ilustrativo do ensaio experimental (a) e montado em laboratório para elaboração dos perfis de água e solutos em coluna segmentada (b) (Adaptado de Pinho, 2009) 67
Figura 4 - Representação gráfica do modelo logístico com quatro parâmetros. Os parâmetros são a assintota horizontal θ_1 quando $x \to \infty$, a assíntota horizontal θ_2 quando $x \to -\infty$, o valor de x no ponto de inflexão (θ_3), e um parâmetro de escala θ_4 69
Figura 5 - Representação gráfica do modelo logístico com três parâmetros, sendo θ_1 a assíntota horizontal assíntota quando $x \to \infty$, θ_2, o valor de x para o qual $y = (\theta_1)/2$, e θ_3 é o parâmetro de escala sobre o eixo x 69
Figura 6 - Perfis individuais por solos para a concentração de potássio, nitrato e umidade do solo 77
Figura 7 - Ajuste da concentração de potássio em relação ao perfil nos solos LVA (a) e NV (b) para o modelo logístico com 4 parâmetros, e nos LVA (c) e NV (d) para o logístico com 3 parâmetros 83
Figura 8 - Ajuste do logartimo da concentração de nitrato em relação ao perfil nos solos LVA (a) e NV (b) para o modelo logístico com 4 parâmetros, e nos LVA (c) e NV (d) para os logístico com 3 parâmetros 84
Figura 9 - Ajuste da umidade do solo em relação ao perfil nos solos LVA (a) e NV (b) para o modelo logístico com 4 parâmetros, e nos LVA (c) e NV (d) para os logístico com 3 parâmetros 85
Figura 10 - Gráfico dos resíduos projetados para a concentração de potássio, logaritmo da concentração de nitrato e umidade, nos solos LVA e NV ao longo do perfil para o modelo logístico com 4 parâmentros 88
Figura 11 - Gráfico dos resíduos projetados para a concentração de potássio, logaritmo da concentração de nitrato e umidade, nos solos LVA e NV ao longo do perfil para o modelo logístico com 3 parâmentros 89

Figura 12 - Gráfico das distâncias de Cook para a concentração de potássio, logaritmo da concentração de nitrato e para a umidade, nos solos LVA e NV ao longo do perfil para o modelo logístico com 4 parâmetros 90
Figura 13 - Gráfico das distâncias de Cook para a concentração de potássio, logaritmo da concentração de nitrato e para a umidade, no solo LVA e NV, ao longo do perfil para o modelo logístico com 3 parâmetros 91
Figura 14 - Matrizes de dispersão conjunta de estimativas *bootstrap* dos parâmetros e os histogramas de frequência para a concentração de potássio no solo LVA e no solo NV ao longo do perfil 95
Figura 15 - Matrizes de dispersão conjunta de estimativas *bootstrap* dos parâmetros e os histogramas de frequência para a concentração de potássio no solo LVA e no solo NV ao longo do perfil 95
Figura 16 - Matrizes de dispersão conjunta de estimativas *bootstrap* dos parâmetros e os histogramas de frequência para o logaritmo da concentração de nitrato no solo LVA e no solo NV ao longo do perfil 96
Figura 17 - Matrizes de dispersão conjunta de estimativas *bootstrap* dos parâmetros e os histogramas de frequência para o logaritmo da concentração de nitrato no solo LVA e no solo NV ao longo do perfil 96
Figura 18 - Matrizes de dispersão conjunta de estimativas *bootstrap* dos parâmetros e os histogramas de frequência para a umidade no solo LVA e no solo NV ao longo da perfil 97
Figura 19 - Matrizes de dispersão conjunta de estimativas *bootstrap* dos parâmetros e os histogramas de frequência para a umidade no solo LVA e no solo NV ao longo do perfil 97
Figura 20 - Ajuste do modelo multiresposta para o logaritmo da concentração de potássio e nitrato ao longo do perfil para o solo LVA 104
Figura 21 - Resíduos ordinários *versus* valores preditos; e (b) Resíduos ordinários *versus* os quantis amostrais do modelo para o solo LVA 105
Figura 22 - Resíduos ordinários versus valores preditos; e (b) Resíduos ordinários versus os quantis amostrais do modelo para o solo NV 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização química do Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e do Nitossolo Vermelho (NV) 66

Tabela 2 - Caracterização física do Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e do Nitossolo Vermelho (NV) 66

Tabela 3 - Valores iniciais dos parâmetros para o ajuste do modelo logístico com três e com quatro parâmetros na descrição da concentração de potássio, do logaritmo da concentração de nitrado (Log.nitrato) e da umidade do solo nos solos LVA e NV 78

Tabela 4 - Estimativas dos parâmetros do modelo logístico com quatro parâmetros, erros padrão da estimativa (E.P.E.), valores p para o teste t, Viés de Box (%) e intervalos de confiança assintótico (IC) de 95%, para a concentração de potássio ao longo do perfil nos solos LVA e NV 79

Tabela 5 - Estimativas dos parâmetros do modelo logístico com três parâmetros, erros padrão da estimativa (E.P.E.), valores p para o teste t, Viés de Box (%) e intervalos de confiança assintótico (IC) de 95%, para a concentração de potássio ao longo do perfil nos solos LVA e NV 80

Tabela 6 - Estimativas dos parâmetros do modelo logístico com quatro parâmetros, erros padrão da estimativa (E.P.E.), valores p para o teste t, Viés de Box (%) e intervalos de confiança assintótico (IC) de 95%, para o logaritmo da concentração de nitrato ao longo do perfil nos solos LVA e NV 80

Tabela 7 - Estimativas dos parâmetros do modelo logístico com três parâmetros, erros padrão da estimativa (E.P.E.), valores p para o teste t, Viés de Box (%) e intervalos de confiança assintótico (IC) de 95%, para o logaritmo da concentração de nitrato ao longo do perfil nos solos LVA e NV 81

Tabela 8 - Estimativas dos parâmetros, erros padrEstimativas dos parâmetros do modelo logístico com três parâmetros, erros padrão da estimativa (E.P.E.), valores p para o teste t, Viés de Box (%) e intervalos de confiança assintótico (IC) de 95%, para a umidade do solo transportado ao longo do perfil nos solos LVA e NV 81

Tabela 9 - Estimativas dos parâmetros do modelo logístico com quatro parâmetros, erros padrão da estimativa (E.P.E.), valores p para o teste t, Viés de Box (%) e intervalos de confiança assintótico (IC) de 95%, para a umidade do solo ao longo do perfil nos solos LVA e NV 82

Tabela 10 - Coeficiente de determinação (R^2), Erro Quadrático Médio (E.Q.M) e valores de AIC para os modelos ajustados nos dois tipos de solos 86

Tabela 11 - Medidas de curvatura quadrática média (RMS) para a descrição da concentração de potássio, logaritmo da concentração de nitrato e a umidade do solo em diferentes perfis para o modelo logístico com quatro parâmetros 92

Tabela 12 - Medidas de curvatura quadrática média (RMS) para a descrição da concentração de potássio, logaritmo da concentração de nitrato e da umidade do solo em diferentes profundidades para o modelo logístico com três parâmetros 93

Tabela 13 - Estimativas *bootstrap* dos parâmetros (P) obtidos pela aproximação linear (E. A. L.)$_b$, estatística W de Shapiro-Wilk, viés *boostrap*, intervalo de confiança *bootstrap* (IC) de 95%, teste de assimetria (T. A.), teste de curtose (T. C.) para a concentração de potássio ao longo do perfil, no ajuste do modelo logístico com quatro parâmetros 98

Tabela 14 - Estimativas *bootstrap* dos parâmetros (P) obtidos pela aproximação linear (E. A. L.)$_b$, estatística W de Shapiro-Wilk, viés *boostrap*, intervalo de confiança *bootstrap* (IC) de 95%, teste de assimetria (T. A.), teste de curtose (T. C.) para a concentração de potássio ao longo do perfil, no ajuste do modelo logístico com três parâmetros 98

Tabela 15 - Estimativas *bootstrap* dos parâmetros (P) obtidos pela aproximação linear (E. A. L.)$_b$, estatística W de Shapiro-Wilk, viés *boostrap*, intervalo de confiança *bootstrap* (IC) de 95%, teste de assimetria (T. A.), teste de curtose (T. C.) para o logaritmo da concentração de nitrato ao longo do perfil, no ajuste do modelo logístico com quatro parâmetros 99

Tabela 16 - Estimativas *bootstrap* dos parâmetros (P) obtidos pela aproximação linear (E. A. L.)$_b$, estatística W de Shapiro-Wilk, viés *boostrap*, intervalo de confiança *bootstrap* (IC) de 95%, teste de assimetria (T. A.), teste de curtose (T. C.) para o logaritmo da concentração de nitrato ao longo do perfil, no ajuste do modelo logístico com três parâmetros 99

Tabela 17 - Estimativas *bootstrap* dos parâmetros (P) obtidos pela aproximação linear (E. A. L.)$_b$, estatística W de Shapiro-Wilk, viés *boostrap*, intervalo de confiança *bootstrap* (IC) de 95%, teste de assimetria (T. A.), teste de curtose (T. C.) para a umidade do solo ao longo do perfil, no ajuste do modelo logístico com quatro parâmetros 100

Tabela 18 - Estimativas *bootstrap* dos parâmetros (P) obtidos pela aproximação linear (E. A. L.)$_b$, estatística W de Shapiro-Wilk, viés *boostrap*, intervalo de confiança *bootstrap* (IC) de 95% para os parâmetros, teste de assimetria (T. A.), teste de curtose (T. C.) para a umidade do solo ao longo do perfil, no ajuste do modelo logístico com três parâmetros 100

Tabela 19 - Estimativas dos parâmetros (P) do modelo multiresposta, erro padrão (E.P.), valor P, intervalo de confiança IC (95%) para a concentração de potássio e nitrato ao longo do perfil no solo LVA 102

Tabela 20 - Estimativas dos parâmetros (P) do modelo multiresposta, erro padrão (E.P.), valor-p, intervalo de confiança IC (95%) para a concentração de potássio e nitrato ao longo da perfil no solo NV 102

Tabela 21 - Matriz de correlação dos parâmetros do modelo para a concentração de potássio e nitrato ao longo do perfil no solo LVA 106

Tabela 22 - Matriz de correlação dos parâmetros do modelo para a concentração de potássio e nitrato ao longo do perfil no solo NV 107

Tabela 23 - Valores estimados, limite inferior (LI) e limite superior (LS) para a concentração de potássio ao longo do perfil ajustado ao modelo logístico com 4 parâmetros para os solos LVA e NV 126

Tabela 24 - Valores estimados, limite inferior (LI) e limite superior (LS) para a concentração de potássio ao longo do perfil ajustado ao modelo logístico com 3 parâmetros para os solos LVA e NV 126

Tabela 25 - Valores estimados, limite inferior (LI) e limite superior (LS) para o logaritmo da concentração de nitrato ao longo do perfil ajustado ao modelo logístico com 4 parâmetros para os solos LVA e NV 127
Tabela 26 - Valores estimados, limite inferior (LI) e limite superior (LS) para o logaritmo da concentração de nitrato ao longo do perfil ajustado ao modelo logístico com 3 parâmetros para os solos LVA e NV 127
Tabela 27 - Valores estimados, limite inferior (LI) e limite superior (LS) para umidade do solo ao longo do perfil ajustado ao modelo logístico com 4 parâmetros para os solos LVA e NV 128
Tabela 28 - Valores estimados, limite inferior (LI) e limite superior (LS) para umidade do solo ao longo do perfil ajustado ao modelo logístico com 3 parâmetros para os solos LVA e NV 128

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da produção agrícola exige transformações medidas por inovações tecnológicas que permitam a melhoria da produtividade das diversas culturas alimentícias, entre outras. Essa exigência tem conduzido a agricultura atual a enfrentar muitos desafios, principalmente no que diz respeito ao aumento da competitividade associada à preservação do meio ambiente, a qual permite benefícios sustentáveis nas explorações agrícolas. Dessa forma, os contaminantes do solo como nitratos, pesticidas e outros elementos químicos tóxicos solúveis, têm produzido ao longo dos anos, a contaminação dos reservatórios de água subterrânea. Essa contaminação tem sido alvo de estudos que envolvem a agricultura irrigada, recursos hídricos e o meio ambiente. A preocupação com o destino desses produtos químicos aplicados ao solo tem motivado vários pesquisadores a desenvolverem modelos, objetivando descrever os processos físicos envolvidos no transporte de solutos e demais compostos no perfil do solo.

Dentre os componentes que constituem o solo, o nitrogênio (N) é, em geral, o elemento do qual as plantas necessitam em maior quantidade; porém, devido à multiplicidade de reações químicas e biológicas, à dependência das condições ambientais e ao seu efeito no rendimento das culturas, o N é o elemento que apresenta maiores dificuldades de manejo na produção agrícola, mesmo em propriedades monitoradas por técnicos especializado. Assim como o nitrato, o potássio é de fundamental importância no desenvolvimento vegetal. A função do potássio está ligada à abertura e fechamento dos estômatos, participação nas ativações enzimáticas e na maior resistência das plantas a condições adversas. O transporte desses solutos no solo é alvo de pesquisas e vários de modelos de simulação do movimento de solutos por meio do perfil do solo foi desenvolvido nos últimos anos.

Em função do exposto, os modelos estatísticos surgem como ferramentas úteis, possíveis de serem aplicados na definição de quando e de como se deve proceder diante de situações que necessitam de determinado manejo, racionalizando-se a operação e tornando-a mais eficiente em seus vários aspectos. Por outro lado, como inúmeras variáveis estão envolvidas no processo desse transporte, a utilização de modelos computacionais aplicados para a simulação da dinâmica de soluto passam a ser um mecanismo que, além de promover rapidez na obtenção das respostas esperadas, consegue avaliar mais de um fator. Para tanto, existem modelos analíticos e numéricos desenvolvidos com a finalidade de prever os processos de transferência da água e de solutos entre a superfície do solo e o

lençol freático, baseados em equações de fluxo da água no solo e transporte de solutos.

As funções matemáticas não lineares, podem ser utilizadas para diversas variáveis, mostrando-se adequada para descrever o comportamento da relação existente entre o solo e os solutos presente no mesmo, uma vez que essas funções sintetizam as variáveis analisadas em apenas alguns parâmetros com significado biológico. Com essa informação, pode-se utilizar tais modelos para representar os aspectos que constituem a dinâmica do solo, como o transporte dos solutos e da água.

Para tanto, algumas metodologias foram propostas, afim de inferir e avaliar as estimativas dos parâmetros dos modelos que foram obtidas por meio de aproximações lineares. Dentre elas, destaca-se a técnica *bootstrap* paramétrico, que avalia a incerteza e se constitui como uma eficiente alternativa quando as hipóteses de normalidade e de aproximação linear assintótica, no modelo de regressão não linear, se tornam questionáveis, devido, possivelmente, ao tamanho reduzido da amostra, sendo utilizada também como ferramenta de diagnóstico.

Também é possível, em algumas situações experimentais, medir mais do que uma resposta para cada objeto de estudo. Além disso, cada variável pode estar associada a modelos diferentes. Nas análises de tais experimentos, informações para todas as respostas medidas podem ser combinadas para fornecer mais precisão na estimação dos parâmetros e para determinar modelos mais realísticos. A informação pode ser combinada para refletir pressuposições razoáveis sobre o comportamento dos termos do erros, comumente cometidos na obtenção da unidade amostral, este porém, é o caso de estimação de modelos de multiresposta.

Um grande número de modelos determinísticos têm sido difundidos nos últimos anos, visando-se descrever o movimento de solutos por meio do perfil do solo, e o que se observa é que existe uma grande dificuldade nessa modelagem, para que o modelo possa realmente predizer o processo de deslocamento e retenção dos solutos em a natureza. Diante do exposto, a proposta deste trabalho é a obtenção de um modelo estatístico que represente o transporte dos solutos ao longo do perfil do solo e cujos parâmetros possam ter uma interpretação biológica, e realizar uma análise que envolva mais de uma resposta ao longo do perfil, permitindo-se com isso, um maior entendimento sobre o fenômeno em estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conteúdo desta seção relata os principais aspectos da dinâmica da água e do soluto no solo, bem como uma revisão sobre os modelos de regressão não lineares, simulação *bootstrap* e modelos multiresposta, utilizando-se de artigos com enfoque teóricos e práticos relacionados ao objetivo da pesquisa.

2.1 Dinâmica da água e do soluto no solo

O termo solo refere-se à camada externa e agricultável da superfície da terra, cuja origem é determinada pela ação de processos físicos, químicos e biológicos na rocha, dando origem a um material natural, sólido e poroso que abriga em seus poros quantidades variadas de soluções. As diferentes ações desses processos resultam em tipos distintos de solos, os quais apresentam uma disposição diferente com relação a esse espaço poroso e que por sua vez formam canais naturais, de onde se originam as interações entre a água e as partículas sólidas do solo, resultando-se em forças de atração e fixação da água no solo, diminuindo sua energia em relação à água livre (MIRANDA et al., 2005).

O entendimento da qualidade do solo é fundamental tendo em vista a necessidade de adoção de estratégias para um manejo sustentável dos diversos sistemas de produção (TÓTOLA; CHAER, 2002), um objetivo muito almejado nos dias atuais. A qualidade do solo refere-se às condições ótimas para que o solo se apresente adequadamente. O funcionamento do solo depende da interação de processos químicos, físicos e biológicos, que mantêm um fluxo constante e uma natureza heterogênea (TÓTOLA; CHAER, 2002). Desta forma, inferir sobre qualidade do solo de forma numérica torna-se uma tarefa difícil, entretanto, estimativas sobre a qualidade do solo podem ser feitas dentro de um marco referencial (REICHERT; REINERT; BRAIDA, 2003).

A qualidade física do solo descreve como o solo permite a infiltração, retenção e disponibilidade de água às plantas, córregos e subsuperfície, responde ao manejo e resiste à degradação, permite as trocas de calor e de gases com a atmosfera e raízes das plantas, e permite o crescimento das raízes (REICHERT; REINERT; BRAIDA, 2003). As chuvas que atingem a superfície do solo sofrem a ação de processos físicos tais como, a infiltração da água no solo, a retenção na superfície e o escoamento superficial. No caso da redistribuição da água no solo, parâmetros físicos, tais como a condutividade hidráulica, são extremamente importantes na medida em que auxiliam no entendimento da dinâmica

da água, tornando-a fundamental para os estudos da drenagem agrícola.

2.1.1 A lei de Darcy

A formulação da lei foi desenvolvido por Darcy em 1856, originou a teoria do escoamento laminar e lento por um meio poroso homogêneo. O experimento que deu origem ao estudo, dava-se pela observação de infiltração de solução em colunas de areia homogênea em condições de saturação, e, após uma série de experimentos, obteve a relação (1), na qual, a água em estado líquido move-se na existência de um gradiente de potencial nos diferentes pontos de um sistema, no sentido do maior para o menor potencial,

$$q = -K_o \frac{\partial \phi_t}{\partial z}, \tag{1}$$

em que q é o vetor de densidade de fluxo de água no solo, dado em LT^{-1}; K_o é a condutividade hidraulica do solo saturado LT^{-1}; e $\frac{\partial \phi_t}{\partial z}$ o gradiente do potencial total da solução na direção vertical, adimensional.

O potencial total de um ponto é determinado pela seguinte equação

$$\phi_t = \phi_p + \phi_g,$$

em que ϕ_p é a componente de carga de pressão hidrostática; e ϕ_g é a componente de carga gravitacional.

Porém, o que se sabe é que as condições de interesse, e mais comuns para a aplicação dos conceitos de transporte de água e solutos, não é a de condição de saturação. Darcy, apresenta uma equação que quantifica o movimento da solução em condição de solo não saturado no qual este movimento é descrito por

$$q = -K\left(\theta\right) \frac{\partial \phi_t}{\partial z},$$

em que $K(\theta)$ é a condutividade hidráulica do solo não saturado LT^{-1} e $\frac{\partial \phi_t}{\partial z}$ é o gradiente do potencial total da solução na direção vertical, adimensional. Neste caso, o potencial total é obtido pela soma entre o potencial de posição e o potencial matricial, sendo este último conhecido como o resultado de um potencial denominado de capilar, de tensão, de sucção ou de pressão negativa (REICHARDT, 1996).

Assim, o potencial total de um ponto passa a ser determinado por

$$\phi_t = \phi_m + \phi_g, \tag{2}$$

em que ϕ_m é a componente matricial, L; e ϕ_g é a componente de carga gravitacional, L.

Substituindo-se a equação de Darcy na equação de continuidade (3),

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial z}, \tag{3}$$

em que θ é a umidade volumétrica L^3L^{-3} e t é o tempo, T, fornece a equação de Richards,

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[K\left(\theta\right)\frac{\partial \phi_t}{\partial z}\right]. \tag{4}$$

2.1.2 Condutividade hidráulica

A condutividade hidráulica pode ser definida como o coeficiente de proporcionalidade representado pela Equação de Darcy, o qual expressa a "facilidade" com que determinado fluido se desloca no meio, mostrando-se dependente das características do meio e do fluído. Libardi (1995) e Martinez (1989) citam que as principais características da matriz do solo que interferem na condutividade hidráulica são a distribuição de diâmetro dos poros, a tortuosidade, a superfície específica e a porosidade. As principais características do fluído são a massa específica e a viscosidade dinâmica.

Mualem (1976) desenvolveu um modelo para prever o valor da condutividade hidráulica do solo não saturado, utilizando-se parâmetros que envolviam a umidade do solo relacionada com os efeitos de capilaridade e valores de condutividade hidráulica obtidos no ponto de saturação. Assim, o principal aspecto a ser observado é que os valores determinados para a condutividade hidráulica no ponto de saturação, atingem os valores máximos para essa característica, pois os poros do solo estão completamente preenchidos com água, ao passo que em pontos de não saturação a presença de ar nos poros impede de certa forma o movimento da água, fazendo com que, a condutividade hidráulica decresça de forma exponencial (REICHARDT, 1996).

Segundo Van Genuchten (1980), as estimativas de condutividade hidráulica do solo não saturado são difíceis de serem obtidas, principalmente devido à grande variabilidade apresentada no campo. Vogel, Genuchten e Cislerova (2001) relataram que a escolha do modelo analítico para a obtenção da curva de retenção de água no solo pode afetar significativamente a determinação da condutividade hidráulica obtida por modelos estatísticos de distribuição de tamanho de poros. Uma razão para isso, é que a função para predizer a condutividade hidráulica é extremamente sensível a pequenas mudanças no ajuste da curva de retenção próximo à saturação. Esta sensibilidade é a maior causa

das diferenças obtidas algumas vezes na função da condutividade hidráulica pelos modelos de Brooks e Corey (1964) e Van Genuchten (1980), que têm sido largamente empregados em simulações que descrevem a infiltração de água no solo.

Além disso, o transporte de solutos por meio de camadas superficiais do solo por percolação da água é um fenômeno de considerável interesse na agricultura, hidrologia e em aplicações ambientais. O fluxo de água no solo pode ser descrito pela lei de Darcy (1857). Porém, essa descrição não é o suficiente para a consideração do movimento de solutos no solo, devido a uma série de outros fatores que podem ser levados em consideração. Contudo, a aproximação tradicional do movimento da água e do soluto consistem em considerar o solo como uma unidade homogênea, e então aplicar nas situações de campo os resultados obtidos e validados em colunas em laboratório. Segundo Biggar e Nielsen (1962), os estudos da dinâmica dos solutos não proporcionam somente um meio de determinação do fluxo no solo, mas devem dar uma explicação física do fenômeno que ocorre na percolação, na troca e adsorção de íons, para o movimento de fertilizantes minerais e outros sais.

2.2 Importância agronômica dos íons potássio e nitrato

Dentre os macronutrientes, depois do nitrogênio (N), o potássio (K) é o elemento requerido em maiores quantidades pelas espécies de plantas cultivadas (NACHTIGALL; VAN RAIJ, 2005). Na planta, o potássio está envolvido no metabolismo do nitrogênio, transporte de açúcar, extração, transporte e uso da água e resistência ao estresse (KRAUSS, 2005).

Por outro lado, como consequência da baixa fertilidade natural dos solos, da elevada demanda de potássio na agricultura, e da reduzida reserva brasileira de minérios de K, a importação de fertilizantes potássicos tem representado grande ônus à balança comercial do país. Por esta razão, há cerca de 30 anos, tentativas de utilização de rochas como fontes locais de K não obtiveram sucesso devido à baixa solubilidade natural dos minerais constituintes ou ao elevado custo dos processos industriais de obtenção de fertilizantes a partir dessas fontes. Entretanto, nos últimos anos, outros tipos de rochas têm se mostrado promissoras no fornecimento de K, mesmo quando aplicadas *in natura*, ou seja, simplesmente moídas. Isso motivou o estabelecimento de uma rede de pesquisa para estudar o potencial da utilização de tais rochas, em âmbito nacional.

O nitrogênio, é o nutriente exigido em maior quantidade pelas culturas, sendo o que mais frequentemente limita a produtividade de grãos. Além disso, é considerado um dos maiores fatores de produção responsáveis pelo aumento da produtividade (ARAÚJO et al., 2004). Dessa forma, é necessário um melhor conhecimento dos processos envolvidos na incorporação e transformação do nitrogênio na planta para que se possa desenvolver estratégias que aumentem sua eficiência de utilização pelas culturas (CANTARELLA; DUARTE, 2004).

Além do mais, tem sido verificado que o potássio está envolvido na fase final do metabolismo do nitrogênio. Entretanto, Ruan et al. (1998) relataram que o potássio está envolvido no início dos processos metabólicos do nitrogênio, como incorporação do nitrogênio mineral e especialmente na redutase do nitrato, tendo em vista que a redutase do nitrato é considerada uma enzima-chave na regulação do metabolismo do nitrogênio.

Por outro lado, as interações podem ser responsáveis por significantes mudanças na disponibilidade de nutrientes. Elas podem influenciar a função dos íons e o desenvolvimento fisiológico das plantas. A compreensão destas interações poderia ajudar a melhorar as produções, as recomendações de adubação e a aumentar a eficiência dos fertilizantes. Isto é especialmente importante para aqueles solos que requerem, não só potássio, mas também, nitrogênio, fósforo, magnésio, cálcio, e zinco para se obter produções econômicas máximas das culturas.

2.3 Modelos aplicados a descrição da dinâmica do solo

Agências governamentais e instituições de pesquisa de diferentes países têm conduzido estudos de impacto ambiental e investigações de campo, com o objetivo de determinar os níveis de concentração de resíduos químicos em vários ecossistemas, além de avaliar práticas de manejo que possibilitem minimizar os problemas associados ao uso de substâncias químicas na agricultura. Entretanto, por causa do custo operacional, tempo e esforço humano envolvidos nesses estudos, torna-se necessária uma alternativa economicamente viável. Dessa forma, considerando os avanços computacionais dos últimos anos, os modelos estatísticos surgem também, como uma possibilidade viável na avaliação do destino e do comportamento de determinadas substâncias químicas em ambientes geohidrológicos.

Van Genuchten e Wierenga (1986) afirmaram que vários modelos teóricos

têm sido desenvolvidos ao longo dos anos para descrever o transporte de solutos no solo. O sucesso desses modelos, porém depende em grande parte da capacidade em se quantificar as características de transporte, que são variáveis de entrada para esses modelos. Assim, as principais características são o fluxo do fluído, o coeficiente de dispersão e o de adsorção ou de troca no caso de interações entre o soluto e o solo. Existem vários modelos para determinação dos coeficientes de dispersão e fator de retardamento pela distribuição da concentração de solutos observada.

Desse modo, tendo em vista a grande variedade de soluções que envolvem e dificultam a avaliação de um sistema que se deseja monitorar, no que diz respeito ao transporte dos solutos no solo em diferentes situações, a utilização de modelos determinísticos torna-se desejável pela precisão dos resultados obtidos e por permitir que um grande número de fatores e efeitos sejam contabilizados. Dentre estes modelos podem-se citar: LEACHC (HUTSON; WAGENET, 1992), RZWQM (SINGH; KANWAR, 1995), HYDRUS (VOGEL et al., 1996), DRAINAGE-N (KUMAR; KANWAR 1997), PF (MONTAS et al., 1997), PARTLE (SHIRMOHAMMADI, 1998), GLEAMS (STONE et al., 1998), SIMASS (COSTA et al.; 1999), MTSES (OLIVEIRA et al., 2000), além de vários outros.

Por outro lado, alguns modelos mais específicos têm a capacidade de simular o transporte individual dos íons existentes na solução do solo. Os mais populares têm sido os modelos LEACHM (WAGENET e HUTSON, 1989) e UNSATCHEM (SIMUNEK; SUAREZ; SEJNA, 1996). Este último modelo foi incorporado ao programa HYDRUS-1D (SIMUNEK; VAN GENUCHTEN; SEJNA, 2005), com a finalidade de torná-lo em uma poderosa ferramenta de previsão das concentrações dos íons no solo, dos efeitos da qualidade de água de rega nos aquíferos e na quantificação do volume de água necessário para recuperar solos sódicos e salinos para níveis mais reduzidos de salinidade e de percentagem de sódio de troca (GONÇALVES et al., 2005).

Alguns trabalhos científicos já foram desenvolvidos utilizando-se o programa HYDRUS-1D para simular a dinâmica de água e solutos no solo, como Gonçalves et al. (2005), Rubio, Llorens e Van Genuchten (2005), entre outros. Gonçalves et al. (2006) utilizaram o modelo HYDRUS-1D para avaliar o risco de salinização e alcalinização em três lisímetros irrigados com água de diferentes qualidades em um Fluvissolo eutrófico em Alentejo. Por meio dos resultados obtidos com o uso do modelo HYDRUS-1D, foi

possível verificar a eficiência do modelo computacional, pois as estimativas para o fluxo de água e transporte de solutos permitiram prever valores de condutividade elétrica da água de irrigação que poderiam levar risco de salinização aos solos estudados. Desse modo, verificou-se a eficiência do *software* na previsão do teor individual de solutos e de água. Contudo, pode-se afirmar que ainda é preciso testá-lo em outras condições.

Analogamente, o modelo computacional MIDI foi desenvolvido visando-se à simulação da dinâmica de solutos no solo por meio de soluções numéricas de equações diferenciais que descrevem esse transporte. Assim, o modelo consiste na solução de duas equações diferenciais parciais de segunda ordem, ou seja, a equação do movimento de água no solo que descreve a variação da distribuição de umidade e a equação do transporte de solutos que permite estimar as mudanças na concentração de solutos no solo com o tempo. Miranda et al. (2005) utilizaram o modelo MIDI para avaliar a simulação do deslocamento do íon potássio em colunas de solo não-saturado, e determinaram os parâmetros de transporte do íon potássio em um Latossolo Vermelho-Amarelo, em que a simulação realizada pelo modelo MIDI foi capaz de prever, o perfil de umidade e o de deslocamento do íon potássio, incluindo-se o retardamento de movimentação desse íon em relação à frente de molhamento.

Devido as condições e resultados apresentados acima, pensa-se em propor o uso de modelos estatísticos que possam, de maneira eficiente, descrever o transporte das inumeras soluções presente no solo em condições de saturação. Dentre os modelos estatísticos, e da diversidade de aplicação, o ajuste de modelos de regressão não lineares tem sido utilizado na descrição da dinâmica e disponibilização de nutrientes no sistema solo-planta. Uma grande vantagem desses modelos é a simplicidade e facilidade na interpretação dos parâmetros, fornecendo-se conhecimento sobre as causas em estudo, além de descrever o seu comportamento ao longo do espaço, permitindo-se fazer previsões. Com isso, o comportamento da água e do soluto ao longo do perfil do solo pode ser representado por meio de curvas sigmoidais, que começam em algum ponto fixo e aumentam sua taxa de crescimento ou decrescimento monotonicamente até um ponto de inflexão, a partir de então, o ritmo de crescimento ou decrescimento diminui e tende assintoticamente para algum valor. Na literatura, encontram-se numerosas funções matemáticas, que têm sido propostas para descrever curvas sigmoidais. Entre elas estão, os modelos Gompertz, Logístico, Richards (1959), Morgan, Mecer e Flodin (1975) e o Weibull (1951)

(RATKOWSKY, 1983) por apresentarem interpretações biológicas dos parâmetros.

Carsel e Parrish (1988) apresentaram um método para o desenvolvimento de funções de densidade de probabilidade das relações de umidade capilar do solo e da condutividade hidráulica, fornecendo-se estimativas de variabilidade que podem ser usadas para examinar a incerteza associada com o fluxo de água ou de transporte de soluto em meios de interação de solos insaturados. O método emprega uma equação de regressão múltipla, utilizando o conteúdo de água, a areia e porcentagem de argila no solo saturado. Por outro lado, Pereira et al. (2009), consideraram uma abordagem bayesiana para predizer as quantidades de nitrogênio mineralizados por intermédio do modelo exponencial simples de Stanford e Smith (1972), o modelo exponencial simples de Marion, Kummerow e Miller (1981) e o modelo exponencial simples de Cabrera (1993). Marchi et al. (2006) propuseram um método que simulou a solução da rizosfera, por meio de extrações sucessivas com misturas de ácidos orgânicos sintéticos para acessar a disponibilidade potencial desses elementos a longo prazo.

Rhoades, Raats e Prather (1976); Nadler, Frenkel e Mantell (1984); Rhoades et al. (1989); Mualen e Friedman (1991); Heimovaara et al. (1995); Vogeler et al. (1996) e outros propuseram modelos que relacionam condutividade elétrica da solução do solo com valores de teor de água e condutividade elétrica do solo. Paixão et al. (2009) estimaram a velocidade de infiltração de água no solo empiricamente, por meio de modelos propostos por Kostiokov, Horton e Kostiakov-Lewis. Santos, Martinez e Zonta (2010), ajustaram os modelos de Vogeler et al. (1996) e o de Rhoades, Raats e Prather (1976) para estimar a concentração de fósforo e nitrato a partir de dados de teor de água e condutividade elétrica de Neossolo Quartzarênico (RQ) e Latossolo Vermelho (LV) com uso da reflectometria no domínio do tempo (TDR).

Souza et al. (2010) ajustaram um modelo não linear baseado nos mecanismos cinéticos de primeira ordem a dados de extrações sucessivas de zinco pelas misturas de ácidos orgânicos, e avaliaram as propriedades estatísticas dos estimadores, fazendo um esboço da não linearidade do modelo, e afirmaram que a metodologia da aproximação linear, a técnica *bootstrap* e as medidas de curvatura validaram a precisão dos resultados inferenciais obtidos na predição da disponibilidade de zinco. Carducci et al. (2011) caracterizaram e analisaram curva de retenção de água em Latossolos oxídicos da região do Cerrado, pertencentes a diferentes classes texturais utilizando-se a equação duplo Van

Genuchten, sendo que as curvas de retenção de água dos Latossolos em estudo apresentaram comportamento bimodal no intervalo de potencial matricial estudado e o incremento do conteúdo de argila dos Latossolos influenciou na retenção de água, aumentando a capilaridade e adsorção de água.

Além disso, o desenvolvimento de modelos estatísticos, geralmente, é acompanhado de suspeitas envolvendo dinâmicas físicas/biológicas sobre o fenômeno em estudo. Tais suspeitas são baseadas em relações entre parâmetros que têm significado prático na descrição do fenômeno que se observa. A estatística, nesse cenário, se presta a avaliar, selecionar e fornecer modelos e ferramentas para melhor compreensão desses fenômenos. Modelos capazes de considerar tais características práticas são construídos por adoção de regras mecanísticas e, frequentemente, são não lineares nos parâmetros (WEISBERG, 2005).

2.4 Modelos de regressão não lineares

Em análise de regressão, algumas vezes as características intrínsecas do problema ou outras considerações indicam que o modelo apropriado para a situação é um modelo não linear. Um modelo de regressão é dito não linear, se ele é não linear como função dos seus parâmetros. Neste estudo, busca-se o ajuste de modelos que não são possíveis de serem linearizados por meio do uso de transformações de variáveis. Assim, de acordo com Draper e Smith (1981), esses modelos são denominados de "intrinsicamente não lineares"e quando informações teóricas com relação ao modelo levam a um modelo intrinsicamente não linear, deve-se preferir ajustar tal modelo sempre que possível, do que ajustar um modelo linear, com menos precisão.

Gallant (1987) observou que a situação mais comum em uma análise estatística são experimentos que conduzem a variáveis respostas univariadas, denotadas por Y. Além disso, a variável resposta pode estar relacionada à alguma variável explicativa, denotada por X. Dessa forma, para uma amostra aleatória de tamanho N, o modelo de regressão não linear é expresso por

$$y_n = f\left(x_n, \boldsymbol{\theta}\right) + \varepsilon_n, \quad n = 1, ..., N, \tag{5}$$

em que $\boldsymbol{\theta} = (\theta_1, ..., \theta_P)$ é um vetor P-dimensional de parâmetros desconhecidos e ε_n é o erro aleatório, nos quais são independentes e identicamente distribuídos (i.i.d.) com média zero e variância σ^2.

Logo, o valor esperado da n-ésima observação denotado por y_n $(n = 1, ..., N)$ pode ser expressa por uma relação de condição a valores de x_n e $\boldsymbol{\theta}$ na forma

$$E\left(y_n | x_n, \boldsymbol{\theta}\right) = f\left(x_n, \boldsymbol{\theta}\right),$$

na qual $f(.)$ é chamada de função esperança de y_n ou função modelo.

Por outro lado, ajuste dos parâmetros de modelos não lineares pode ser obtido pela minimização da soma dos quadrados dos resíduos,

$$S\left(\boldsymbol{\theta}\right) = \sum_{n=1}^{N} \left[y_n - f\left(x_n, \boldsymbol{\theta}\right)\right]^2. \tag{6}$$

Quando o modelo (5) é linear, o estimador de mínimos quadrados $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ tem uma fórmula explícita, entretanto no caso não linear, isso geralmente não ocorre e para obter as estimativas desses parâmetros deve-se recorrer a procedimentos iterativos. Para ilustrar a utilização de métodos iterativos, considere o seguinte modelo

$$y_n = \frac{\theta_1 x_n}{x_n + \theta_2} + \varepsilon_n,$$

em que θ_1 e θ_2 pertecem aos reais.

Nesse caso, a soma dos quadrados dos resíduos é definido

$$S\left(\boldsymbol{\theta}\right) = \sum_{n=1}^{N} \left(y_n - \frac{\theta_1 x_n}{x_n + \theta_2}\right)^2,$$

então, o sistema de "equações normais"é representado por

$$\frac{\partial S\left(\boldsymbol{\theta}\right)}{\partial \boldsymbol{\theta}} = \mathbf{0} \Leftrightarrow \begin{cases} \theta_1 \sum\limits_{n=1}^{N} \frac{x_n^2}{(x_n+\theta_2)^2} - \sum\limits_{n=1}^{N} \frac{x_n y_n}{(x_n+\theta_2)} = 0 \\ \theta_1 \frac{x_n^2}{(x_n+\theta_2)^3} - \sum\limits_{n=1}^{N} \frac{x_n y_n}{(x_n+\theta_2)^2} = 0 \end{cases}$$

Como pode-se observar, esse sistema é não linear em $\boldsymbol{\theta}$, e $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ não é obtido analiticamente. Portanto, a solução desse sistema envolve um algoritmo iterativo, no qual $S\left(\boldsymbol{\theta}\right)$ pode ser minimizado por meio de algum procedimento iterativo de otimização.

2.4.1 Estimação dos parâmetros em modelos não lineares

Na otimização, a função a ser minimizada (ou maximizada), é denominada função objeto, assim no caso de mínimos quadrados por exemplo, a função objeto é $S\left(\boldsymbol{\theta}\right) = \sum\limits_{n=1}^{N} \varepsilon_n^2\left(\boldsymbol{\theta}\right)$, e no caso de máxima verossimilhança a função objeto $L\left(\boldsymbol{\theta}, \sigma^2\right) = \prod\limits_{n=1}^{N} f\left(y_n, \boldsymbol{\theta}, \sigma^2\right)$. Os métodos mais utilizados na estimação dos parâmetros de modelos não lineares são os de mínimos quadrados e o da máxima verossimilhança.

2.4.1.1 Método dos mínimos quadrados

O método dos mínimos quadrados consiste em determinar ponto mínimo de (6). Em um problema de mínimos quadrados, o vetor gradiente tem a seguinte estrutura

$$\begin{aligned} g(\boldsymbol{\theta}) = \frac{\partial S(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta} &= \left(\frac{\partial S(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1}, \ldots, \frac{\partial S(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_P} \right) \\ &= \left(2 \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_n \frac{\partial \varepsilon_n(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1}, \ldots, 2 \sum_{n=1}^{N} \varepsilon_n \frac{\partial \varepsilon_n(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_P} \right) \\ &= 2J(\boldsymbol{\theta})^\top E(\boldsymbol{\theta}), \end{aligned}$$

em que

$$E(\boldsymbol{\theta}) = \begin{bmatrix} \varepsilon_1(\boldsymbol{\theta}) \\ \vdots \\ \varepsilon_N(\boldsymbol{\theta}) \end{bmatrix} \text{ e } J(\boldsymbol{\theta})^\top = \frac{E(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \varepsilon_1(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1} & \cdots & \frac{\partial \varepsilon_1(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_P} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \varepsilon_N(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1} & \cdots & \frac{\partial \varepsilon_N(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_P} \end{bmatrix}.$$

Além disso, a matriz Hessiana é expressa por

$$H(\boldsymbol{\theta}) = \frac{\partial^2 S(\boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta} \partial \boldsymbol{\theta}^\top} = 2 \left[J(\boldsymbol{\theta})^\top J(\boldsymbol{\theta}) + \sum_{n=1}^{N} \varepsilon_n(\boldsymbol{\theta}) H_n(\boldsymbol{\theta}) \right],$$

em que $H_n(\boldsymbol{\theta})$ é a matriz Hessiana dos $\varepsilon_n(\boldsymbol{\theta})$, isto é,

$$H_n(\boldsymbol{\theta}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1 \partial \theta_P} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 \varepsilon_n(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_P \partial \theta_1} & \cdots & \frac{\partial \varepsilon_n(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_P^2} \end{bmatrix}.$$

Então, no caso do ajustes dos modelos de regressão por mínimos quadrados, $\varepsilon_n(\boldsymbol{\theta}) = y_n - f(x_n, \boldsymbol{\theta})$, para $n = 1, \ldots, N$ e o vetor gradiente $g(\boldsymbol{\theta})$ é

$$g(\boldsymbol{\theta}) = \frac{\partial S(\boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta}} = -2F(\boldsymbol{\theta})^\top E(\boldsymbol{\theta}),$$

em que $F(\boldsymbol{\theta})$ é a matriz Jacobiana de $f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\theta})$, isto é,

$$F(\boldsymbol{\theta}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f(x_1, \boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1} & \cdots & \frac{\partial f(x_1, \boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_P} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f(x_N, \boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_1} & \cdots & \frac{\partial f(x_N, \boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_P} \end{bmatrix}.$$

Então, a matriz Hessiana pode ser escrita da seguinte forma

$$H(\boldsymbol{\theta}) = \frac{\partial^2 S(\boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta} \partial \boldsymbol{\theta}^\top} = 2 \left[F(\boldsymbol{\theta})^\top F(\boldsymbol{\theta}) + B(\boldsymbol{\theta}) \right],$$

em que

$$B(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{n=1}^{N} \varepsilon_n(\boldsymbol{\theta}) H_n(\boldsymbol{\theta}).$$

Pode-se notar por meio das Equações que se os $\varepsilon_n(\boldsymbol{\theta})'s$ forem nulos ou lineares então, $B(\boldsymbol{\theta})$ é uma matriz nula e portanto a matriz Hessiana $H(\boldsymbol{\theta})$ é definida por $H(\boldsymbol{\theta}) = 2F(\boldsymbol{\theta})^\top F(\boldsymbol{\theta})$. Os métodos para mínimos quadrados baseiam-se na suposição de que $B(\boldsymbol{\theta}) \cong 0$, isto é, de que a matriz Hessiana $H(\boldsymbol{\theta})$ pode ser aproximanda por $2F(\boldsymbol{\theta})^\top F(\boldsymbol{\theta})$. Um dos métodos que utilizam essa aproximação, é o método de Gauss Newton.

2.4.1.2 Método de máxima verossimilhança

Este método foi introduzido por Fisher em 1922 e seu objetivo é buscar valores dos parâmetros que maximizem a função de verossimilhança. É um método em que, seus estimadores possuem propriedades assintóticas"ótimas", contudo, para sua utilização, é necessário conhecer a distribuição de ε_n no modelo.

Considerando-se que os ε_n sejam (i.i.d.) com distribuição $N(0, \sigma^2)$, então a função de verossimilhança $L(\boldsymbol{\theta})$ é definida por

$$L(\boldsymbol{\theta}) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{N/2}} \exp\left\{-\frac{1}{2\sigma^2}\sum_{n=1}^{N}\left[y_n - f(x_n, \boldsymbol{\theta})\right]^2\right\}.$$

Logo, o estimador de máxima verossimilhança $\hat{\boldsymbol{\theta}}_{EMV}$ de $\boldsymbol{\theta}$ é por definição, o valor de $\boldsymbol{\theta}$ que maximiza a função de verossimilhança $L(\boldsymbol{\theta})$. Sob a suposição de normalidade dos erros, têm-se que os estimadores de máxima verossimilhança são idênticos aos dos mínimos quadrados, pois maximizar a função de verossimilhança corresponde a minimizar a soma de quadrados dos resíduos em (6).

2.4.2 Procedimentos de otimização não linear

Em termos práticos, o processo de estimação de um parâmetro em um modelo não linear é obtido de forma semelhante aos estimadores dos modelos lineares, por meio da minimização quadrados dos erros. Contudo, muitas vezes, a obtenção das estimativas dos parâmetros no modelo não linear pode ser problemática (SOUZA, 1998; RITZ, C.; STREIBIG, 2008), pois como em modelos multiparamétricos, as soluções das equações normais podem ser extremamente difíceis, não apresentando solução explícita, sendo necessário o uso de algum método iterativo de resolução para equações não lineares (BATES; WATTS, 1988; RATKOWSKY, 1983).

Em regressão não linear, o problema de estimação depende essencialmente da utilização de métodos de otimização não linear. Os algoritmos clássicos para minimização de funções não lineares para várias variáveis foram introduzidos por Newton, Cauchy e Gauss. Os algoritmos de Newton e Cauchy podem ser usados para minimizar funções gerais, enquanto que o Gauss é aplicável somente a problemas de mínimos quadrados. Existe atualmente uma vasta literatura sobre os mais variados métodos para os mais variados tipos de problemas. Dentre os métodos iterativos propostos, os mais utilizados são o método de Gauss-Newton ou método da linearização, o método *Steepest-Descent* ou método do Gradiente e o método de Marquardt (BATES; WATTS, 1988).

Além disso, no contexto de otimização não linear, uma questão importante também é a localização de pontos ótimos globais ou absolutos, porém nenhum algoritmo existente pode garantir convergência para um ótimo global. Entretanto, uma maneira de tentar não obter possíveis soluções locais é por meio da escolha de valores iniciais apropriados, já que o ponto para o qual um procedimento converge depende também da escolha do valor inicial. Porém, na prática não se deve contentar, pelo menos de imediato, com o valor obtido por meio do processo, mas sim realizar vários testes partindo-se de vários valores iniciais diferentes, e comparar os resultados. Esse procedimento ajuda a previnir possíveis máximos locais do problema, ou mesmo convergência para estimativas erradas dos parametros.

Um algoritmo iterativo é um procedimento que partindo do ponto inicial especificado $\boldsymbol{\theta}^{(0)} = (\theta_1^{(0)}, ..., \theta_P^{(0)})$, gera uma sequência de pontos $\boldsymbol{\theta}^{(1)}, \boldsymbol{\theta}^{(2)}, ...$, em que cada elemento representa uma estimativa do ponto ótimo $\boldsymbol{\theta}^*$ da função objetivo (soma de quadrados dos resíduos), e o que se espera de um bom algoritmo, é que ao ser aplicado ao problema de interesse convirja para $\boldsymbol{\theta}^*$. Um aspecto importante de um algoritmo é a sua taxa de convergência, segundo Gill, Murray e Wright (1981), mesmo que seja possível provar teoricamente que uma sequência converge para um ponto ótimo, esse método será eficiente somente se a convergência ocorrer com certa eficiência, isto é, se a taxa de convergência for relativamente alta.

Outro fato relevante é a realização de critério de parada das iterações. Assim, um critério utilizado é admitir convergência na k-ésima iteração se $|\theta_i^{(k-1)} - \theta_i^{(k)}| < \delta_i$, para $i = 1, ..., P$, em que P é o número de parâmetros e δ_i é o menor erro possível para o i-ésimo parâmetro. Outro critério de parada, bastante utilizado nas sub-rotinas existentes,

interrompe o processo quando um certo número fixado de iterações é alcançado.

Para obter a estimativa dos parâmetros dos problemas de programação não linear existe uma grande variedade de algoritmos na literatura, e qual é o mais viável, vai depender da aplicação específica. Em programação não linear não existe um procedimento que seja superior a todos os outros para todos os problemas, o que existe são certas classes de algoritmos que são de maneira geral mais eficientes para deterinados tipos de problemas. Os problemas costumam ser classificados , por exemplo, quanto a diferenciabilidade de $S(\boldsymbol{\theta})$, quanto a estrutura de $S(\boldsymbol{\theta})$ e quanto a presença de vínculos e restrições.

Contudo, Souza (1998) destacou que o sucesso na convergência de um algoritmo para um método iterativo no processo de estimação de um modelo não linear está diretamente associado ao uso de uma função resposta apropriada e de valores iniciais adequados ao procedimento numérico.

2.4.2.1 O método de Gauss Newton

O algoritmo de Gauss Newton é um dos métodos mais conhecidos para resolver problemas de mínimos quadrados em modelos não lineares. A ideia básica do método é considerar aproximações lineares para os $\varepsilon_n(\boldsymbol{\theta})'s$ em cada iteração (em um problema de ajuste de modelos aos dados, isso é equivalente a linearizar em cada iteração a função de regressão $f(x_n, \boldsymbol{\theta})$).

Assim, o problema de minimizar a seguinte função das somas de quadrados dos resíduos

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{n=1}^{N} [y_n - f(x_n, \boldsymbol{\theta})]^2,$$

passa a ser o de minimizar na $(k+1)$-ésima iteração, a função $S^{(k)}(\boldsymbol{\theta})$, em que

$$S^{(k)}(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{n=1}^{N} \left[y_n - f^{(k)}(x_n, \boldsymbol{\theta})\right]^2$$

e $f^{(k)}(x_n, \boldsymbol{\theta})$ é a aproximação de Taylor de 1ª ordem de $f(x_n, \boldsymbol{\theta})$ em torno do ponto $\boldsymbol{\theta}^{(k)}$, isto é,

$$f^{(k)}(x_n, \boldsymbol{\theta}) \cong f\left(x_n, \boldsymbol{\theta}^{(k)}\right) + \sum_{n=1}^{N} \left.\frac{\partial f(x_n, \boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_n}\right|_{\boldsymbol{\theta}=\boldsymbol{\theta}^{(k)}} \times \Delta\theta_n^{(k)},$$

em que $\Delta\theta_n^{(k)} = \theta_n - \theta_n^{(k)}$

Então, considerando-se uma forma matricial, tem-se que

$$S^{(k)}(\boldsymbol{\theta}) = \left\| \boldsymbol{Y} - f\left(\boldsymbol{X}, \boldsymbol{\theta}^{(k)}\right) - F\left(\boldsymbol{\theta}^{(k)}\right) \times \Delta\boldsymbol{\theta}^{(k)} \right\|_2^2,$$

em que $F\left(\boldsymbol{\theta}^{(k)}\right)$ é a matriz Jacobiana de $f(\boldsymbol{X},\boldsymbol{\theta})$ no ponto $\boldsymbol{\theta}^{(k)}$ e $\Delta\boldsymbol{\theta}^{(k)} = \boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^{(k)}$.

Dessa forma, considerando-se que $\boldsymbol{Y} - f(\boldsymbol{X},\boldsymbol{\theta}^{(k)}) = E^{(k)}$ tem-se

$$S^{(k)}(\boldsymbol{\theta}) = \left\| E^{(k)} - F\left(\boldsymbol{\theta}^{(k)}\right) \times \Delta\boldsymbol{\theta}^{(k)} \right\|_2^2,$$

em que $E^{(k)}$ "faz o papel" da variável dependente $\boldsymbol{Y}$ e $F(\boldsymbol{\theta}^{(k)})$ a matriz $\boldsymbol{X}$ dos modelos lineares.

Portanto, se $F(\boldsymbol{\theta}^{(k)})$ for uma matriz posto completo, o "valor" $\Delta\boldsymbol{\theta}$ que minimiza $S^{(k)}(\boldsymbol{\theta})$ é definida por

$$\Delta\boldsymbol{\theta}^{(k)} = \left(\mathbf{F}^{(\mathbf{k})\top}\mathbf{F}^{(\mathbf{k})}\right)^{-1}\mathbf{F}^{(\mathbf{k})\top}\mathbf{E}^{(\mathbf{k})},$$

em que $\mathbf{F}^{(\mathbf{k})} = \mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}^{(\mathbf{k})})$ é o valor de $\boldsymbol{\theta}$ obtido na $(k+1)$-ésima iteração será

$$\boldsymbol{\theta}^{(k+1)} = \boldsymbol{\theta}^{(k)} + \Delta\boldsymbol{\theta}^{(k)}.$$

Contudo, o algortimo de Gauss Newton será mais eficiente quanto melhor for a aproximação $\mathbf{H}(\boldsymbol{\theta}) \cong \mathbf{2F}(\theta)^{\top}\mathbf{F}(\theta)$. Essa suposição é razoável quando os resíduos $\varepsilon_n(\boldsymbol{\theta})$ forem suficientemente pequenos, ou então quando o grau de linearidade do modelo é pequeno, isto é, quando o modelo é próximo do linear, já que nesses casos $B(\boldsymbol{\theta}) = \mathbf{0}$.

Quando o modelo é linear, o algoritmo de Gauss Newton converge para o ponto de mínimo $\boldsymbol{\theta}^*$ numa única iteração partindo-se de qualquer ponto inicial $\boldsymbol{\theta}^{(0)}$. Entretanto, a medida que o grau de não linearidade de um modelo aumenta, o algoritmo Gauss Newton pode não convergir, e consequentemente, a função objeto (soma de quadrados dos resíduos) pode ter mais de um ponto de mínimo e a probabilidade de convergência para o mínimo global vai diminuindo.

Por outro lado, a taxa de convergência do algoritmo de Gauss Newton (sem nenhuma modificação) pode ser avaliada por meio da seguinte desigualdade, apresentada por Mc Keown (1980)

$$\frac{\left\|\boldsymbol{\theta}^{(k+1)} - \boldsymbol{\theta}^{(*)}\right\|}{\left\|\boldsymbol{\theta}^{(k)} - \boldsymbol{\theta}^{(*)}\right\|} < \left\|\left(\mathbf{F}^{*\top}\mathbf{F}^{*}\right)^{-1}\mathbf{B}^{*}\right\| < \frac{|\lambda|_{\max}(\mathbf{B}^{*})}{\lambda_{\min}(\mathbf{F}^{*\top}\mathbf{F}^{*})} \cong \rho,$$

em que $\mathbf{F}^* = \mathbf{F}(\theta^*)$, $\mathbf{B}^* = (\boldsymbol{\theta}^*)$, $|\lambda|_{\max}(\mathbf{B}^*)$ é o maior autovalor de $\mathbf{B}^*$ e $\lambda_{\min}\left(\mathbf{F}^{*\top}\mathbf{F}^{*}\right)$ é o menor autovalor de $\mathbf{F}^{*\top}\mathbf{F}^{*}$ e ρ é um valor pré-fixado.

Assim, qualquer procedimento iterativo requer para sua execução, a especificação de um valor inicial. No contexto de otimização, é sempre importante tentar obter

valores iniciais adequados para o problema. No caso de existirem pontos críticos, tais como mínimos locais ou pontos de celas, um valor inicial não apropriado pode levar o processo a convergir para um desses pontos e não para a solução global de interesse. Em algumas situações, utiliza-se experiências anteriores ou análises semelhantes que podem ser usadas como o valor inicial. Em outros casos, precisa-se utilizar algumas técnicas para auxiliar na obtenção desses valores (BATES; WATTS, 1988).

Desse modo, alguns procedimentos utilizados nas aplicações de modelos não lineares para resolver o problema de encontrar valores iniciais são:

i) O método de Hartley e Booker (1965), que consiste em dividir o conjunto de N observações em r grupos e resolver o sistema não linear obtido nessa subdivisão.

ii) Considerar uma rede de pontos no espaço paramétrico, tomando-se para valor inicial, por exemplo, o ponto da rede cujo valor da função objeto é mínimo.

iii) Uma outra possibilidade é o procedimento desenvolvido por Ratkowsky (1983). Esse procedimento é recomendado quando a suposição de erro multiplicativo for razoável para o modelo e se baseia no critério de mínimos quadrados ponderados.

Entretanto, um procedimento mais direto de se encontrar um valor inicial, para com isso obter as estimativas dos parâmetros do modelo, é estudar o comportamento da função modelo. Considerando, por exemplo, o modelo logístico, pode-se esboçar y_n *versus* x_n e tomar o valor da assíntota desse gráfico, já que a medida que $x_n \to \infty$, tem-se $y_n \to \theta_1$, assim, um bom valor inicial para o parâmetro θ_1 é o y_{max}, que possivelmente deve estar próximo da assíntota.

2.4.2.2 O método de Quasi-Newton

Na literatura encontram-se diversos métodos de otimização sem restrições e que utilizam derivadas de primeira ordem, tais como o método do Steepest Descent, o método de Newton e os métodos de Quasi-Newton, que são também conhecidos como métodos do gradiente. Além disso, existem outros procedimentos que necessitam das expressões da primeira e da segunda derivada da função a ser maximizada para serem utilizadas. Entretanto, a classe de métodos de maximização, denominados de Quasi-Newton, não requerem a utilização das segundas derivadas, apenas da função a ser maximizada.

O método de Quasi-Newton são semelhantes ao método de Newton, exceto pelo fato de que $[\mathbf{H}(\boldsymbol{\theta})]^{-1}$, (a inversa da matriz Hessina de $S(\boldsymbol{\theta})$ em $\boldsymbol{\theta}^{(k)}$), é aproximada por uma matriz simétrica definida positiva $\mathbf{H}^{(\mathbf{k})}$, que é corrigida a cada iteração. Essas matrizes $\mathbf{H}^{(\mathbf{k})}$ são construídas com base somente nos valores de $S(\boldsymbol{\theta})$, de tal modo que a sequência $(\mathbf{H}^{(\mathbf{k})})$ converge para $\bar{H}^{*-1} = \bar{H}^{*-1}(\boldsymbol{\theta}^*)$. Por não necessitar de segundas derivadas, e os métodos Quase-Newton podem ser até mais eficientes do que métodos de Newton em alguns casos (FLETCHER, 1987).

Portanto, o algoritmo de Quasi-Newton tem a seguinte estrutura

$$\boldsymbol{\theta}^{(k+1)} = \boldsymbol{\theta}^{(k)} - \alpha^{(k)}\mathbf{H}^{(\mathbf{k})}\boldsymbol{g}^{(\mathbf{k})},$$

em que $\boldsymbol{g}^{(k)}$ é o vetor gradiente em $\boldsymbol{\theta}^{(k)}$, $\mathbf{H}^{(\mathbf{k})}$ é uma matriz definida positiva que aproxima $(\mathbf{H}(\boldsymbol{\theta}))^{-1}$, $\boldsymbol{\alpha}^{(k)}$ é o tamanho do passo obtido.

Dessa forma, nos métodos de Quasi-Newton, o que se faz, geralmente, é utilizar fórmulas que permitam calcular $\mathbf{H}^{(\mathbf{k+1})}$ a partir de $\mathbf{H}^{(\mathbf{k})}$, e uma das maneiras de fazer isso é impor a condição de Quasi-Newton descrita por Davidon (1959), isto é, fazer com que $\mathbf{H}^{(\mathbf{k+1})}$ satisfaça a equação

$$\mathbf{H}^{(\mathbf{k+1})}\left(\boldsymbol{g}^{(\mathbf{k+1})} - \boldsymbol{g}^{(\mathbf{k})}\right) = \boldsymbol{\theta}^{(\mathbf{k+1})} - \boldsymbol{\theta}^{(\mathbf{k})}.$$

Assim, se $\mathbf{H}^{(\mathbf{k+1})} = \mathbf{H}^{(\mathbf{k})} + \mathbf{E}^{(\mathbf{k})}$, então existem várias mareiras possíveis de escolher $\mathbf{E}^{(\mathbf{k})}$, de tal modo que esta condição seja satisfeita.

2.4.3 Propriedades dos estimadores

Quando a função de regressão é linear nos parâmetros, os estimadores de mínimos quadrados desses parâmetros são não viesados, normalmente distribuídos e têm variância mínima, enquanto que no caso não linear, sob certas condições de regularidades (Anexo A), estas propriedades serão válidas apenas assintóticamente, isto é

$$\hat{\boldsymbol{\theta}} \dot{\sim} N\left[\boldsymbol{\theta}, Var\left(\hat{\boldsymbol{\theta}}\right)\right],$$

em que $Var\left(\hat{\boldsymbol{\theta}}\right) = \left[F(\boldsymbol{\theta})^\top F(\boldsymbol{\theta})\right]^{-1}\sigma^2$ e $\left[F(\boldsymbol{\theta})^\top F(\boldsymbol{\theta})\right]^{-1}\sigma^2$ é a inversa da matriz de informação de Fisher. Nas aplicações $F(\boldsymbol{\theta})$ é aproximada por

$$F(\boldsymbol{\theta}) = \left.\frac{\partial f(\boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta}}\right|_{\boldsymbol{\theta}=\hat{\boldsymbol{\theta}}},$$

em que $\boldsymbol{\theta} = \hat{\boldsymbol{\theta}}$ é a estimativa de mínimos quadrados obtida no processo iterativo e σ^2 é aproximado por

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{S\left(\hat{\boldsymbol{\theta}}\right)}{N-P},$$

em que $S(\boldsymbol{\theta})$ é a soma de quadrados dos resíduos em $\hat{\boldsymbol{\theta}}$, e portanto uma estimativa para a matriz de covariância assintótica é

$$\widehat{Var}\left(\hat{\boldsymbol{\theta}}\right) = \left[F\left(\boldsymbol{\theta}\right)^{\top} F\left(\boldsymbol{\theta}\right)\right]^{-1} \hat{\sigma}^2.$$

Assim, de acordo com Seber e Wild (1989), pelo teorema do limite central e satisfazendo algumas condições de regularidade, $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ apresentará, aproximadamente distribuição normal,

$$\hat{\boldsymbol{\theta}} \dot{\sim} \mathrm{N}\left(\boldsymbol{\theta}, \left[F\left(\boldsymbol{\theta}\right)^{\top} W^{-1} F\left(\boldsymbol{\theta}\right)\right]^{-1} \sigma^2\right).$$

em que W são conecidos pesos positivos.

Uma vez obtida a estimativa dos parâmetros, é possível estabelecer o erro padrão assintótico (*epa*) para a resposta esperada. Assim, o *epa* é definido por

$$epa\left[f\left(x_n, \hat{\boldsymbol{\theta}}\right)\right] = \sqrt{F\left(\boldsymbol{\theta}\right)\left[F\left(\boldsymbol{\theta}\right)^{\top} F\left(\boldsymbol{\theta}\right)\right]^{-1} F\left(\boldsymbol{\theta}\right)^{\top} \sigma^2}.$$

Então, o intervalo de confiança $100(1-\alpha)$ para a função esperada é definido por

$$f\left(x_n, \hat{\boldsymbol{\theta}}\right) \pm t_{\alpha/2, N-P}\; epa[f(x_n, \hat{\boldsymbol{\theta}})],$$

em que $t_{\alpha/2,N-P}$ é o quantil superior para a distribuição t de Student com $(N-P)$ de graus de liberdade, sendo N o número de observações e P o número de parâmetros estimados. Dessa forma, todos os procedimentos inferênciais para modelos não lineares fazem uso de propriedades assintóticas.

Ratkowsky (1983) observou que o tamanho da amostra necessário para que os resultados assintóticos tenham validade, depende fundamentalmente do modelo em estudo. Quando os estimadores de mínimos quadrados apresentarem um pequeno viés, com distribuição próxima da normal e variâncias próximas daquelas dadas pela matriz de variâncias e covariâncias assintótica, pode-se afirmar que, os estimadores de mínimos quadrados não lineares exibem um comportamento próximo ao dos estimadores de mínimos quadrados lineares. Assim, quanto mais próximo do linear for o comportamento de um modelo, mais precisos serão os resultados assintóticos e, consequentemente, mais confiáveis serão suas estimativas.

2.5 Medidas de não linearidade

As expressões usadas para avaliar a adequabilidade da aproximação linear e seus efeitos nas inferências são conhecidas na literatura como medidas de não linearidade. Uma das primeiras tentativas relevantes no sentido de quantificar o comportamento não linear de um modelo de regressão não linear foi apresentada por Beale (1960). Box (1971) propôs uma fórmula para estimar os viéses dos estimadores de mínimos quadrados de um modelo de regressão univariado, enquanto que Bates e Watts (1980) desenvolveram medidas de não linearidade baseada no conceito geométrico de curvatura. A seguir, essas medidas serão apresentadas.

Bates e Watts (1980), utilizando alguns conceitos de geometria diferencial, desenvolveram duas medidas de curvatura associada aos dados, para os modelos não lineares. Essas medidas indicam, respectivamente, o grau de não linearidade intrínseca de um modelo e o grau de não linearidade paramétrica ou devida à parametrização utilizada. Assim, para se ter uma ideia dos conceitos de não linearidade intrínseca e de não linearidade paramétrica, será usado, como exemplo, um modelo não linear para o caso de $N = 2$ e $P = 1$, apresentado por Ratkowsky (1983), sendo o modelo expresso por

$$y_n = f\left(x_n, \boldsymbol{\theta}\right) + e_n \quad \text{com} \quad f\left(x_n, \boldsymbol{\theta}\right) = x_n^{\theta}.$$

Neste caso, o local da solução é uma curva gerada pelos pontos na forma

$$\mathbf{f}\left(\boldsymbol{\theta}\right) = \begin{bmatrix} f\left(x_1, \theta\right) \\ f\left(x_2, \theta\right) \end{bmatrix}.$$

Além disso, o ponto no local da solução correspondentes a $\Delta\theta = \textit{constante}$ não são igualmente espaçados.

Para exemplificar o modelo acima têm-se que

$$\mathbf{Y} = \mathbf{f}\left(\boldsymbol{\theta}\right) + \boldsymbol{\varepsilon},$$

em que

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} 2,5 \\ 10 \end{bmatrix}, \qquad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 2 \\ 3 \end{bmatrix}$$

e

$$\mathbf{f}\left(\boldsymbol{\theta}\right) = \begin{bmatrix} f\left(x_1, \theta\right) \\ f\left(x_2, \theta\right) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1^{\theta} \\ x_2^{\theta} \end{bmatrix}.$$

O local da solução nesse caso consiste de dois pontos da forma

$$\mathbf{f}(\boldsymbol{\theta}) = \begin{bmatrix} 2^{\theta} \\ 3^{\theta} \end{bmatrix},$$

em que $\theta \in \mathbb{R}$.

Observe que para o caso do modelo não linear a superfície esperada é curvilínea e variações iguais em θ não produzem variações iguais em $f(\boldsymbol{\theta})$ (Figura 1). Em ambos os casos, o estimador $\hat{\theta}$ é aquele ponto do "local da solução" mais próximo de $\mathbf{Y}$. Isso pode ser obtido geometricamente descendo uma perpendicular a "ponta do vetor" $\mathbf{Y}$ para a superfície esperada no caso linear ou traçando-se esta perpendicular a linha tangente ao "local da solução" para os vários pontos ao longo do mesmo e verificando-se qual ponto fornece a distância mínima.

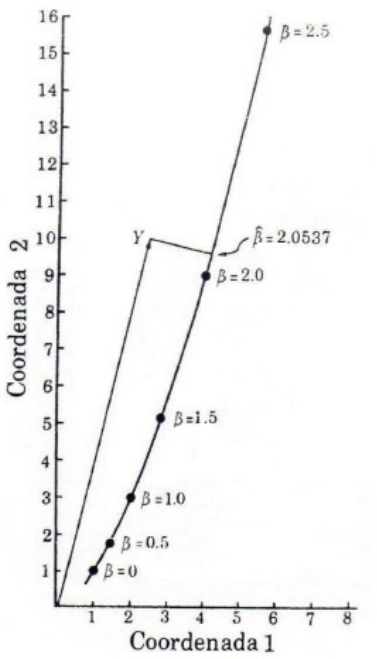

Figura 1 - Espaço do parâmetro, espaço resposta e local da solução para um modelo não linear com $N = 2$ e $P = 1$ (Adaptado de Ratkowsky, 1983).

Como pode ser observado pela Figura 1, os pontos do local da solução em torno de $\hat{\theta}$ e o tipo de espaçamento existente entre os pontos de local correspondente a $\Delta\boldsymbol{\theta} = constante$, diferem entre os modelos lineares e não lineares, e portanto podem ser usados como medidas de não linearidade de um modelo. Assim, quanto mais o local da solução se afasta da reta tangente em $\hat{\theta}$, maior será a não linearidade intrínseca (NI) do

modelo e quanto mais desiguais forem os espaçamentos entre os pontos maior será a não linearidade causada pela parametrização (PE) do modelo (BATES; WATTS, 1980). Os termos PE e NI são bastante apropriados já que, no primeiro caso o grau da não linearidade depende da maneira como os parâmetros aparecem no modelo podendo assim, ser reduzido por meio de reparametrizações, enquanto que no segundo caso, a não linearidade não é alterada por meio de reparametrização.

Por outro lado, sabe-se que variações iguais em $\boldsymbol{\theta}$ não produzem variações iguais em $\mathbf{f}(\boldsymbol{\theta})$ (Figura 1). Entretanto, uma reparametrização do modelo pode melhorar consideravelmente este efeito. Para isso, tem-se a situação na qual o modelo reparametrizado é

$$f\left(x_n, \theta\right) = x_n^{\ln \phi} + \varepsilon_n, \tag{7}$$

em que $\phi = \ln \theta$.

A reparametrização não mudará o "formato" da superfície esperada como pode ser observado na (Figura 2). Entretanto, o espaçamento entre os pontos correspondentes a $\Delta\theta = 1$, agora são praticamente iguais indicando-se que o grau de não linearidade causada pela reparametrização foi bastante reduzido e portanto, espera-se que o modelo (7) exiba um comportamento mais próximo do linear nas suas propriedades estatísticas do que o modelo não reparametrizado.

Dessa forma, baseando-se nesses princípios, Bates e Watts (1980) definiram medidas quantitativas de não linearidade. Essas medidas são definidas a partir da especificação do modelo e do conjunto de dados, sendo considerada uma ferramenta para avaliação da não linearidade.

2.5.1 Medidas de curvatura de Bates e Watts

Seja k_h^N a curvatura do local de solução correspondente a uma particular direção $\mathbf{h}$ do espaço paramétrico. Quando $N = 3$ e $P = 2$, a interpretação de k_h^N é a do inverso do raio do circulo que melhor aproxima o local de solução na direção do vetor "velocidade instantânea"no ponto $\hat{\boldsymbol{\theta}}$, isto é, na direção de

$$\dot{\eta}_h = \frac{d}{dt}\eta\left(\hat{\boldsymbol{\theta}} + th\right)\Big|_{t=0},$$

em que $\eta(\boldsymbol{\theta})$ representa o local de solução.

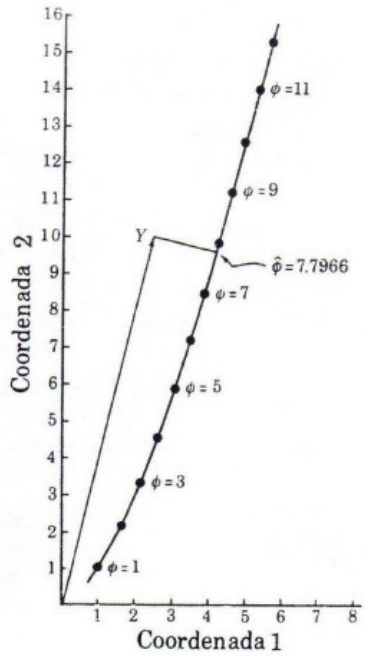

Figura 2 - Espaço do parâmetro, espaço resposta e local da solução para o modelo reparametrizado do exemplo 2 (Adaptado de Ratkowsky, 1983)

Bates e Watts (1980) denominaram k_h^N de curvatura intrínseca, já que esta é inerente ao local de solução e não depende da particular parametrização do modelo. Além disso eles definiram uma medida de não linearidade intrínsica como sendo a curvatura normal máxima do local de solução em $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ de $k^N = \max_h \left\{k_h^N\right\}$. Se essa medida for suficientemente baixa, o plano tangente nesse ponto será uma considerável aproximação para a superfície.

Bates e Watts (1980) também definem k_h^T, como a curvatura causada pela parametrização do modelo correspondendo-se a uma particular direção $\mathbf{h}$ do espaço paramétrico. Essa curvatura depende diretamente da parametrização escolhida e portanto pode ser reduzida consideravelmente por meio de uma reparametrização conveniente do modelo. A não linearidade "aparente"causada pela parametrização, pode ser definida como a curvatura máxima, ou seja, $k^T = \max_h \left\{k_h^T\right\}$. Essa medida está associada ao fato que as projeções das linhas paramétricas no plano tangente ao local da solução não são retas paralelas e equidistantes. Com isso, se o valor dessa medida for suficientemente baixo, pode-se substituir com uma boa aproximação as linhas paramétricas curvas no plano tangente por uma rede de linhas paralelas e equidistantes.

Medidas de curvaturas relativas γ_h^N e γ_h^T invariantes a mudança de escalas foram definidas por Bates e Watts (1980), tais como

$$\gamma_h^N = \rho k_h^N \quad \text{e} \quad \gamma_h^T = \rho k_h^T,$$

em que ρ é um valor pré-fixado.

Um valor sugestivo para ρ é $\hat{\sigma}\sqrt{P}$. Isso porque no caso linear a região de confiança de $(1-\alpha)\%$ para $\mathbf{X}\boldsymbol{\theta}$ contida no local da solução é um círculo (quando $P = 2$) de centro $P = \mathbf{X}\boldsymbol{\theta}$ e raio

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{S(\theta)\frac{p}{N-P}F_{(P,N-P,1-\alpha)}} \\ &= \hat{\sigma}\sqrt{P}\sqrt{F_{(P,N-P,1-\alpha)}}, \end{aligned}$$

ou seja, $r = \rho\sqrt{F}$ e $F_{P,N-P;\alpha}$ é o quantil α superior da distribuição F com P e $(N-P)$ graus de liberdade, P é o número de parâmetros (BATES e WATTS, 1980).

Se o problema é padronizado (dividido por ρ), então o raio da curvatura é

$$r = \sqrt{F_{(P,N-P,1-\alpha)}}$$

e portanto, a curvatura da região de confiança de $(1-\alpha)\%$ pode ser definida por

$$\frac{1}{\sqrt{F_{(P,N-P,1-\alpha)}}}.$$

O raio de curvatura $\sqrt{F}$ é utilizado como padrão para comparar os raios de curvaturas relativos máximos $\frac{1}{\gamma^N}$ e $\frac{1}{\gamma^T}$. Assim se $\frac{1}{\gamma^N}$ é grande quando comparado com $\sqrt{F}$, isto é, se $\gamma^N < \frac{1}{\sqrt{F}}$, então o local de solução é relativamente plano sobre a região de confiança e portanto, pode-se supor que a não linearidade intrínseca é pequena.

O maior desvio entre a aproximação circular e o plano tangente é igual a

$$\frac{\left(1-\sqrt{1-\left(\gamma_h^N\right)^2 F}\right)}{\gamma_h^N}.$$

A medida que o raio da região de confiança $\sqrt{F}$ se aproxima do raio da curvatura $\frac{1}{\gamma_h^N}$, o desvio aumenta até um valor máximo $\sqrt{F} = \frac{1}{\gamma_h^N}$, a partir daí a aproximação "se quebra".

Para a segunda componente da não linearidade considera-se como padrão de comparação a curvatura do intervalo de confiança, assim se

$$\gamma^T < \frac{1}{\sqrt{F}},$$

então a curvatura máxima causada pela parametrização é considerada pequena. Uma consequência desses resultados é que se um determinado modelo apresenta uma não linearidade intrínseca baixa e uma não linearidade causada pela parametrização também baixa, então seu comportamento na estimação se aproxima muito do comportamento dos modelos lineares. Por outro lado, se a curvatura intrínseca é baixa ($\gamma^N < \frac{1}{\sqrt{F}}$), mas $\gamma^T > \frac{1}{\sqrt{F}}$, então, pode-se procurar por reparametrizações no modelo que reduzam a componente devido aos parâmetros. Além disso se a curvatura intrínseca está muito fora dos limites aceitáveis, ou seja, $\gamma^N > \frac{1}{\sqrt{F}}$, então, segundo Ratkowsky (1983), existe pouco propósito em procurar por reparametrização para reduzir a segunda componente.

2.5.2 Medida de viés de Box

Box (1971) propôs uma estatística para avaliar o viés dos estimadores de mínimos quadrados dos parâmetros de um modelo de regressão não linear univariado, definida por

$$B\left(\hat{\boldsymbol{\theta}}\right) = -\frac{\sigma^2}{2}\left[\sum_{n=1}^{N}\mathbf{F_n}\mathbf{F_n}^\top\right]^{-1}\sum_{n=1}^{N}\mathbf{F_u}tr\left[\left(\sum_{n=1}^{N}\mathbf{F_n}\mathbf{F_n}^\top\right)^{-1}\mathbf{H_n}\right], \tag{8}$$

em que tr representa operador traço,

$$\mathbf{F_n} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f(x_n,\theta)}{\partial\theta_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial f(x_n,\theta)}{\partial\theta_P} \end{bmatrix}$$

e

$$\mathbf{H_n} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f(x_n,\theta)}{\partial\theta_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 f(x_n,\theta)}{\partial\theta_1\partial\theta_P} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f(x_n,\theta)}{\partial\theta_P\partial\theta_1} & \cdots & \frac{\partial^2 f(x_n,\theta)}{\partial\theta_P^2} \end{bmatrix},$$

são os vetores da primeira derivada do modelo em que $\mathbf{F_n}(=\mathbf{F_u})$ e a matriz de segunda derivada, respectivamente, ambos com respeito aos elementos de $\boldsymbol{\theta}$ avaliados em x_n, $n = 1, ..., N$. Nas aplicações utiliza-se as estimativas de $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ e $\hat{\sigma}^2 = \frac{S(\boldsymbol{\theta})}{N-P}$ como sendo os valores estimados das quantidades desconhecidas $\boldsymbol{\theta}$ e σ^2, respectivamente. De acordo com Bates e Watts (1980), o viés de Box está relacionado com a sua medida de não linearidade causada pela parametrização. A importância de utilizar a fórmula de Box é que ela indica qual ou quais parâmetros do modelo são os maiores responsáveis por um valor alto da não linearidade causada pela parametrização.

Desse modo, o valor da estimativa do viés, em porcentagem, livre de escalas pode ser expressa por

$$\%B\left(\hat{\boldsymbol{\theta}}\right) = \frac{100 \times B\left(\hat{\boldsymbol{\theta}}\right)}{\hat{\boldsymbol{\theta}}},$$

em que $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ é o vetor de parâmetros estimados

Além disso, de acordo com Box (1971) um viés aceitável seria aquele em que $B\left(\hat{\theta}_j\right) < 1\%$, e que, em situações mais severas, deve-se fazer a correção das estimativas com translação dos intervalos de confiança na mesma quantidade. O autor afirma ainda que, o viés é proporcional à matriz de covariâncias dos erros, consequentemente proporcional à matriz de covariâncias dos parâmetros e concluiu que o erros padrão das estimativas é mais importante que o viés e que um critério experimental que minimize a variância generalizada tenderá a reduzir o vício nas estimativas. Gills e Ratkowsky (1978), por meio de simulação, concluíram que a medida de viés proposta por Box (1971) não só estima o viés de maneira muito aproximada, como também fornece uma boa indicação do comportamento não linear do modelo.

2.6 Avaliação das propriedades dos estimadores por meio de simulação

Obtendo-se as estimativas de mínimos quadrados, é importante a utilização de procedimentos para avaliar mais precisamente a não linearidade do modelo, seja por meio das medidas de não linearidade (a medida do viés de Box (1971) e as medidas de Bates e Watts (1980)) já apresentadas, ou pode-se realizar estudos com base em simulação, que de acordo com Ratkowsky (1983) é uma das melhores maneiras de avaliar as propriedades dos estimadores. Dentre as ferramentas de simulação existentes, o método *bootstrap* para estimação, se torna atrativo, não somente como alternativa para o processo inferencial, mas também como ferramenta de diagnóstico (SOUZA, 1998).

O método *bootstrap* introduzido por Efron (1979), é um procedimento de reamostragem com a finalidade de estimar as distribuições de estatísticas, supondo que as observações são independentes. A técnica de reamostragem, permite aproximar a distribuição das observações pela distribuição empírica dos dados, baseada em uma amostra de tamanho finita. As B pseudo-amostras são obtidas com reposição da amostra original, o que caracteriza um método de *bootstrap* não paramétrico. Neste caso, não são feitas pressuposições sobre a distribuição dos dados. A probabilidade de selecionar qualquer valor do conjunto de dados é igual a $1/N$, pois considera-se que a amostra original é

(i.i.d.) com uma função de distribuição desconhecida. O passo seguinte é calcular a estimativa do parâmetro de interesse para cada uma das B pseudo-amostras, assim tem-se a distribuição desse parâmetro, a partir da qual pode-se fazer inferências.

Por outro lado, quando existe um modelo particular, com constantes ajustáveis ou parâmetros que caracterizam a função de densidade ou de probabilidade, o método *bootstrap* é considerado paramétrico. No método *bootstrap* paramétrico, as reamostragens são feitas a partir de uma função de distribuição conhecida F_n. Dessa forma, têm-se um modelo cuja $f(.)$ tem forma conhecida, $\varepsilon_n \sim N(0, \sigma^2)$ e são independentes, além disso, supõe-se que as estimativas de mínimos quadradros dos parâmetros e a matriz de covarâncias assintóticas tenham sido obtidas a partir de um conjunto de dados observados.

Neste caso, o interesse é saber se os estimadores não lineares tem as mesmas propriedades herdadas dos modelos lineares, que são normalidade, não viés e variância mínima. Para isso, os $\varepsilon_i \sim \mathrm{N}(0, \sigma^2)$ e os valores de $\boldsymbol{\theta}$ e σ^2 usados para gerar os $\mathbf{Y's}$, são $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ e $\hat{\sigma}^2$ obtidos do conjunto original dos dados. Simula-se $\mathbf{B}$ observações desse conjunto e de cada conjunto, ajusta-se o modelo por mínimos quadrados da maneira usual, podendo utilizar como valor inicial do processo iterativo, em cada conjunto, a estimativa de $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ obtida do conjunto original dos dados. Se ocorrer convergência para cada $\mathbf{B}$ conjunto de dados, têm-se $\mathbf{b}$ vetores de estimativas do tipo $\boldsymbol{\theta}_b^*$. A partir dessas estimativas, podem ser estudadas as propriedades amostrais (viés, variância, assimetria, curtose, etc.) dos estimadores dos parâmetros. O número $\mathbf{B}$ de conjuntos que deve-se utilizar é arbitrária, entretanto Ratkowsky (1983) sugere que devem ser feitas $B = 1000$ simulações em um estudo das propriedades dos estimadores nos modelos de regressão não linear.

De acordo com Souza (1998), a forma mais simples para o modelo de regressão não linear envolve a hipótese de normalidade, em que é assumido que ambas as formas do componente determinístico do modelo e a natureza do componente estocástico são conhecidas. Na simulação, os dados são gerados utilizando-se um conjunto de valores pré-determinados dos parâmetros, permitindo somente que os valores mudem pseudo-aleatoriamente de conjunto a conjunto. Dessa forma, muitos conjuntos de valores simulados são produzidos. Cada qual fornece um conjunto de estimativas de mínimos quadrados para os parâmetros que podem, então, ser examinados para cálculo do viés deles, variância e propriedades distribucionais.

Com o objetivo de estudar a distribuição amostral dos estimadores dos parâmetros do modelo, por meio do emprego de simulação, os valores tomados como verdadeiros valores paramétricos de $\boldsymbol{\theta}$ e σ^2, são as estimativas $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ e $\hat{\sigma}^2$ obtidas do ajuste inicial dos dados experimentais sob o modelo. Após obtenção das $\mathbf{B}$ reamostras de $\boldsymbol{\theta}^*$, são calculados os quatro primeiros momentos amostrais, possibilitando-se a obtenção da média amostral (m_1), da variância amostral por meio do segundo momento amostral (m_2), do coeficiente de assimetria (g_1), em que, $g_1 = m_3 \Big/ \sqrt{m_2^3}$ e do coeficiente de curtose (g_2), em que, $g_2 = m_4/m_2^2$, em que m_i é o i-ésimo momento amostral com relação a média.

De acordo com essas quantidades, pode-se avaliar a estimativa do viés de $\boldsymbol{\theta}_b^*$ que é definida pela diferença entre a média amostral $\bar{\boldsymbol{\theta}}_b^*$ e o valor do parâmetro $\hat{\boldsymbol{\theta}}$. A variância amostral pode ser comparada com a variância assintótica utilizando o teste qui-quadrado, em que o "excesso"de variância representa a porcentagem na qual a variância amostral excede a variância assintótica. Por outro lado, para testar se os coeficientes de assimetria é zero e de curtose é 3 utiliza-se o fato que $g_1 \sim N\left(0, 6/b\right)$ e $g_2 \sim N\left(3, 24/b\right)$, em que b é o número de simulação (SNEDECOR; COCHRAN, 1980). Se os testes forem todos significativos, então existem evidências de que o estimador de mínimos quadrados não terá comportamento próximo do linear.

Além disso, é de fundamental importância em regressão não linear o estabelecimento de intervalos de confiança para os parâmetros do modelo. Segundo Souza (1998), a técnica *bootstrap* pode fornecer de modo automático a escala de mensuração adequada, à qual é possível determinar intervalos confiáveis. Dentre estes, o autor destaca os intervalos obtidos por meio do método percentil, que têm por base unicamente os quantis e outras medidas da distribuição *bootstrap*. Após a obtenção desses intervalos, deve-se comparar os resultados obtidos com os resultados obtidos por meio da teoria assintótica e verificar se os mesmos não diferem muito um do outro. Essa comparação pode ser realizada considerando a amplitude dos mesmos. Aquele que possuir uma amplitude menor apresentará maior precisão na estimação dos parâmetros do modelo.

2.6.1 O modelo logístico

Em algumas aplicações práticas, como por exemplo, em estudos de curvas de crescimento, a relação entre uma variável dependente e uma variável independente pode ser representada por um sistema de equações diferenciais, pois a solução desse sistema

conduz a um modelo que permite descrever essa relação. Um dos modelos apresentados na literatura, é o modelo logístico (RATKOWSKY, 1983). Esse modelo, tem sido bastante utilizado em diversas áreas como biologia, agricultura, engenharia, e economia.

Assim, considerando-se y como sendo a variável dependente e x a variável indenpendente, o modelo logístico é expresso por

$$y = \frac{\theta_1}{[1 + \exp(\theta_2 - \theta_3 x)]}, \tag{9}$$

em que, $-\infty < \theta_1 < \infty$ é o valor máximo esperado para a resposta, ou assíntota superior, $-\infty < \theta_2 < \infty$ está relacionado com o intercepto, $-\infty < \theta_3 < \infty$ está relacionado com a taxa média de crescimento da curva.

Em situações práticas, é comum a utilização do modelo em (9) com outras reparemetrizações. Pode-se, segundo Ratkowsky (1983) considerar as seguintes,

i)
$$y = \frac{1}{\theta_1 + \theta_2 \exp(-\theta_3 x)}.$$

ii)
$$y = \frac{1}{\theta_1 + \theta_2 \theta_3^x}.$$

iii)
$$y = \frac{\theta_1}{1 + \exp(\theta_2)\, \theta_3^x}.$$

iv)
$$y = \frac{1}{\theta_1 + \exp(\theta_2)\, \theta_3^x}.$$

v)
$$y = \frac{\theta_1}{1 + \theta_2 \exp(-\theta_3 x)}.$$

Por outro lado, Pinheiro e Bates (2000) assumiram a seguinte estrutura para o modelo logístico com três parâmetros,

$$y = \frac{\theta_1}{1 + \exp[(\theta_2 - x)/\theta_3]} \tag{10}$$

Em vista do que foi apresentado, Ratkowsky (1983) propôs uma abordagem unificada e abrangente para estudar as propriedades estatísticas de alguns modelos não lineares. Dentre eles, encontra-se o logístico com quatro parâmetros. Esse modelo, possui

como um caso particular o modelo definido em (9) e foi proposto com a finalidade de incluir uma assíntota inferior ($Min = \theta_1$) diferente de zero, e a assíntota superior ($Max = \theta_2 + \theta_1$). Assim, tem-se

$$y = \theta_1 + \frac{\theta_2}{[1 + \exp(\theta_3 - \theta_4 x)]}. \tag{11}$$

Dessa forma, considerando-se algumas das reparametrizações sugeridas por Ratkowsky e Reed (1986), o modelo em (11) pode ser modificado por meio da substituição da variável independente x, por seu logaritmo neperiano, denotado por $log(x)$. Assim, têm-se

i)

$$y = Min + \frac{Alcance}{[1 + \exp(\theta_3 - \theta_4 \log x)]}, \tag{12}$$

em que $Alcance$ é a assíntota superior Min é a assíntota inferior e Max é o valor máximo observado nos dados.

ii)

$$y = Min + \frac{4\,(Declive)}{\{\theta_4\,[1 + \exp(\theta_3 - \theta_4 \log x)]\}}, \tag{13}$$

em que $Declive$ é a inclinação da resposta no ponto de inflexão.

iii)

$$y = Min + \frac{Max - Min}{\{1 + \exp[\theta_4\,(\theta_3 - \log x)]\}}, \tag{14}$$

em que o Max representa a assíntota superior e o Min representa a assíntota inferior.

iv)

$$y = Mid - \frac{(Alcance/2)}{\tanh[(\theta_4/2)\,(\theta_3 - \log x)]}, \tag{15}$$

em que $tanh$ representa a função tangente hiperbólica e $Mid = (Max - Min)/2$ é um valor no meio da resposta, sendo Mid o valor médio.

v)

$$y = Min + \frac{Max - Min}{\left[1 + (\theta_3/x)^{\theta_4}\right]}. \tag{16}$$

Para o uso dessas reparametrizações, quando o comportamento da variável resposta em função de uma variável explicativa, denotada por x, é descrita por uma função logística, pode se considerar também, o logaritmo da variável explicativa, em cada uma das funções representas em (12-16). Qualquer um dos modelos (12-16) pode ser reduzido para o modelo logístico de três parâmetros, definindo $Min = 0$.

Outra reparametrização do modelo logístico com quatro parâmetros proposta por Pinheiro e Bates (2000) é

$$y = \theta_1 + \frac{\theta_2 - \theta_1}{1 + \exp\left[\left(\theta_3 - x\right)/\theta_4\right]}. \tag{17}$$

2.7 Seleção de modelo e qualidade do ajuste

A seleção de um modelo deve ser coerente com o evento biológico em estudo, além de basear-se em um adequado ajuste aos dados amostrais. A seleção e avaliação de modelo são de extrema importância, pois determinarão o modelo que melhor prediz a variável dependente com um menor número de parâmetros. Para isso, ferramentas analíticas, tais como testes de hipóteses e critérios de informação são utilizados.

2.7.1 Coeficiente de Determinação

Em modelos de regressão não linear, o coeficiente de determinação pode ser utilizado como parâmetro na avaliação da desempenho do ajuste, porém, o R^2 não é facilmente definido nestes modelos, pois um dos problemas com a sua definição é que este requer a presença de intercepto no modelo, parâmetro que nem sempre compõe os modelos não lineares. Uma medida relativamente próxima ao R^2, no caso dos modelos não lineares, é considerada como o complemento da razão entre a soma de quadrados do resíduo do ajuste do modelo de regressão e a soma do quadrado do modelo ajustado pela média geral definido por

$$R_a^2 = 1 - \frac{S\left(\hat{\boldsymbol{\theta}}\right)}{\left\|y - \bar{y}\right\|^2},$$

em que $S(\hat{\boldsymbol{\theta}})$ representa a soma dos quadrados dos resíduos avaliados em $\hat{\boldsymbol{\theta}}$. Porém, ressalta-se que o R^2 não é, isoladamente, um critério adequado para discussão de ajuste de modelos, pois, geralmente, em ajuste de modelos não lineares, é comum a obtenção de R^2 assintóticos altos e similares (REZENDE et al., 2007).

2.7.2 Erro quadrático médio

O Erro Quadrático Médio (EQM) é uma forma de avaliar a diferença entre um estimador e o verdadeiro valor da quantidade estimada, em outras palavras é a diferença entre o valor estimado e o valor real dos dados, ponderados pelo número de termos. A equação apresentada 18 é a proposta por Amstrong e collopy (1992).

$$EQM = \frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2}{N} \tag{18}$$

em que, EQM é o erro quadrático médio; y_i, valor observado; $\hat{y}_i$ o valor estimado pelo modelo em estudo; N, número de observações.

De acordo com este índice, o melhor modelo, para cada variável, é aquele que apresentar o menor valor do EQM.

2.7.3 Critérios de Informação de Akaike

Na literatura, existem algumas estatísticas que podem ser utilizadas como critério para seleção de modelos. Esses critérios levam em consideração a complexidade do modelo no critério de seleção. São critérios que essencialmente, penalizam a função de verossimilhança, utilizando-se o número de parâmetros do modelo e, eventualmente, o tamanho da amostra. Essa penalização é feita subtraindo-se do valor da função de verossimilhança uma determinada quantidade, que depende do quão complexo é o modelo.

Desse modo, o Critério de Informação de Akaike (AIC) desenvolvido por Hirotugu Akaike em 1971 e proposto, em Akaike (1974), é uma medida relativa a adequação do modelo estatístico ajustado. Fundamenta-se no conceito de entropia, oferecendo uma medida relativa das informações perdidas, quando um determinado modelo é utilizado para descrever o comportamento de um conjunto de dados. A estatística AIC é calculada por

$$AIC = -2\ln[L(\hat{\boldsymbol{\theta}})] + 2P,$$

em que $\ln[L(\hat{\boldsymbol{\theta}})]$ é logaritmo natural da função de verossimilhança avaliada em $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ e P é o número de parâmetros estimados do modelo. Contudo, a estatística AIC não é utilizada como uma medida de qualidade, mas sim como uma ferramenta para seleção de modelos. Tendo um conjunto de dados e vários modelos concorrentes, pode-se classificá-lo de acordo com o valor do AIC, com aqueles tendo os menores valores de AIC sendo os mais adequados (BURNHAM; ANDERSON, 2002).

2.7.4 Análise de diagnóstico

A análise de diagnóstico é uma etapa importante na análise de um modelo ajustado para verificar a existência de possíveis afastamentos das suposições do modelo. A metodologia de diagnóstico iniciou-se com a análise de resíduos para detectar a presença de pontos extremos e avaliar a adequação da distribuição proposta para a variável resposta. A análise de resíduos num modelo estatístico pode ser baseada nos resíduos ordinários, ou em versões padronizadas, ou em resíduos construídos a partir dos componentes da função desvio (MCCULLAGH; NELDER, 1989), ou em resíduos generalizados (COX; SNELL, 1968). As análises podem incluir gráficos informais para exibir características gerais dos resíduos, bem como testes formais detectado por meio de hipóteses. Tais procedimentos formais ou informais são complementares, e ambos têm um lugar na análise residual (COOK; WEISBERG, 1982).

Para os modelos de regressão não linear a distribuição dos resíduos é matematicamente trabalhosa, principalmente em pequenas amostras. Além disso, os resíduos, em geral, têm esperança diferente de zero e distribuição dependendo fortemente dos valores ajustados que pode conduzi-los a não refletirem exatamente a distribuição dos erros (CORDEIRO; PRUDENTE; DEMÉTRIO, 2009).

Segundo Cordeiro e Paula (1989), embora as técnicas de diagnóstico da regressão normal não linear sejam simples extensões das técnicas da regressão linear, as interpretações não são diretamente aplicáveis, particularmente, em virtude de os resíduos ordinários não terem mais uma distribuição, aproximadamente, normal. Isso levou Cook e Tsai (1985) a definiram um novo resíduo, denominado resíduo projetado, que apesar de algebricamente mais complexo, tem propriedades mais próximas das propriedades correspondentes do resíduo ordinário da regressão linear.

Por meio dos resíduos, também pode-se encontrar possíveis pontos influentes e/ou *outliers*. Dessa forma, uma ou mais observações são ditas discrepantes (*outliers*) se seus resíduos são muito grandes em relação aos demais (DRAPER; SMITH, 1998). Já os pontos influentes são observações que, embora não apresentem resíduos grandes, podem alterar significativamente as estimativas dos parâmetros do modelo escolhido. Para detectar a presença de pontos influentes ou de *outliers*, técnicas gráficas, como diagramas de dispersão, e gráficos da distância de Cook podem ser usadas.

2.7.5 Medidas de influência

Ocasionalmente algumas observações exercem grande influência na determinação dos coeficientes de regressão do modelo. Tais observações são denominadas observações influentes. Pode haver uma certa confusão entre observações influentes e observações atípicas. Uma observação atípica pode não ser muito influente ou muito influente. Para tanto, a detecção de observações atípicas deve ser considerada simultaneamente com a detecção das observações que exercem grande influência na determinação dos coeficientes de regressão do modelo.

A estratégia de eliminar pontos é uma técnica usual para avaliar o impacto da retirada de uma observação particular nas estimativas dos parâmetros. A distância de Cook (1977), originalmente desenvolvida para modelos normais lineares, foi rapidamente assimilada e estendida para diversas classes de modelos. A eliminação individual de pontos pode ocasionar um problema conhecido como efeito de "mascarar", ou seja, deixar de detectar pontos conjuntamente discrepantes.

2.7.5.1 Distância de Cook

A disposição dos pontos no espaço das variáveis de regressão é importante na determinação das propriedades do modelo. Em particular, as observações remotas podem, potencialmente, exercer o efeito de uma "alavanca" nas estimativas dos parâmetros, nos valores previstos e nas estatísticas utilizadas.

A matriz jacobiana da transformação $\tilde{\boldsymbol{X}} = \mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}) = \mathbf{X}\left(\mathbf{X}^\top\mathbf{X}\right)^{-\mathbf{1}}\mathbf{X}^\top$ é útil na identificação dessas observações influentes. Os valores dos elementos h_{ij} da matriz $\tilde{\boldsymbol{X}}$ podem ser interpretados como a intensidade da "alavancagem" exercida pelos valores observados (y_i) sobre os valores ajustados ($\hat{y}_i$). Portanto, a inspeção dos elementos da matriz $\tilde{\mathbf{X}}$ pode revelar pontos potencialmente influentes devido à sua localização no espaço das variáveis independentes.

Os elementos da diagonal da matriz $\tilde{X}$ são denotados por h_{ii}. Pode-se demonstrar que $\sum_{i=1}^{N} h_{ii} = P$. Portanto, a magnitude média dos elementos h_{ii} da diagonal da matriz $\tilde{X}$ é P/N. Assim, uma forma aproximada, mas eficaz, de verificar se a i-ésima observação y_i é um ponto de grande "alavancagem", é verificar se o elemento h_{ii} da diagonal da matriz $\tilde{X}$ é maior que $2P/N$, ou seja, se o valor de h_{ii} associado à i-ésima observação y_i é duas vezes maior que a média de todos os h_{ii} da diagonal da matriz $\tilde{X}$.

Caso seja constatado que um ou mais valores de h_{ii} são maiores que $2P/N$, então pode-se concluir que estas observações específicas são pontos de grande "alavancagem" (MYERS, et al. 2002).

Cook (1977) sugeriu a utilização de uma medida do quadrado da distância entre a estimativa dos mínimos quadrados $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ e uma estimativa obtida excluindo-se o i-ésimo ponto, $\hat{\boldsymbol{\theta}}_{(\boldsymbol{i})}$. Em geral, a medida desta distância, denominada distância de Cook, pode ser expressa como sendo:

$$D_i = \frac{\left(\hat{\boldsymbol{\theta}}_{(\boldsymbol{i})} - \hat{\boldsymbol{\theta}}\right)^\top \left(\mathbf{X}^\top \mathbf{X}\right) \left(\hat{\boldsymbol{\theta}}_{(\boldsymbol{i})} - \hat{\boldsymbol{\theta}}\right)}{P \times MS_E},$$

em que MS_E é a média dos quadrados do erro. Portanto, pode-se interpretar D_i, também, como a medida da mudança no vetor dos valores ajustados quando não usa-se a observação i para estimar $\boldsymbol{\theta}$.

A versão escalar da expressão para a estatística D_i proposta por Atkinson (1985) é,

$$D_i = \frac{r_i^2 h_{ii}}{P\left(1 - h_{ii}\right)^2}$$

sendo r_i o i-ésimo resíduo ordinário estudentizado.

A distância de Cook provê uma ordenação das observações em termos da sua influência sobre o vetor das estimativas dos coeficientes. A intenção não é aplicar um teste formal, e sim fornecer uma ajuda para detectar as observações influentes. Cook e Weisberg (1982) afirmam que é conveniente analisar casos em que $D_i > 0,5$ e é sempre importante analisar casos em que $D_i > 1$. Esta análise consiste em verificar se a observação é realmente influente ou se é consequência de um modelo inadequado.

2.8 Modelos de regressão multiresposta

Modelos de regressão com mais de uma variável resposta podem ser classificados em dois grupos. No primeiro grupo estão os clássicos, ou seja, os modelos de regressão linear multivariados sendo aqueles em que cada variável dependente tem a mesma relação linear funcional com as variáveis independentes, mas com diferentes coeficientes. No segundo grupo, os modelos de regressão de resposta múltipla (modelos multiresposta), em que as variáveis dependentes podem ter relações funcionais diferentes, lineares ou não lineares, com as variáveis independentes.

Dessa forma, o modelo clássico de regressão linear múltipla fornece uma generalização multivariada da regressão linear univariada e análise de modelos de variância. Assim, a maioria das inferências estatísticas, incluindo estimação, testes de hipóteses e distribuição teórica, para estes modelos lineares são exatas e são extensões dos modelos de regressão linear univariada, como discutido, por Anderson (1984).

Em algumas situações experimentais é possível medir mais do que uma resposta para cada caso. Além disso, cada variável pode estar associada à modelos diferentes. Nas análises de tais experimentos, informações para todas as respostas medidas podem ser combinadas para fornecer mais precisão na estimação dos parâmetros e para determinar modelos mais realísticos. A informação pode ser combinada para refletir pressuposições razoáveis sobre o comportamento dos termos do erros das medidas. Este é o caso de estimação de modelos de multiresposta (BATES; WATTS, 1988).

As análises de regressão multiresposta são consideradas difíceis de serem executadas na prática, e em geral, os métodos de aproximação para obtenção das estimativas devem ser apropriados. Além disso, mesmo quando todas as funções do modelo são lineares, as estimativas dos parâmetros devem ser calculadas de forma iterativa e a distribuição exata das estimativas não é facilmente calculada.

No entanto, a utilização dos modelos de regressão de multiresposta é importante quando comparada com o modelo de regressão linear multivariada clássica, especialmente quando o modelo baseia-se em uma relação para o qual os modelos são geralmente especificados como formas não lineares nos parâmetros. Quando as estrutura dos modelos clássicos não é assumida, ou seja, relações entre a variável resposta e a variével explicativa é não linear, Box e Draper (1965), sugerem o uso dos modelo de regressão multirespostas. Além disso, as vantagens de combinar informações de várias respostas em comparação com o uso uma resposta de cada vez são tais que, o primeiro permite-nos obter uma melhor compreensão do estudo em questão, bem como estimativas mais explicativas dos parâmetros (BOX; DRAPER, 1965).

2.8.1 Análise estatística utilizando modelos multiresposta

Segundo Bates e Watts (1988), as análises de dados utilizando-se modelos multiresposta são caracterizadas por experimentos, nos quais há M respostas medidas em N observações experimentais e que os modelos das M respostas dependem de um total P

de parâmetros $\boldsymbol{\theta}$, e pode ser escrito como

$$y_{nm} = f_m(X_n; \boldsymbol{\theta}) + z_{nm} \qquad \text{com } \; n = 1, \ldots, N \;\; , m = 1, \ldots, M, \tag{19}$$

em que y_{nm} são variáveis aleatórias associadas com as medidas dos valores da m-ésima resposta nas n-ésimas observações, f_m é a função do modelo para a m-ésima resposta dependendo de alguns ou todos os conjuntos experimentais x_n e alguns ou todos os parâmetros $\boldsymbol{\theta}$, e Z_{nm} são os termos dos erros.

Assim, como é discutido em estimação dos parâmetros no caso de uma resposta, nas análises de dados experimentais, assumindo-se N observações das variáveis fixas e conhecidas x_n, $n = 1, \ldots, N$, pode-se ter a matriz das observações $\mathbf{Y}$ na forma $N \times M$, composta dos (n, m)-ésimos elementos de y_{nm} e a matriz das respostas esperadas $H(\boldsymbol{\theta})$ na forma $N \times M$, com (n, m)-ésimos elementos de $f_m(X_n; \boldsymbol{\theta})$. A partir das matrizes $\mathbf{Y}$ e $H(\boldsymbol{\theta})$, têm-se a matriz dos resíduos,

$$Z\left(\boldsymbol{\theta}\right) = \mathbf{Y} - \mathbf{H}\left(\boldsymbol{\theta}\right).$$

As estimativas dos parâmetros $\boldsymbol{\theta}$ são dadas pelos valores de $\hat{\boldsymbol{\theta}}$, utilizando-se algum critério de otimização baseado em $Z\left(\boldsymbol{\theta}\right)$, da mesma maneira que as estimativas de mínimos quadrados dos parâmetros dos modelos com uma resposta, são obtidas minimizando $\left|Z\left(\boldsymbol{\theta}\right)\right|^2$. O critério de estimação só dependerá das suposições sobre os resíduos. Se é assumido que os z_{nm} são (i.i.d.) e com mesma variância σ^2, então a soma de quadrados é apropriada, e os $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ são encontrados minimizando-se a soma dos quadrados dos resíduos para todas as NM respostas. Este critério de estimação consiste em minimizar o traço de $\mathbf{Z}^\top\mathbf{Z}$, ou seja, $\mathrm{tr}(\mathbf{Z}^\top\mathbf{Z})$ (BATES; WATTS, 1988).

Segundo Box e Draper (1965), os termos dos resíduos é assumido seguir uma distribuição normal multivarida com $E(z_{nm}) = 0$ para todo n, m e $E(z_{nm}z_{ri}) = |\sum|_{mi}$, para $n = r$, em que $\sum$ é uma matriz de covariâncias fixa $M \times M$. Neste sentido assume-se que medidas para diferentes experimentos são independentes, mas que medidas de alguns experimentos podem ser correlacionadas. A função de densidade de probabilidade conjunta para as N observações, condicional a todos os parâmetros desconhecidos, é definida por

$$\begin{aligned} p\left(\mathbf{Y}|\boldsymbol{\theta}, \sum\right) &\propto |\sum|^{-N/2} \exp\left\{ -\frac{tr\left[(\mathbf{Y}-\mathbf{H})\sum^{-1}(\mathbf{Y}-\mathbf{H})\right]}{2} \right\} \\ &= |\sum|^{-N/2} \exp\left[\frac{tr\left(\mathbf{Z}\sum^{-1}\mathbf{Z}\right)}{2} \right], \end{aligned}$$

em que as barras verticais denotam o determinante.

2.8.1.1 O critério determinante

O critério envolvendo a estimação dos parâmetros, podem ser derivados utilizando a função da verossilhança ou argumentos bayesianos. Para tanto, o logaritmo da função de verossimilhança dos parâmetos $\boldsymbol{\theta}$ e $\sum^{-1}$ é

$$L\left(\boldsymbol{\theta}, \sum^{-1}\right) = k + \frac{N}{2} \ln \left|\sum\right|^{-1} - tr\left(\mathbf{Z}\sum^{-\mathbf{1}}\mathbf{Z}^{\top}\right), \tag{20}$$

em que k é uma constante qualquer. Para se maximizar o logaritmo da função de verossimilhança, escreve-se os últimos termos como $tr\left(\mathbf{Z}^{\top}\mathbf{Z}\sum^{-\mathbf{1}}\right)$ e diferencia-se toda a expressão com respeito aos elementos σ^{mi} de $\sum^{-1}$. Utilizando-se os resultados de (BARD, 1974),

$$\frac{\partial \ln \left|\sum^{-1}\right|}{\partial \sigma^{mi}} = \left(\sum\right)_{mi}$$

com isso, é possível escrever

$$\frac{\partial L\left(\boldsymbol{\theta}, \sum^{-1}\right)}{\partial \sigma^{mi}} = \frac{N}{2}\left(\sum\right)_{mi} - \frac{1}{2}\left(\mathbf{Z}^{\top}\mathbf{Z}\right)_{mi}.$$

Igualando-se a zero, tal derivada, tem-se a estimativa condicional

$$\left[\hat{\sum}\left(\boldsymbol{\theta}\right)\right]_{mi} = \frac{\left(\mathbf{Z}^{\top}\mathbf{Z}\right)_{mi}}{N},$$

ou

$$\hat{\sum}\left(\boldsymbol{\theta}\right) = \frac{\mathbf{Z}^{\top}\mathbf{Z}}{N},$$

que, quando substituindo na (20), dá a função do logaritmo da verossimilhança condicional

$$L\left[\boldsymbol{\theta}, \hat{\sum}\left(\boldsymbol{\theta}\right)\right] = k - \frac{N}{2} \ln \left|\mathbf{Z}^{\top}\mathbf{Z}\right|.$$

As estimativas de máxima verossimilhança são obtidas pela minimização de $|\mathbf{Z}^{\top}\mathbf{Z}|$, com respeito a $\boldsymbol{\theta}$.

Box e Draper (1965) utilizaram o argumento bayesiano para derivar a densidade marginal a *posteriori* de $\boldsymbol{\theta}$, integrar a matriz de variâncias e covariâncias desconhecida, e depois incorporá-las na forma de uma *priori* não informativa

$$p\left(\sum, \boldsymbol{\theta}\right) \propto \left|\sum\right|^{-(M+1)/2}.$$

A densidade marginal a *posteriori* é

$$p\left(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{Y}\right) \propto \left|\mathbf{Z}^{\top}\mathbf{Z}\right|^{-N/2}$$

e então, a densidade a *posteriori* é maximizada quando o determinante é minimizado. Sendo assim, a função verossimilhança e a abordagem bayesiana, usam o mesmo critério para estimação.

2.8.1.2 Inferência para estimação multiresposta

Há diversos tipos de inferência sob estimação dos parâmetros do modelo multiresposta. Quando a formulação bayesiana é usada, e assume-se que $\left|\mathbf{Z}^{\top}\mathbf{Z}\right|$ pode ser representado adequadamente por uma série de Taylor quadrática em $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ para dar uma função de densidade marginal a *posteriori* aproximada

$$p\left(\boldsymbol{\theta}|\mathbf{Y}\right) \propto \left[1 + \left(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}\right)^{\top} \frac{\boldsymbol{\Omega}}{2\left|\hat{\mathbf{Z}}^{\top}\hat{\mathbf{Z}}\right|}\left(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}\right)\right]^{-N/2},$$

em que $\boldsymbol{\Omega}$ é a matriz Hessiana do determinante avaliada em $\boldsymbol{\theta}$. Esta aproximação tem a forma de uma densidade t de Student P-variada, com parâmetro de locação $\boldsymbol{\theta}$ e $(N-P)$ graus de liberdade, e o fator de escala expresso por

$$s^2 = \left|\hat{\mathbf{Z}}^{\top}\hat{\mathbf{Z}}\right| \Big/ (N-P)$$

e matriz de covariância $2s^2\boldsymbol{\Omega}^{-1}$ (BOX; TIAO, 1973). Dessa forma, uma região conjunta aproximada $(1-\alpha)$ para $\boldsymbol{\theta}$ é definida por,

$$(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^{\top}\frac{\boldsymbol{\Omega}}{2}(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}) \leq Ps^2 F_{P,N-P;\alpha},$$

em que $F_{P,N-P;\alpha}$ é o quantil α superior da distribuição F com $(N-P)$ graus de liberdade, P é o número de parâmetros, s^2 é a estimativa da variância amostral, de modo que o quadrado do volume no espaço de parâmetros delimitada pela região de conjunta é proporcional ao determinante da matriz Hessiana.

Declarada a convergência em um determinado vetor de parâmetros $\boldsymbol{\theta}^0$, a variabilidade estatística será representado por regiões elípticas com base na matriz de variâncias e covariâncias aproximadas em $\boldsymbol{\theta}^0$. A avaliação da magnitude do incremento relativo a tal região será melhor calculado tomando uma transformação linear dos parâmetros para fazer a região esférica. Quando esta transformação é feita, o comprimento

do incremento de $\boldsymbol{\theta}^0$ é $\|\mathbf{C}\delta\|$, em que $\mathbf{C}$ é o fator de Cholesky de $\boldsymbol{\Omega}$ e $\boldsymbol{\delta}$ é o incremento na parâmetros originais. Isso resulta no critério de convergência

$$\frac{\|\mathbf{C}\delta\|^2/P}{2\,|\mathbf{Z}^\top\mathbf{Z}|/(N-P)} = \frac{(N-P)\,\|\mathbf{C}\delta\|^2}{2P\,|\mathbf{Z}^\mathbf{T}\mathbf{Z}|} < \varepsilon^2$$

em que ε^2 é o nível de tolerância.

Uma aproximação $(1-\alpha)$ para os intervalos dos parâmetros θ_P é definida por

$$\hat{\theta}_P \pm t_{(N-P;\alpha/2)} s \sqrt{2\left(\boldsymbol{\Omega}^{-1}\right)_{pp}} \tag{21}$$

e a banda de inferência da região conjunta para a m-ésima função esperada é

$$f_m\left(\mathbf{x},\boldsymbol{\theta}\right) \pm s\sqrt{2\mathbf{v}_\mathbf{m}^\top\boldsymbol{\Omega}^{-\mathbf{1}}\mathbf{v}_\mathbf{m}}\sqrt{PF_{(P,N-P;\alpha)}}.$$

em que, $\mathbf{v_m}$ é o gradiente de f_m com respeito a $\boldsymbol{\theta}$ avaliado em $\mathbf{x}$ e $\hat{\boldsymbol{\theta}}$.

De acordo com Bates e Watts (1988), o critério determinante implica em duas importantes restrições sobre o número de observações, N, o número de respostas, M, e o número de parâmetros P. Primeiro, M não pode exceder N, pois, caso contrário o determinante é identicamente zero. O posto de $\mathbf{Z}$, uma matriz $N \times M$, não pode exceder o mínimo de (N, M), e quando $N < M$ o posto da matriz $\mathbf{Z}^\top\mathbf{Z}$ na forma $M \times M$ é menor que M e portanto o determinante é identicamente zero. Outra maneira é verificar se a interpretação geométrica de $|\mathbf{Z}^\top\mathbf{Z}|$ dá o quadrado do volume, no caso do espaço N-dimensional, delimitada pelos vetores dos resíduos (colunas de $\mathbf{Z}$).

No caso, se a dimensão N não for, pelo menos, igual a dimensão da resposta M, então o volume é zero. Em segundo lugar, de um modo geral, P deve ser menor do que N, caso contrário, o critério pode ser levado perfeitamente a zero por um ajuste de uma resposta qualquer. Isto é, se houver um vetor M para alguns valores de $\mathbf{v}$ tal que $Z(\boldsymbol{\theta})\mathbf{v} = \mathbf{0}$ para algum $\boldsymbol{\theta}$, então o deteminante será zero para valor de $\boldsymbol{\theta}$, independentemente de quão bem as respostas restantes foram ajustadas.

Uma grande vantagem na utilização de dados multiresposta é o aumento da precisão das estimativas dos parâmetros em relação aos obtidos a partir de dados uni-resposta. No entanto, não pode-se atribuir o aumento da precisão aos graus de liberdade do denominador adicionais, quando a multiresposta é usada. O aumento em precisão é devido a combinação linear dos diferentes tipos de informações das respostas. Uma dificuldade com o uso dos dados multiresposta é inerente aos problemas de otimização, como

no caso uniresposta. Ou seja, mesmo que a função esperança seja linear nos parâmetros, métodos iterativos são usados para obter melhores estimativas por meio da minimização do critério de informação. O problema de obtenção das melhores estimativas também apresenta mais dificuldades do que no caso não linear com uma resposta, uma vez que a matriz Hessiana não precisa ser positiva definida (BATES; WATTS, 1988).

2.8.1.3 Método dos mínimos quadrados generalizados

Outra técnica para estimação de modelos de regressão multiresposta é conhecida por método de mínimos quadrados generalizados. Para tanto, no modelo (19), o estimador de mínimos quadrados generalizados, $\tilde{\boldsymbol{\theta}}$, é definido como o valor de $\boldsymbol{\theta}$ que minimiza,

$$\sum_{n=1}^{N}\{y_{(n)} - f(X_n, \boldsymbol{\theta})\}^\top \boldsymbol{\Omega}^{-1}\{y_{(n)} - f(X_n, \boldsymbol{\theta})\}, \tag{22}$$

em que, $y_{(n)}^\top$ e $f(X_n, \boldsymbol{\theta})^\top$ são a n-ésima linha de $\mathbf{Y}$ e $F(X, \boldsymbol{\theta})$, respectivamente. Desde que (22) dependa de $\boldsymbol{\Omega}$ desconhecido, um procedimento em dois estágios de estimação é utilizado como proposto por Zellner (1962). Primeiro, o modelo para cada resposta individual é ajustado por mínimos quadrados ordinários. Que é, se denota por θ_m um subconjunto de $\boldsymbol{\theta}$ ao qual está incluso no m-ésimo modelo funcional, suas estimativas de mínimos quadrados, $\tilde{\theta}_m$, é obtido pela minimização,

$$[y_m - f_m(\mathbf{X}, \theta_{(m)})]^\top [y_m - f_m \mathbf{X}, \theta_{(m)}],$$

em que y_m e $f_m(\mathbf{X}, \boldsymbol{\theta}_{(\mathbf{m})})$ são a m-ésima coluna de $\mathbf{Y}$ e $f(\mathbf{X}, \boldsymbol{\theta})$. Os resíduos de mínimos quadrados, $\tilde{z}_m$, são definidos por $\tilde{z}_m = y_m - f_m(\mathbf{X}, \boldsymbol{\theta}_{(\mathbf{m})})$. Pode-se substituir o $\boldsymbol{\Omega}$ por $\tilde{\boldsymbol{\Omega}}$, que é definido como,

$$\tilde{\boldsymbol{\Omega}} = N^{-1}\tilde{\mathbf{Z}}^\top \tilde{\mathbf{Z}},$$

em que, $\tilde{\mathbf{Z}} = (\tilde{z}_1, \cdots, \tilde{z}_M)$. Dessa forma, as propriedades assintóticas de $\tilde{\boldsymbol{\theta}}$ podem ser obtidas por meio da teoria assintótica univariada de estimação de mínimos quadrados não linear (GALLANT, 1987; WU, 1981; MALINVAUD, 1970; JENNRICH, 1969).

Os métodos de mínimos quadrados generalizados não requerem suposição de normalidade e os programas para regressão não linear univariada podem ser usados com menor modificações. Entretanto, a estimativa de $\tilde{\boldsymbol{\Omega}}$ de $\boldsymbol{\Omega}$ pode não ser tão precisa como o estimador de máxima verossimilhança de $\tilde{\boldsymbol{\Omega}}$.

2.8.1.4 Método da máxima verossimilhança

Pode-se mostrar que o estimador bayesiano $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ ao qual minimiza o critério determinante é também um estimador de máxima verossimilhança sobre certas condições de regularidade, considerando-se a distribuição assintótica do estimador de máxima verossimilhança. Desta forma, o estimador de máxima verossimilhança de $\boldsymbol{\Omega}$ é,

$$\tilde{\boldsymbol{\Omega}} = N^{-1}\hat{\mathbf{Z}}^{\top}\hat{\mathbf{Z}}.$$

Sob as condições de regularidade,

i) $\hat{\boldsymbol{\Omega}}$ e $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ são assintoticamente independente

ii) $N^{\frac{1}{2}}(\hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta})$ tem, assintoticamente uma distribuição normal multivariada com média zero e matriz de variâncias e covariâncias $\bar{I}^{-1}(\boldsymbol{\theta})$,

em que,

$$\bar{I}(\boldsymbol{\theta}) = \lim_{N\to\infty} \frac{1}{n}\sum_{n=1}^{N} I_n(\boldsymbol{\theta})$$

e $I_n(\boldsymbol{\theta})$ é a matriz de informação de $\boldsymbol{\theta}$ do n-ésimo conjunto experimental, ao qual é definido por,

$$I_n(\boldsymbol{\theta}) = \mathbf{X_n^{\top}}\boldsymbol{\Omega}^{\mathbf{-1}}\mathbf{X_n},$$

em que X_n é uma matriz $M \times P$ com o (i,j)-ésimo elemento $\partial f_m(X_n, \boldsymbol{\theta})/\partial \boldsymbol{\theta}_j$. Pelo fato de, $\boldsymbol{\Omega}$ ser desconhecido, a distribuição assintótica de $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ não pode ser usada diretamente para fazer inferências sobre $\boldsymbol{\theta}$. Entretanto, $\hat{\boldsymbol{\Omega}}$ provém independente informação sobre $\boldsymbol{\Omega}$ e a distribuição assintótica de $\hat{\boldsymbol{\Omega}}$ não depende de $\boldsymbol{\theta}$.

Kang e Bates (1990) comparam a estimação bayesiana, o método dos mínimos quadrados generalizados, o método da máxima verossimilhança, em relação aos estimadores de $\boldsymbol{\theta}$ e a matriz de variâncias e covariâncias. Para tanto, neste trabalho utilizou-se a metodologia de máxima verossimilhança. Em geral, a maioria das inferências para o modelo uniresposta pode ser estendida para o caso multiresposta no âmbito do presente processo de aproximação.

3 METODOLOGIA

Encontram-se nesta seção as principais metodologias que serviram de base para este trabalho, no que se refere a descrição do transporte da dinâmica do soluto e da água no solo, utilizando-se de modelos não lineares e modelos multiresposta e nas inferências realizadas por meio de aproximação e simulação.

3.1 Caracterização dos dados

Os dados utilizados são referentes ao trabalho desenvolvido no Laboratório de Física do Solo, do Departamento de Engenharia de Biosistemas, da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Esalq/USP, cujo objetivo foi montar um ensaio experimental em laboratório a fim de representar o comportamento do transporte da quantidade de água, e dos teores de nitrato e potássio, nos solos Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e Nitossolo Vermelho (NV), em que a vazão de entrada e a concentração de aplicação de solutos fossem conhecidas e a partir daí, analisar cada camada de solo separadamente em instantes pré-determinados.

Os solos foram coletados na camada de 0 a 0,30 m de profundidade, no município de Piracicaba-SP, em um Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e em um Nitossolo Vermelho (NV), classificados conforme EMBRAPA (2006). Em seguida, foram destorroados, secos ao ar e peneirados em uma malha de 2 mm, para realização das análises granulométricas. Amostras dos dois tipos de solo foram coletadas para a realização de uma análise química, a fim de se prover informações sobre as condições iniciais do solo, como, por exemplo, valor do potencial hidrogeniônico (pH), matéria orgânica (M.O.), capacidade de troca catiônica (CTC), e das concentrações de alguns íons fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), hidrogênio (H), alumínio (Al), conforme Tabela 1.

A determinação inicial dos elementos químicos é fundamental, em função da movimentação conjunta dos íons que já estavam presentes no solo e dos que foram aplicados em cada solução. A análise granulométrica, realizada encontrou texturas distintas, contrastantes e representativas para cada tipo de solo (Tabela 2). Essa distinção se faz necessária para a percepção das diferentes movimentações de cada soluto aplicado, causadas pela variação textural do solo e pela atividade de sua matriz.

Após a realização de todas as etapas citadas acima, o ensaio experimental foi realizado utilizando-se uma coluna segmentada de acrílico (Figura 3), que recebeu,

Tabela 1 - Caracterização química do Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e do Nitossolo Vermelho (NV)

Características	LVA	NV
pH ($CaCl_2$)	4,6	5,3
M.O. ($g\ dm^{-3}$)	11	15
P ($mg\ dm^{-3}$)	16	8
K ($mmol_c\ dm^{-3}$)	1	4,4
Ca ($mmol_c\ dm^{-3}$)	17	42
Mg ($mmol_c\ dm^{-3}$)	9	20
H+Al ($mmol_c\ dm^{-3}$)	25	28
Al ($mmol_c\ dm^{-3}$)	2	0
SB ($mmol_c\ dm^{-3}$)	27	66
CTC ($mmol_c\ dm^{-3}$)	52	94
Sat. Bases (V%)	52	70
Sat. Alumínio (V%)	7	0
$S - SO_4$ ($mg\ dm^{-3}$)	4	12

Tabela 2 - Caracterização física do Latossolo Vermelho Amarelo (LVA) e do Nitossolo Vermelho (NV)

Granulometria ($g\ kg^{-1}$)	LVA	NV
Areia grossa	290	90
Areia fina	520	190
Silte	27	318
Argila	163	402
Classe Textural*	FRANCO ARENOSA	ARGILOSA
Densidade do solo ($kg\ m^{-3}$)	1,5	1,35
Densidade de particulas ($kg\ m^{-3}$)	2,6	2,73
Porosidade ($dm^3\ dm^{-3}$)	42,3	50,5
k_0 ($kg\ m^{-3}$)	9,522	7,814

(Adaptado de Pinho, 2009).

em seu interior, um tratamento com areia, com o objetivo de aumentar sua rugosidade e evitar possíveis fluxos preferenciais durante sua execução.

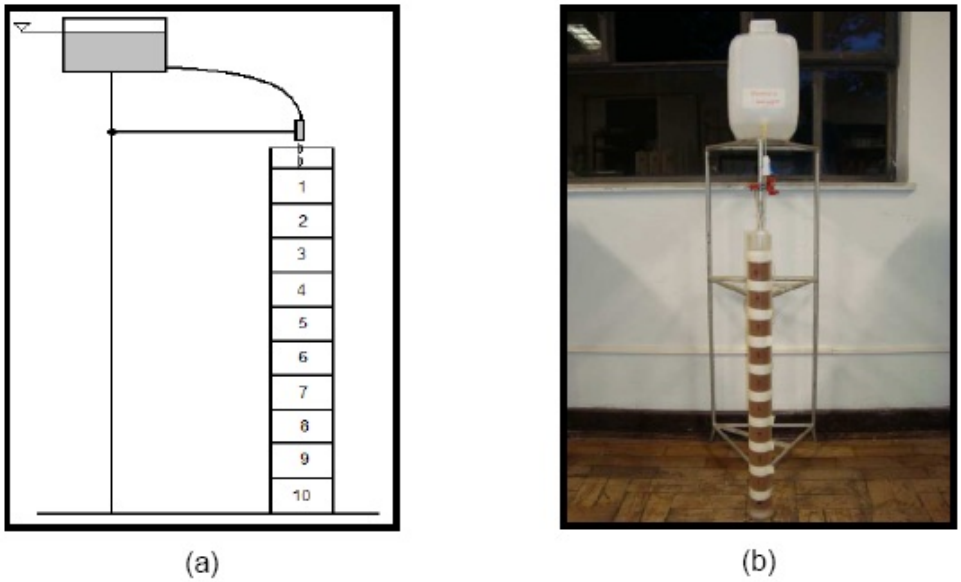

Figura 3 - Esquema ilustrativo do ensaio experimental (a) e montado em laboratório para elaboração dos perfis de água e solutos em coluna segmentada (b) (Adaptado de Pinho, 2009)

A coluna utilizada (Figura 3) possuia dimensões com 0,75 metros (m) de altura e 0,05 m de diâmetro, estando dividida em 11 anéis, 10 com 0,07 m de altura e o anel superior com apenas 0,05 m, repetidos três vezes. O anel superior tinha a função de proteção no momento da aplicação e também de auxiliar a verificação de uma possível lâmina da solução aplicada. A coluna foi preenchida de forma homogênea e uniforme, do décimo ao primeiro anel, e uma fita adesiva foi utilizada para vedar e unir um anel ao outro. Sobre a superfície do solo, no primeiro anel, foi colocada uma manta acrílica de forma circular, de área igual a área da seção interna da coluna, para que não ocorresse selamento da camada superficial, devido ao gotejamento da solução, e para melhorar a distribuição de aplicação sobre a superfície do solo. Todo o material foi pesado antes e depois do preenchimento da coluna, para obtenção da densidade do solo.

Foram utilizadas soluções de 50 mgL^{-1} de NO_3^{-1} e 2000 mgL^{-1} de K^+ com vazão de aplicação em torno 150 cm^3h^{-1}, para o LVA, e de 100 cm^3h^{-1} para o NV. O tempo total de aplicação compreende desde o início do gotejamento com cada solução até a chegada da frente de molhamento na metade do oitavo anel, permitindo-se a existência de

três fases distintas de umidade: solo saturado, nos dois primeiros anéis; fase de transição, sétimo e oitavo anéis; e solo seco, nono e décimo anéis. Depois de decorrido esse tempo de aplicação, relativo para cada tipo de solo, os anéis foram desmontados rapidamente e separados em recipientes numerados. Em seguida, de cada recipiente, foi retirada uma pequena amostra de solo para determinação do conteúdo de água e do teor de soluto para cada anel, permitindo a elaboração dos perfis dos teores ao longo de toda a coluna do solo.

3.2 Modelos avaliados na descrição da curva de transporte

Os modelos mais adequados para descrever o comportamento dos solutos e da água ao longo do perfil do solo, no presente caso, são aqueles que apresentam forma sigmoidal e dentre eles, o modelo logístico com quatro parâmetros tem se destacado em algumas aplicações. Pinheiro e Bates (2000), assumiram a seguinte estrutura não linear

$$f(x_n; \boldsymbol{\theta}) = \theta_1 + \frac{\theta_2 - \theta_1}{1 + \exp\left[\left(\theta_3 - x_n\right)/\theta_4\right]},$$

em que x_n é a profundidade (m) associada ao n-ésimo teor de soluto, denotado por y_n, para $n = 1, \ldots, N$, e $\boldsymbol{\theta} = (\theta_1, \ldots, \theta_4)^\top$ é o vetor de parâmetros desconhecidos.

Dessa forma, os parâmetros do modelo (17) podem ser interpretados da seguinte forma,

i) θ_1 é a assíntota horizontal quando a profundidade tende a infinito ($x \to \infty$);

ii) θ_2 é a assíntota horizontal quando a profundidade tende a um valor infinito negativo ($x \to -\infty$);

iii) θ_3 é o valor de x no ponto de inflexão. A este valor de x da resposta está no ponto médio entre as assíntotas.

iv) θ_4 é o parâmetro de escala do eixo x. Quando $x = \theta_3 + \theta_4$, a resposta é $\theta_1 + (\theta_2 - \theta_1)/(1 - e^{-1})$, ou cerca de três quartos da distância de θ_1 para θ_2.

Os parâmetros do modelo (modelo 17) pode ser observado na Figura (4).

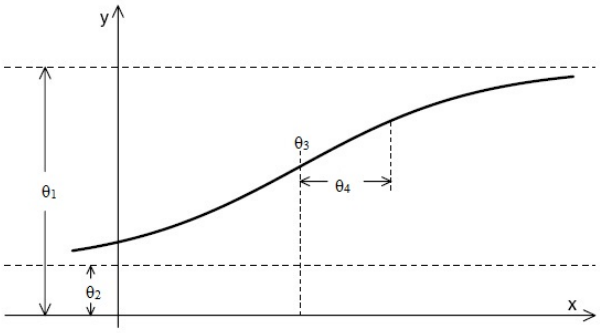

Figura 4 - Representação gráfica do modelo logístico com quatro parâmetros. Os parâmetros são a assintota horizontal θ_1 quando $x \to \infty$, a assíntota horizontal θ_2 quando $x \to -\infty$, o valor de x no ponto de inflexão (θ_3), e um parâmetro de escala θ_4

O modelo logístico com três parâmetros é um caso especial do logístico de quatro parâmetros, em que, uma das assíntotas horizontais é zero. É possível escrevê-lo como

$$f(x_n; \boldsymbol{\theta}) = \frac{\theta_1}{1 + \exp\left[(\theta_2 - x_n)/\theta_3\right]}, \quad \boldsymbol{\theta} = (\theta_1, \theta_2, \theta_3).$$

Se $\theta_3 > 0$, então θ_1 é a assíntota horizontal quando $x \to \infty$ e 0 é a assíntota horizontal quando $x \to -\infty$. Se $\theta_3 < 0$, esses papéis são invertidos. O parâmetro θ_2 é o valor de x para o qual a resposta é $\theta_1/2$. Este é o ponto de inflexão da curva. O parâmetro de escala θ_3 representa a distância no eixo x entre o ponto de inflexão e o ponto em que a resposta é $\theta_1/(1 + e^{-1}) \approx 0,73\theta_1$. Os parâmetros do modelo (10) são apresentados na Figura 5.

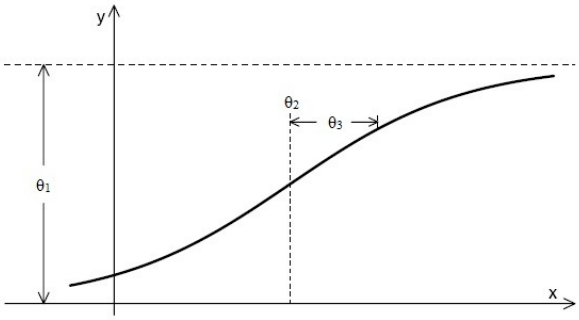

Figura 5 - Representação gráfica do modelo logístico com três parâmetros, sendo θ_1 a assíntota horizontal assíntota quando $x \to \infty$, θ_2, o valor de x para o qual $y = (\theta_1)/2$, e θ_3 é o parâmetro de escala sobre o eixo x

3.3 Estimação e inferência dos parâmetros do modelo logístico

Para a estimação dos parâmetros do modelo não linear foi utilizada a técnica dos mínimos quadrados ordinários, com o uso do método iterativo de Gauss-Newton (BATES; WATTS, 1988). Os valores iniciais utilizados para obtenção das estimativas dos parâmetros, em cada um dos conjuntos de dados, referentes aos dois tipos de solos, foram encontradas por uma função no *software* R versão 2.15.1 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2012) que gera os valores iniciais, encontrada na *self-starting nonlinear models* (Anexo B) desenvolvido por Pinheiro e Bates (2000).

Dentre as estatísticas fornecidas pelo procedimento de estimação, foram obtidos intervalos de confiança para os parâmetros e a correlação entre eles, bem como o coeficiente de determinação assintótico (R_a^2). Para a comparação do modelo logístico com três e com quatro parâmetros foi utilizado o erro quadrático médio (EQM) e o critério de informação de Akaike (AIC).

Medidas de não linearidade conforme Bates e Watts (1980), foram calculadas afim de se conhecer a linearidade do modelo, para tanto fez-se necessário o uso de alguns procedimentos.

Seja

$$f(\boldsymbol{\theta}) = \begin{bmatrix} f_1(\boldsymbol{\theta}) \\ \vdots \\ f_N(\boldsymbol{\theta}) \end{bmatrix},$$

em que $f(x_i, \boldsymbol{\theta})$, $i = 1, ..., J$, a função de regressão.

Primeiramente deve-se obter as matrizes $V_{\cdot}$ e $V_{\cdot\cdot}$

$$V_{\cdot} = \left.\frac{\partial f(\boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta}}\right|_{\boldsymbol{\theta}=\hat{\boldsymbol{\theta}}} = \begin{bmatrix} \dot{v}_{11} & \cdots & \dot{v}_{1P} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \dot{v}_{N} & \cdots & \dot{v}_{NP} \end{bmatrix}_{N\times J},$$

em que $\dot{v}_{ij} = \left.\frac{\partial f_i(\boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_j}\right|_{\boldsymbol{\theta}=\hat{\boldsymbol{\theta}}}$ e

$$V_{\cdot\cdot} = \left.\frac{\partial^2 f(\boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta} \partial \boldsymbol{\theta}^\top}\right|_{\boldsymbol{\theta}=\hat{\boldsymbol{\theta}}} = \begin{bmatrix} \ddot{\mathbf{v}}_{\mathbf{11}} & \cdots & \ddot{\mathbf{v}}_{\mathbf{1P}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \ddot{\mathbf{v}}_{\mathbf{P1}} & \cdots & \ddot{\mathbf{v}}_{\mathbf{PP}} \end{bmatrix}_{P\times N},$$

em que $\ddot{\mathbf{v}}_{\mathbf{ij}} = \begin{bmatrix} \left.\frac{\partial^2 f_i(\boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta}_i \partial \boldsymbol{\theta}_j}\right|_{\boldsymbol{\theta}=\hat{\boldsymbol{\theta}}} \\ \vdots \\ \left.\frac{\partial^2 f_n(\boldsymbol{\theta})}{\partial \boldsymbol{\theta}_i \partial \boldsymbol{\theta}_j}\right|_{\boldsymbol{\theta}=\hat{\boldsymbol{\theta}}} \end{bmatrix}$.

O passo seguinte é decompor a matriz $V_{\cdot}$ num produto de duas matrizes $\mathbf{Q}$ e $\mathbf{R}$, ou seja, $V_{\cdot} = \mathbf{Q} \times \mathbf{R}$ em que $\mathbf{Q}$ é uma matriz ortogonal e

$$R = \begin{bmatrix} \tilde{R}_{P\times P} \\ \cdots\cdots\cdots \\ \mathbf{0}_{(N-P)\times P} \end{bmatrix},$$

em que $\tilde{R}_{P\times P}$ é triangular superior e invertível, como $\mathbf{Q}$ é ortogonal isso é equivalente a encontrar $\mathbf{Q}$ e $\mathbf{R}$ tais que $\mathbf{Q} \times \mathbf{V} = \mathbf{R}$. As matrizes $\mathbf{Q}$ e $\mathbf{R}$ podem ser obtidas a partir da decomposição de $\mathbf{Q} \times \mathbf{R}$.

Em seguida é preciso obter a matriz $U_{\cdot\cdot} = L^\top V_{\cdot\cdot} L$ em que $L = \tilde{R}^{-1}_{p\times p}$. Esse procedimento é definido considerando-se os vetores $\ddot{\mathbf{v}}_{\mathbf{ij}}$, como elementos da matriz $V_{\cdot\cdot}$ e portanto $U_{\cdot\cdot}$ é da forma

$$\begin{bmatrix} \mathbf{U}_{11} & \cdots & \mathbf{U}_{1P} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{U}_{P1} & \cdots & \mathbf{U}_{PP} \end{bmatrix},$$

em que $\mathbf{U}_{PP}$ é um vetor $n \times 1$.

É preciso também obter a matriz $A_{\cdot\cdot} = Q^\top U_{\cdot\cdot}$, em que o produto é definido por

$$Q^\top U_{\cdot\cdot} = \begin{bmatrix} \left(Q^\top \mathbf{U}_{11}\right) & \cdots & \left(Q^\top \mathbf{U}_{1P}\right) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left(Q^\top \mathbf{U}_{P1}\right) & \cdots & \left(Q^\top \mathbf{U}_{PP}\right) \end{bmatrix},$$

em que $\left(Q^\top \mathbf{U}_{ij}\right)$ é um vetor de dimensões $N \times 1$.

Essa matriz é denominada por Bates e Watts (1980) de matriz de aceleração,

e ela é da forma

$$A_{..} = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11,1} \\ \vdots \\ a_{11,N} \end{bmatrix} & \cdots & \begin{bmatrix} a_{1P,1} \\ \vdots \\ a_{1P,N} \end{bmatrix} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \begin{bmatrix} a_{P1,1} \\ \vdots \\ a_{P1,N} \end{bmatrix} & \cdots & \begin{bmatrix} a_{PP,1} \\ \vdots \\ a_{PP,N} \end{bmatrix} \end{bmatrix}_{P\times N},$$

em que

$$\begin{bmatrix} a_{11,i} & \cdots & a_{1P,i} \\ a_{21,i} & \cdots & a_{2P,i} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{P1,i} & \cdots & a_{PP,i} \end{bmatrix},$$

é denominada face i da matriz $A_{..}$, $i = 1, ..., n$.

Seja $A_{..}^T$ a matriz constituída das primeiras faces de $A_{..}$ e $A_{..}^N$ a matriz constituída das últimas faces $N - P$ ou seja,

$$A_{..}^T = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11,1} \\ \vdots \\ a_{11,P} \end{bmatrix} & \cdots & \begin{bmatrix} a_{1P,1} \\ \vdots \\ a_{1P,P} \end{bmatrix} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \begin{bmatrix} a_{P1,1} \\ \vdots \\ a_{P1,P} \end{bmatrix} & \cdots & \begin{bmatrix} a_{PP,1} \\ \vdots \\ a_{PP,N} \end{bmatrix} \end{bmatrix}_{P\times P}$$

e

$$A_{..}^N = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11,P+1} \\ \vdots \\ a_{11,N} \end{bmatrix} & \cdots & \begin{bmatrix} a_{1P,P+1} \\ \vdots \\ a_{1P,N} \end{bmatrix} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \begin{bmatrix} a_{P1,P+1} \\ \vdots \\ a_{P1,n} \end{bmatrix} & \cdots & \begin{bmatrix} a_{PP,P+1} \\ \vdots \\ a_{PP,N} \end{bmatrix} \end{bmatrix}_{P\times(N-P)}.$$

Então, obtêm-se

$$\gamma^N = \max_d \gamma_d^N \quad e \quad \gamma^T = \max_d \gamma_d^T,$$

em que $\gamma_d^N = \left\| d^\top A_{..}^N d \right\|$ e $\gamma_d^\top = \left\| d^\top A_{..}^\top d \right\|$ são respectivamente a curvatura intrínseca e a curvatura devido a parametrização correspondentes a uma particular direção do espaço paramétrico em que $\|d\| = 1$

A obtenção da medida de viés de Box também envolve $\mathbf{F}_i$ e $\mathbf{H}_i$, pode ser obtida pela Equação (8). O vício relativo assintótico (VR_a) foi definido em relação ao erro padrão da estimativa (ep), calculado por

$$VR_a = 100 \times \frac{B\left(\hat{\theta}_i\right)}{ep\left(\hat{\theta}_i\right)},$$

em que $ep(\hat{\theta}_i)$ é o erro padrão de θ_i.

Estudos de simulação, por meio da técnica *bootstrap* foram conduzidos para avaliar as propriedades dos estimadores de mínimos quadrados dos parâmetros sob o modelo em estudo. Foram gerados $N = 1.000$ experimentos aleatórios, assumindo-se como modelos, o logístico com quatro e com três parâmetros, sendo os erros independentes e provenientes de uma amostra com distribuição normal com variância constante. Os valores simulados dos parâmetros e da variância foram os obtidos pelo ajuste de mínimos quadrados dos modelos aos dados.

De acordo com as 1.000 estimativas foram construídos histogramas com a finalidade de verificar o comportamento da distribuição de frequência, calculado o viés e os intervalos de confiança *bootstrap*. Também foram encontrados os primeiros quatro momentos amostrais centrado na média dessas 1.000 estimativas, com o objetivo da realização do teste de assimetria e curtose assintótico. Assim, o i-ésimo momento amostral centrado na média é dado por:

$$m_i = \frac{\sum_{j=1}^{N} \left(\theta_j - \bar{\theta}_i\right)^i}{N},$$

em que $\theta_j - \bar{\theta}_i$ é o desvio de cada estimativa em relação a média *bootstrap*.

O viés relativo por reamostragem *bootstrap* VR_b, foi obtido por

$$VR_b = 100 \times \frac{\bar{\theta}_i - \hat{\theta}_i}{ep\left(\hat{\theta}_i\right)},$$

em que $\hat{\theta}_i$ é a estimativa de mínimos quadrados do modelo.

O teste de normalidade de Shapiro-Wilk foi aplicado ao conjunto de estimativas dos parâmetros obtidos por reamostragem e os coeficientes de assimetria e curtose foram comparados com seus valores esperados sob amostragem de dados de distribuição normal (0 e 3, respectivamente) para se conhecer qual componente está associada a desvios de normalidade. Obteve-se também o intervalo de confiança percentil que consiste em tomar o $N\alpha/2$ -ésimo e o $N\left(1-\alpha/2\right)$ elementos da amostra ordenada de estimativas. Para esse caso, $N = 1.000$, tem-se que obter $\theta^*_{(25)}$ e $\theta^*_{(975)}$.

Após a verificação de igualdade entre os parâmetros procedeu-se a análise multiresposta, sendo possível, por meio desta análise, verificar a influência que um íon exerce sobre o outro.

3.4 Estimação e inferência do modelo multiresposta

Pelo que foi visto em Bates e Watts (1988), as análises de dados utilizando modelos multiresposta são caracterizadas por experimentos, nos quais há M respostas medidas em N observações experimentais e que os modelos das M respostas dependem de um total P de parâmetros $\boldsymbol{\theta}$, e para o caso experimental em questão o modelo pode ser escrito como

$$y_{nm} = f_m(X_n; \boldsymbol{\theta}) + z_{nm} \quad \text{com} \quad n = 1, \ldots, 10 \quad , m = 1, 2$$

em que $n = 1, \ldots, 10$ são dez perfis (m) ao longo do solo, e $m = 1, 2$ duas respostas, a concentração de potássio (mg/L) e a concentração de nitrato (mg/L).

Segundo Bates e Watts (1987) a obtenção das estimativa para os modelos não lineares multirespostas, por meio de procedimentos iterativos, é sujeito a dificuldades práticas. Os autores afirmam que a maior dificuldade de se utilizar os recursos computacionais para encontrar as estimativas multirespostas é a presença da matriz Hessiana ser positiva definida.

Em função da dificuldade apresentada no ajuste do modelo não linear multiresposta, o ajuste do modelo multiresposta se deu por meio da combinação de modelos polinomiais representados da seguinte forma:

i) Modelo ajustado para o solo LVA

$$f_1\left(x_i, \theta\right) = \theta_{11}x_i^3 + \theta_{21}x_i^2 + \theta_{31}x_i + \theta_4$$
$$f_2\left(x_i, \theta\right) = \theta_{12}x_i^3 + \theta_{22}x_i^2 + \theta_{32}x_i + \theta_4$$

ii) Modelo ajustado para o solo NV

$$f_1(x_i, \theta) = \theta_{11}x_i^2 + \theta_{21}x_i + \theta_{31}$$
$$f_2(x_i, \theta) = \theta_{12}x_i^3 + \theta_{22}x_i^2 + \theta_{32}x_i + \theta_{42}$$

Para obtenção das estimativas dos parâmetros do modelo multiresposta é necessário o uso de valores iniciais, sendo assim, as estimativas dos parâmetros do modelo unirespostas foram combinadas, e por meio dessa combinação originou-se um vetor $\boldsymbol{\theta}$ de parâmetros, com $\boldsymbol{\theta}$ sendo um vetor que engloba todos os parâmetros. Análises gráficas também podem ser utéis nesses casos.

Uma vez conhecida $\hat{\boldsymbol{\Omega}}$, o modelo multiresposta pode ser transformado em um modelo uniresposta (GALLANT, 1987). Seja, $\mathbf{R_1}$ o fator de *Cholesky* de $\boldsymbol{\Omega}$, tal que $\hat{\boldsymbol{\Omega}} = \mathbf{R_1^T R_1}$ e seja *vec* o operador que empilha as colunas de uma matriz em um vetor. Em seguida, o modelo transformado pode ser expresso como

$$\left(\mathbf{R_1^{-T}} \otimes \mathbf{I_N}\right) y = \left(\mathbf{R_1^{-T}} \otimes \mathbf{I_N}\right) f + \left(\mathbf{R_1^{-T}} \otimes \mathbf{I_N}\right) \mathbf{z}, \tag{23}$$

em que $\otimes$ indica o produto de *Kronecker*, I_N é a matriz identidade $N \times N$, $y = \text{vec}(\mathbf{Y})$, $f = \text{vec}(\mathbf{F})$ e $z = \text{vec}(\mathbf{Z})$. Esta transformação das respostas, cria um conjunto de respostas independentes com variância única, sendo assim,

$$\text{cov}\left\{\left(\mathbf{R_1^{-T}} \otimes \mathbf{I_N}\right) \mathbf{z}\right\} = \left(\mathbf{R_1^{-T}} \otimes \mathbf{I_N}\right) (\boldsymbol{\Omega} \otimes I_N) \left(\mathbf{R_1^{-T}} \otimes \mathbf{I_N}\right) = \mathbf{I_{NM}}.$$

Também $tr\left(\boldsymbol{\Omega}^{-1}\mathbf{Z}^\top\mathbf{Z}\right)$ é a soma dos quadrados do modelo transformado. Para tanto, usa-se uma aproximação linear para as funções de modelo acerca de $\hat{\boldsymbol{\theta}}$

$$f(\boldsymbol{\theta}) \approx f\left(\hat{\boldsymbol{\theta}}\right) + V\left(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}\right),$$

em que $\mathbf{V}$ é a matriz $NM \times P$ derivada de f com respeito a $\boldsymbol{\theta}$ e avaliada em $\hat{\boldsymbol{\theta}}$. Aplicando o operador da mesma transformação em (23), obtém-se a matriz $nJ \times P$, devido a transformação $\mathbf{W} = \left(\mathbf{R_1^{-T}} \otimes \mathbf{I_n}\right) \mathbf{V}$, que desempenha o mesmo papel que a matriz derivada regressão não linear uniresposta. Vários resultados de inferência podem ser obtido a partir desta aproximação, por analogia com o caso uniresposta. Assim, a matriz de variâncias e covariâncias é

$$\text{cov}\left(\hat{\boldsymbol{\theta}}\right) = \left(\mathbf{W^T W}\right)^{-1} = \left[\mathbf{V^T}\left(\boldsymbol{\Omega^{-1}} \otimes \mathbf{I_n}\right)\mathbf{V}\right]^{-1}. \tag{24}$$

Pode-se mostrar que,

$$\mathbf{V}^T \left(\boldsymbol{\Omega}^{-1} \otimes \mathbf{I}_n\right) \mathbf{V} = \sum \mathbf{X}_i^T \boldsymbol{\Omega}^{-1} \mathbf{X}_i = n\boldsymbol{\Lambda}_L,$$

esta é a mesma matriz de variâncias e covariâncias estimada assintóticamente pelo estimador de máxima verosimilhança de $\boldsymbol{\theta}$.

A matriz $(\mathbf{W^T W})^{-\mathbf{1}}$ pode ser usada apenas como na regressão linear múltipla para construir regiões de confiança para $\boldsymbol{\theta}$ ou seus coeficientes, e bandas de confiança para as funções do modelo. Estas equações não têm um fator de escala s^2 como no caso uniresposta porque a matriz $\mathbf{W}$ é derivada das respostas transformadas de modo a que as suas variâncias estimadas são iguais a um. Para fins de cálculo, é possível a utilização do *software* desenvolvido para a análise com única resposta.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Descreve-se nesta seção os resultados do comportamento dos modelos por meio de aproximação assintótica e posteriormente, realiza-se o processo de simulação, verificando-se a distribuição amostral dos parâmetros. Em seguida, foi realizada uma análise multiresposta, verificando se houve ganho em precisão dos resultados, quando se levou em consideração a resposta conjunta das variáveis.

4.1 Ajuste e resultados inferenciais

Primeiramente foi traçado o perfil de comportamento dos íons potássio e nitrato, e da umidade do solo, ao longo da perfil para cada repetição nos dois tipos de solos. Com isso, verificou-se um comportamento similar entre os perfis, dando indicativos de que o uso de um modelo não linear é justificado para analisar a relação entre o concentração dos íons em função das camadas existentes no solo não saturado, conforme apresentado na Figura 6.

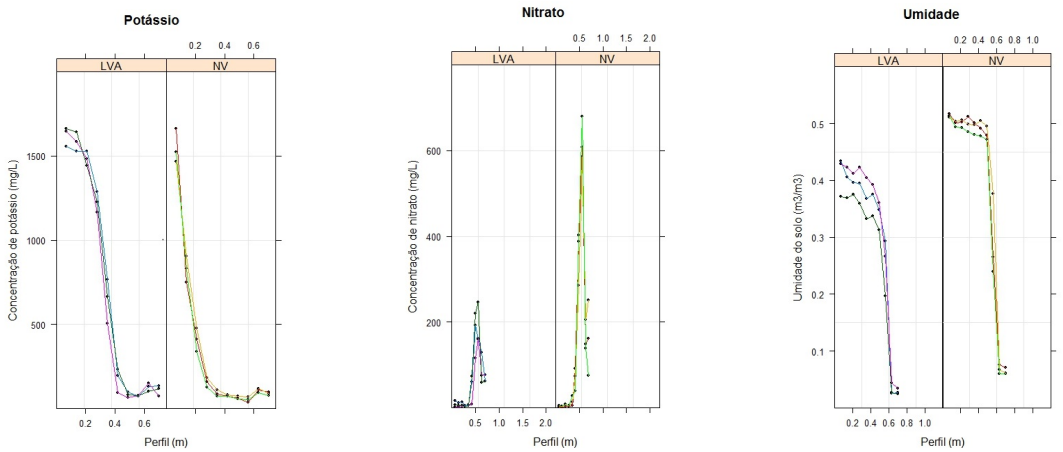

Figura 6 - Perfis individuais por solos para a concentração de potássio, nitrato e umidade do solo

A inspeção gráfica dos dados observados sugeriu que os modelos sigmodais se ajustariam melhor aos dados provenientes desses tratamentos, para tanto, os valores iniciais foram obtidos por meio da função *getInitial SSfpl* (Anexo B) para o modelo logístico com quatro parâmetros e a função *getInitial SSlogis* (Anexo B) para o modelo com três parâmetros, promovendo-se convergência para todos os ajustes requeridos ao modelo logístico, os quais estão dispostos na Tabela 3. No que se refere ao teor de nitrato,

só foi possível o ajuste do modelo para a variável transformada pelo logaritmo neperiano. Os valores iniciais dos parâmetros, fornecidos para o processo de ajuste dos modelos propostos, resultaram na convergência e as funções utilizadas para obtenção dos valores iniciais podem ser aplicada em outras situações, porém deve-se verificar similaridade entre as mesmas.

Tabela 3 - Valores iniciais dos parâmetros para o ajuste do modelo logístico com três e com quatro parâmetros na descrição da concentração de potássio, do logaritmo da concentração de nitrado (Log.nitrato) e da umidade do solo nos solos LVA e NV

Solo	Parâmetros	Potássio	Log.nitrato	Umidade	Potássio	Log.nitrato	Umidade
LVA	θ_1	1599,54	1,47	0,38	1620,77	5,19	0,38
	θ_2	89,77	4,71	0,57	0,32	0,32	0,57
	θ_3	0,32	0,39	-0,03	-0,04	0,13	-0,02
	θ_4	0,04	0,02	-0,02			
NV	θ_1	1716,54	1,22	0,50	1925,51	5,83	0,50
	θ_2	71,78	5,60	0,57	0,14	0,33	0,57
	θ_3	0,15	0,38	-0,03	-0,05	0,085	-0,03
	θ_4	0,04	0,03	-0,03			

Após a obtenção dos valores iniciais ajustou-se o modelo logístico com quatro e com três parâmetros para a concentração de potássio, o logaritmo da concentração de nitrato e a umidade do solo para ambos os solos.

Ratkowsky (1983) apresentou uma abordagem abrangente unificada para estudar as propriedades estatísticas dos modelos não lineares, como o logístico de quatro parâmetros, ajustados por mínimos quadrados, em seu trabalho enfatizou a conveniência de procurar e encontrar modelos de regressão não lineares, cujas propriedades estatísticas se aproximem as dos modelos de regressão linear. Além do que, para Ratkowsky e Reedy (1986) a medição de parâmetros de maneira individual, apresenta vantagens, pois, o comportamento do estimador de mínimos quadrados de cada parâmetro é independente da escolha dos outros parâmetros. Em função dessas vantagens, procurou-se avaliar os modelos separadamente como se segue.

As estimativas encontradas para os parâmetros do modelo obtida por meio de aproximação assintótica, bem como os valores do erro padrão da estimativa, o valor-p,

o viés de Box e os intervalos de confiança a 95%, para a concentração de potássio estão nas Tabelas 4 e 5, o logaritmo da concentração de nitrato nas Tabelas 6 e 7 e para a umidade do solo, nas Tabelas 8 e 9, encontrados ao longo do perfil do solo. Observa-se que a maioria dos parâmetros são significativamente diferente de zero a 95%, pois o intervalo assíntótico não contém a constante zero, exceto para o θ_4 no que se refere a concentração do logaritmo de nitrato no solo LVA (Tabela 6) e para o θ_2 em relação da umidade do solo (Tabela 8).

Tabela 4 - Estimativas dos parâmetros do modelo logístico com quatro parâmetros, erros padrão da estimativa (E.P.E.), valores p para o teste t, Viés de Box (%) e intervalos de confiança assintótico (IC) de 95%, para a concentração de potássio ao longo do perfil nos solos LVA e NV

Solo	Parâmetros	Estimativas	E.P.E.	Valor-p	Viés de Box	IC (95%)
LVA	θ_1	1600,0000	19,9500	<0,0001	0,0290	(1558,5310; 1640,5590)
	θ_2	89,7700	14,6200	<0,0001	-0,2694	(59,7142; 119,8304)
	θ_3	0,3234	0,0030	<0,0001	-0,0046	(0,3171; 0,3296)
	θ_4	0,0396	0,0026	<0,0001	0,0487	(0,0342; 0,0450)
NV	θ_1	1717,0000	65,7800	<0,0001	0,3409	(1581,3340; 1851,7490)
	θ_2	71,7900	10,1400	<0,0001	-0,2680	(50,9440; 92,6308)
	θ_3	0,1536	0,0153	<0,0001	-0,2423	(0,1435; 0,1636)
	θ_4	0,0419	0,0033	<0,0001	0,2852	(0,0351; 0,0487)

Nas Figuras 7 a 9 são apresentados os ajustes para cada íon e para a umidade do solo para os dois tipos de solos. Dos 2000 mg L^{-1} aplicados de potássio, os valores máximos encontrados para os dois solos foram semelhantes. A maior diferença entre as curvas do LVA e do NV foi notada por meio dos valores de concentração relativos aos cinco primeiros anéis, demonstrando-se que a textura dos solos diferenciou os perfis de potássio principalmente quanto à sua profundidade de alcance na coluna. No LVA, o íon alcançou maiores profundidades ao longo da coluna. No NV grande parte do soluto aplicado ficou retida nos primeiros anéis da coluna e, do restante, muito pouco chegou ao final dela. Esse efeito está diretamente relacionado à interação do potássio, um cátion, com as cargas negativas existentes no solo, fazendo com que fique eletrostaticamente retido à sua micela. Foram observadas, para as profundidades de 0,07 m, 0,14 m e 0,21 m, respectivamente,

Tabela 5 - Estimativas dos parâmetros do modelo logístico com três parâmetros, erros padrão da estimativa (E.P.E.), valores p para o teste t, Viés de Box (%) e intervalos de confiança assintótico (IC) de 95%, para a concentração de potássio ao longo do perfil nos solos LVA e NV

Solo	Parâmetros	Estimativas	E.P.E.	Valor-p	Viés de Box	IC (95%)
LVA	θ_1	1621,0000	32,2300	<0,0001	0,0690	(1554,6328; 1686,9109)
	θ_2	0,3289	0,0046	<0,0001	-0,0309	(0,3193; 0,3384)
	θ_3	-0,0470	0,0039	<0,0001	0,0489	(-0,0550; -0,0389)
NV	θ_1	1926,0000	179,7000	<0,0001	1,5938	(1556,8321; 2294,1916)
	θ_2	0,1443	0,0134	<0,0001	-1,2823	(0,1167; 0,1718)
	θ_3	-0,0552	0,0065	<0,0001	0,6209	(-0,0686; -0,0418)

Tabela 6 - Estimativas dos parâmetros do modelo logístico com quatro parâmetros, erros padrão da estimativa (E.P.E.), valores p para o teste t, Viés de Box (%) e intervalos de confiança assintótico (IC) de 95%, para o logaritmo da concentração de nitrato ao longo do perfil nos solos LVA e NV

Solo	Parâmetros	Estimativas	E.P.E.	Valor-p	Viés de Box	IC (95%)
LVA	θ_1	1,4764	0,1648	<0,0001	-0,2576	(1,1376; 1,8152)
	θ_2	4,7132	0,1654	<0,0001	0,0580	(4,3732; 5,0532)
	θ_3	0,3994	0,0144	<0,0001	1,6246	(0,3698; 0,4291)
	θ_4	0,0164	0,0099	0,1090	-34,7603	(-0,0039; 0,0367)
NV	θ_1	1,2259	0,2009	<,00001	-1,1259	(0,8128; 1,6390)
	θ_2	5,6050	0,2028	<,00001	0,2604	(5,1881; 6,0219)
	θ_3	0,3880	0,0118	<,00001	0,0173	(0,3636; 0,4124)
	θ_4	0,0332	0,0095	0,0017	0,9880	(0,0136; 0,0528)

concentrações médias aproximadas de 1622, 1586 e 1484 mg L^{-1}, para o LVA, e de 1552, 828 e 408 mg L^{-1}, para o NV. Este comportamento reflete o retardamento ocorrido para o potássio em relação à frente de molhamento, considerando-se os dois tipos de solos diferentes.

De maneira inversa ao comportamento do potássio, os valores das concen-

Tabela 7 - Estimativas dos parâmetros do modelo logístico com três parâmetros, erros padrão da estimativa (E.P.E.), valores p para o teste t, Viés de Box (%) e intervalos de confiança assintótico (IC) de 95%, para o logaritmo da concentração de nitrato ao longo do perfil nos solos LVA e NV

Solo	Parâmetros	Estimativas	E.P.E.	$Valor - p$	Viés de Box	IC (95%)
LVA	θ_1	5,1985	0,6889	<0,0001	4,0554	(3,7850; 6,6121)
	θ_2	0,3273	0,0529	<0,0001	4,3777	(0,2187; 0,4360)
	θ_3	0,1304	0,0404	0,0033	4,4291	(0,0473; 0,2135)
NV	θ_1	5,8380	0,3878	<0,0001	0,8946	(5,0350; 6,6266)
	θ_2	0,3390	0,0228	<0,0001	0,6797	(0,2921; 0,3859)
	θ_3	0,0857	0,0185	<0,0001	0,9123	(0,0477; 0,1237)

Tabela 8 - Estimativas dos parâmetros, erros padrEstimativas dos parâmetros do modelo logístico com três parâmetros, erros padrão da estimativa (E.P.E.), valores p para o teste t, Viés de Box (%) e intervalos de confiança assintótico (IC) de 95%, para a umidade do solo transportado ao longo do perfil nos solos LVA e NV

Solo	Parâmetros	Estimativas	E.P.E.	Valor-p	Viés de Box	IC (95%)
LVA	θ_1	0,3852	0,0073	<0,0001	0,0410	(0,3701; 0,4002)
	θ_2	0,0139	0,0201	0,4944	-11,3504	(-0,0274; 0,0553)
	θ_3	0,5718	0,0069	<0,0001	0,0156	(0,5575; 0,5861)
	θ_4	0,0255	0,0069	0,0011	-2,1607	(0,0112; 0,0397)
NV	θ_1	0,4964	0,0038	<0,0001	0,0065	(0,4884; 0,5044)
	θ_2	0,0548	0,0093	<0,0001	-0,5866	(0,0356; 0,0739)
	θ_3	0,5618	0,0025	<0,0001	0,0123	(0,5565; 0,5670)
	θ_4	0,0250	0,0032	<0,0001	-0,5454	(0,0184; 0,0316)

trações de nitrato foram mais altos do sexto ao oitavo anel, coincidindo-se com a posição da frente de molhamento ao término do ensaio para os dois solos. Este efeito é atribuído à alta solubilidade do íon e à sua fraca interação com a matriz do solo (Figura 8). Para esses anéis, representativos das profundidades de 0,42 m, 0,49 m e 0,56 m, respectivamente, foram encontrados valores médios de 46, 176 e 189 mg L^{-1} para o LVA e de 61, 324 e 616 mg L^{-1} para o NV. Considerando-se tais valores médios, no NV ocorreram concentrações

Tabela 9 - Estimativas dos parâmetros do modelo logístico com quatro parâmetros, erros padrão da estimativa (E.P.E.), valores p para o teste t, Viés de Box (%) e intervalos de confiança assintótico (IC) de 95%, para a umidade do solo ao longo do perfil nos solos LVA e NV

Solo	Parâmetros	Estimativas	E.P.E.	Valor-p	Viés de Box	IC (95%)
LVA	θ_1	0,3865	0,0072	<0,0001	0,0450	(0,3715; 0,4014)
	θ_2	0,5742	0,0054	<0,0001	-0,0252	(0,5630; 0,5854)
	θ_3	-0,0294	0,0049	<0,0001	-0,1966	(-0,0396; -0,0193)
NV	θ_1	0,5010	0,0055	<0,0001	0,0166	(0,4895; 0,5125)
	θ_2	0,5713	0,0033	<0,0001	-0,0053	(0,5640; 0,5786)
	θ_3	-0,0374	0,0031	<0,0001	-0,0077	(-0,0439; -0,0309)

de nitrato cerca de 32, 84 e 225% superiores às encontradas no LVA para as mesmas profundidades. As concentrações observadas nos primeiros anéis, às profundidades de 0,07 m, 0,14 m e 0,21 m, foram consideravelmente menores em relação aos últimos, alcançando valores médios aproximados de 8, 6 e 6 mg L^{-1} para o LVA e de 3, 3 e 7 mg L^{-1} para o NV.

Segundo Miranda et al. (2005) o modelo computacional MIDI simulou, de maneira uniforme, o perfil de umidade resultante da aplicação da solução de potássio. As variações apresentadas em seu estudo, são devidas, possivelmente, aos efeitos de preenchimento da coluna. O autor afirma ainda, que maiores concentrações de potássio nas camadas superiores, em torno de 14 cm, enquanto o molhamento se deu até cerca de 30 cm. Esse resultado, possivelmente, deve-se ao fato de o potássio em solução ter sido adsorvido, de forma que a frente de molhamento que caminhou para profundidades maiores, provavelmente.

Nota-se também, por meio da Figura 8, que os perfis das concentrações do logaritmo de nitrato para o NV se apresentaram menos variáveis em comparação com o LVA. A maior capacidade de retenção de água, característica dos solos argilosos, ocasionou perfis de umidade mais homogêneos. Este fato pode ter contribuído significativamente para a uniformidade das concentrações de nitrato, porque a movimentação quantitativamente predominante do íon no solo é principalmente devida ao fluxo de massa. Além de estarem mais uniformes em cada repetição, os perfis de umidade para o NV se mantiveram

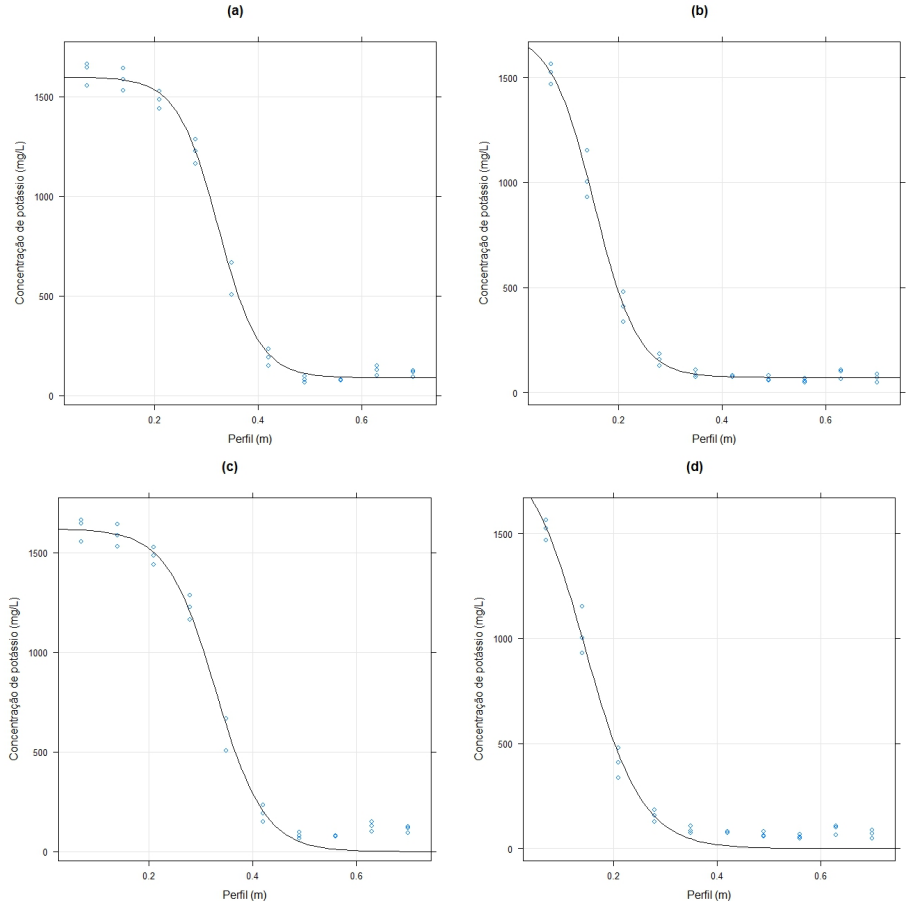

Figura 7 - Ajuste da concentração de potássio em relação ao perfil nos solos LVA (a) e NV (b) para o modelo logístico com 4 parâmetros, e nos LVA (c) e NV (d) para o logístico com 3 parâmetros

também mais uniformes ao longo da coluna. Os valores observados das concentração de nitrato para os dois últimos anéis da coluna, assim como os de potássio, também sofreram influência do fator de multiplicação da pasta de saturação.

Para as mesmas profundidades, no LVA, foram observadas umidades volumétricas médias de 41,2 %, 39,9% e 39,4%, respectivamente; e para o NV, 51,4%, 50,0% e 50,2%. O conteúdo de água em cada profundidade, apresentou menor variabilidade no NV do que no LVA (Figura 9). Apesar do critério estabelecido para preenchimento das colunas, em que se manteve densidade do solo semelhante entre as repetições, é possível que tenham ocorrido maiores variações de densidade ao longo dos anéis, provocando as diferenças pontuais de porosidade que resultaram, consequentemente, nos diferentes conteúdos de água observados. Este efeito pode ainda ter sido potencializado por outro fator, a menor capacidade de retenção de água, típica dos solos de textura arenosa. Nos

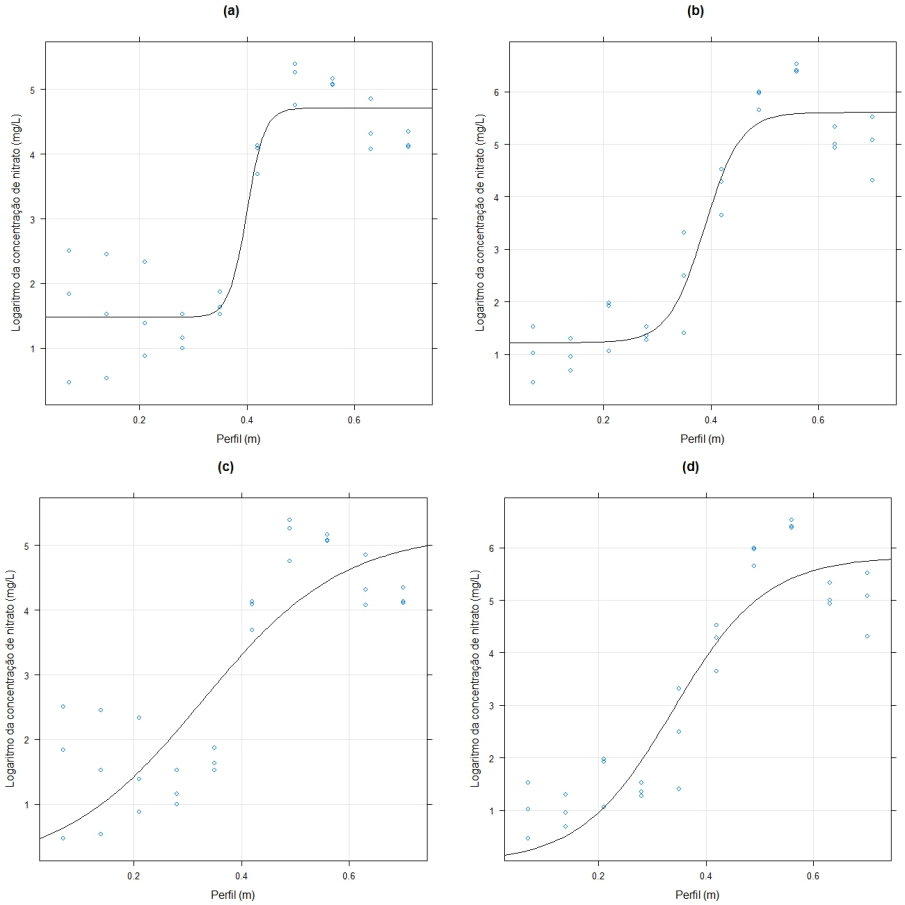

Figura 8 - Ajuste do logartimo da concentração de nitrato em relação ao perfil nos solos LVA (a) e NV (b) para o modelo logístico com 4 parâmetros, e nos LVA (c) e NV (d) para os logístico com 3 parâmetros

dois últimos anéis da coluna, nota-se um sensível aumento das concentrações de potássio em relação aos anéis suprajacentes. Nestes anéis, em que não há presença dos íons aplicados, o ponto correto da pasta de saturação é mais difícil de ser obtido, fazendo com que se superestime o fator de multiplicação, utilizado para correção das concentrações à umidade ao final do ensaio experimental.

Miranda (2001), também em experimentos com colunas de solo em laboratório, encontrou comportamento semelhante para a movimentação de nitrato, considerando três diferentes tipos de solo, dos quais dois eram Latossolos Vermelho Amarelos. Payet et al. (2009), avaliando a lixiviação de nitrogênio em um solo ândico tropical, observaram que quantidades significativas de nitrato foram deslocadas a partir da superfície do solo para a camada de 0,4 a 0,8 m.

Pereira et al. (2005) avaliaram o grau do ajuste de oito modelos não linea-

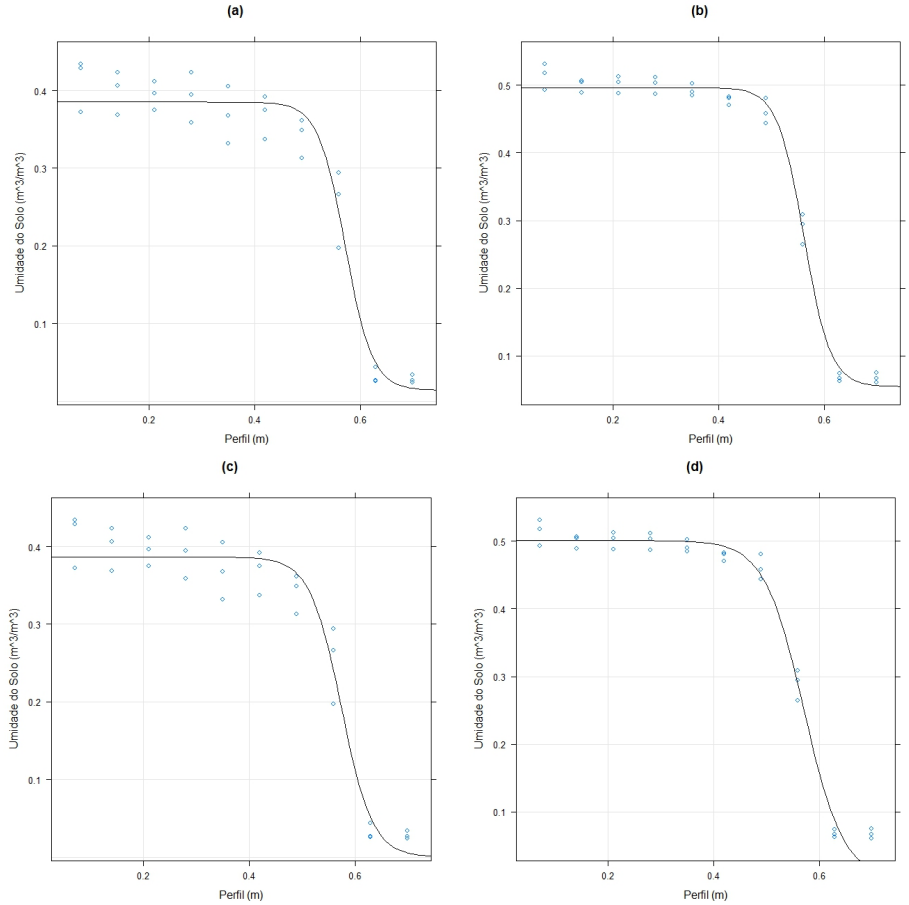

Figura 9 - Ajuste da umidade do solo em relação ao perfil nos solos LVA (a) e NV (b) para o modelo logístico com 4 parâmetros, e nos LVA (c) e NV (d) para os logístico com 3 parâmetros

res utilizados para descrever a mineralização do nitrogênio em latossolo do sul de Minas Gerais incubado durante 28 semanas, em que a estimação dos parâmetros para os modelos sem e com estrutura de erros autorregressivos foi feita pelo método de mínimos quadrados. Carducci et al. (2011) caracterizaram e analisaram curva de retenção de água em Latossolos oxídicos da região do Cerrado, utilizando-se a equação duplo Van Genuchten, os resultados obtidos pelos autores mostraram o bom ajuste do modelo e alto poder de predição, sendo observada correlação do conteúdo de argila do solo com os parâmetros da equação assim como, com a inclinação do segundo ponto de inflexão, também foi possível afirmar que textura dos Latossolos influenciou o comportamento das curvas de retenção de água.

Uma vez realizadas as análises univariadas, foram empregados critérios para verificar a qualidade do ajuste, além de comparar os modelos. Os avaliadores da qualidade

de ajuste (Tabela 10) indicam que o modelo logístico com quatro parâmetros apresentou maior R^2 e menor erro quadrático médio. O critério de informação de Akaike (AIC) também indicou que, o modelo mais parametrizado é o mais adequado, pois o mesmo apresentou menores valores de AIC para os modelos ajustados aos dados nos dois tipos de solos. Vários autores, em diversas áreas, baseiam-se nos critérios citados acima para selecionar o melhor modelo. O AIC não é uma prova sobre o modelo, no sentido de testar hipóteses, mas uma ferramenta para a seleção de modelos; não é um teste de hipóteses, e como tal não há significância e nem valor de probabilidade associado (valor-p). Dado um conjunto de dados e vários modelos concorrentes, pode-se classificá-los de acordo com o seu AIC, com aqueles tendo os menores valores de AIC sendo os melhores (BURNHAM; ANDERSON, 2002).

Tabela 10 - Coeficiente de determinação (R^2), Erro Quadrático Médio (E.Q.M) e valores de AIC para os modelos ajustados nos dois tipos de solos

Solo	Variável	Qtd. Parâmetros	R^2	E.Q.M	AIC
LVA	Potássio	3	0,9918	5004,3110	348,6780
	Potássio	4	0,9984	2093,7440	324,5370
	Nitrato	3	0,7632	0,7825	85,7784
	Nitrato	4	0,9679	0,2786	56,7995
	Umidade	3	0,9842	0,0008	-117,5106
	Umidade	4	0,9849	0,0008	-116,0259
NV	Potássio	3	0,9778	4283,4870	344,0120
	Potássio	4	0,9997	1537,7440	315,2785
	Nitrato	3	0,8850	0,6183	78,7160
	Nitrato	4	0,9521	0,3446	63,8055
	Umidade	3	0,9876	0,0026	-135,9090
	Umidade	4	0,9960	0,0004	-155,1700

Após o ajuste dos modelos aos dados, procedeu-se algumas técnicas de diagnóstico para a validação do modelo. Primeiramente, realizou-se o teste de Shapiro-Wilk para os resíduos do modelo ajustado. Deste modo, a partir dos resultados do teste de Shapiro-Wilk apresentados a seguir, conclui-se que não há evidências para di-

zer que a distribuição dos resíduos não seja normal, em ambas variáveis, considerando-se o nível de significância de 0,05, pois o valor-$p = 0,6252 > 0,05$ para o solo LVA e valor-$p = 0,0762 > 0,05$ para os solo NV. O mesmo acontece em relação a umidade do solo encontrado ao longo do perfil, em que valor-$p = 0,565 > 0,05$ para o solo LVA e valor-$p = 0,655 > 0,05$ para os solo NV.

Quando se ajusta um modelo a um conjunto de dados é imprescindível que as estimativas obtidas a partir do modelo proposto sejam resistentes a pequenas perturbações nos dados ou no modelo. Se o modelo ajustado não apresentar uma boa descrição dos dados que foram observados, esse pode conduzir a inferências errôneas. Assim, é necessário verificar as suposições dos erros, a presença de possíveis pontos influentes e a validação do ajuste do modelo adotado. Para essa etapa, métodos de análise de sensibilidade e resíduos são ferramentas essenciais para detectar anomalias do modelo ajustado.

Foi possível observar por meio das Figuras 10 e 11 suspeitas da presença de valores discrepantes nos dados observados, conforme o gráfico de resíduos projetados, convém ressaltar, no entanto, que o número de observações é pequeno e assim, mesmo supondo que a distribuição dos erros seja normal, a probabilidade de aparecerem valores discrepantes é grande. Pode-se notar que, os resíduos projetados estão dispostos de maneira aleatória em torno de zero. Pórem, em algumas situações apresentadas, tanto no ajuste do modelo logístico com quatro parâmetros quanto com o de três, foram verificados resíduos fora do intervalo (-2; 2), indicando que pode haver uma certa correlação entre as observações. Nesses casos, em que há presença de pontos que merece atenção em ambos os solos, e no solo NV existe uma aparente relação entre as observações e a profundidade, com uma observação que pode ser um possível *outlier* .

Os *outliers* não necessariamente são observações influentes, os resultados do estudo podem ser necessariamente inalterado quando um caso periféricas é excluído (ULLAH; PASHA, 2009). Mickey et al. (1967) e Draper e Smith (1998) também declararam que um *outlier* não precisa ser influente depois de analisar alguns experimentos. É útil considerar uma observação influente como um tipo particular de *outlier*.

Nas Figuras 12 e 13 as observações em destaque, tanto para o solo LVA, como para o no solo NV nas três variáveis avaliadas, apesar de estarem em destaque em relação massa de dados, não são observações influentes sobre todos os valores ajustados, pois os valores encontrados pela distância de Cook, D_i, foram menores qua a unidade

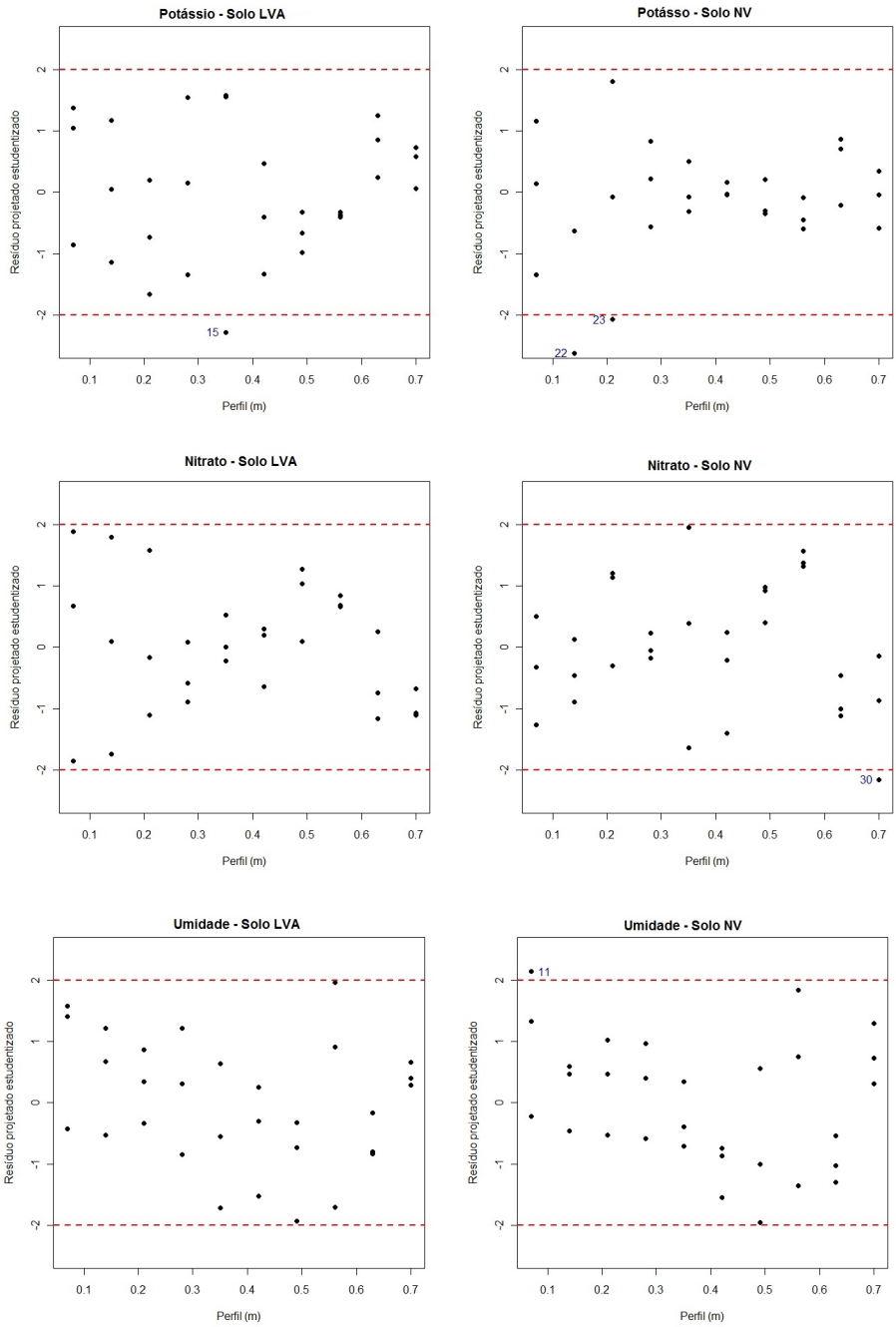

Figura 10 - Gráfico dos resíduos projetados para a concentração de potássio, logaritmo da concentração de nitrato e umidade, nos solos LVA e NV ao longo do perfil para o modelo logístico com 4 parâmentros

absoluta (< 1 em módulo). (Os valores destacados terem indícios de serem *outliers*). Ao se realizar o ajuste sem estas observações, não houve alteração no ajuste do modelo e a diferenças entres os $\theta's$, não foi maior do que 1 (em módulo), fato que não justifica a remoção das mesmas.

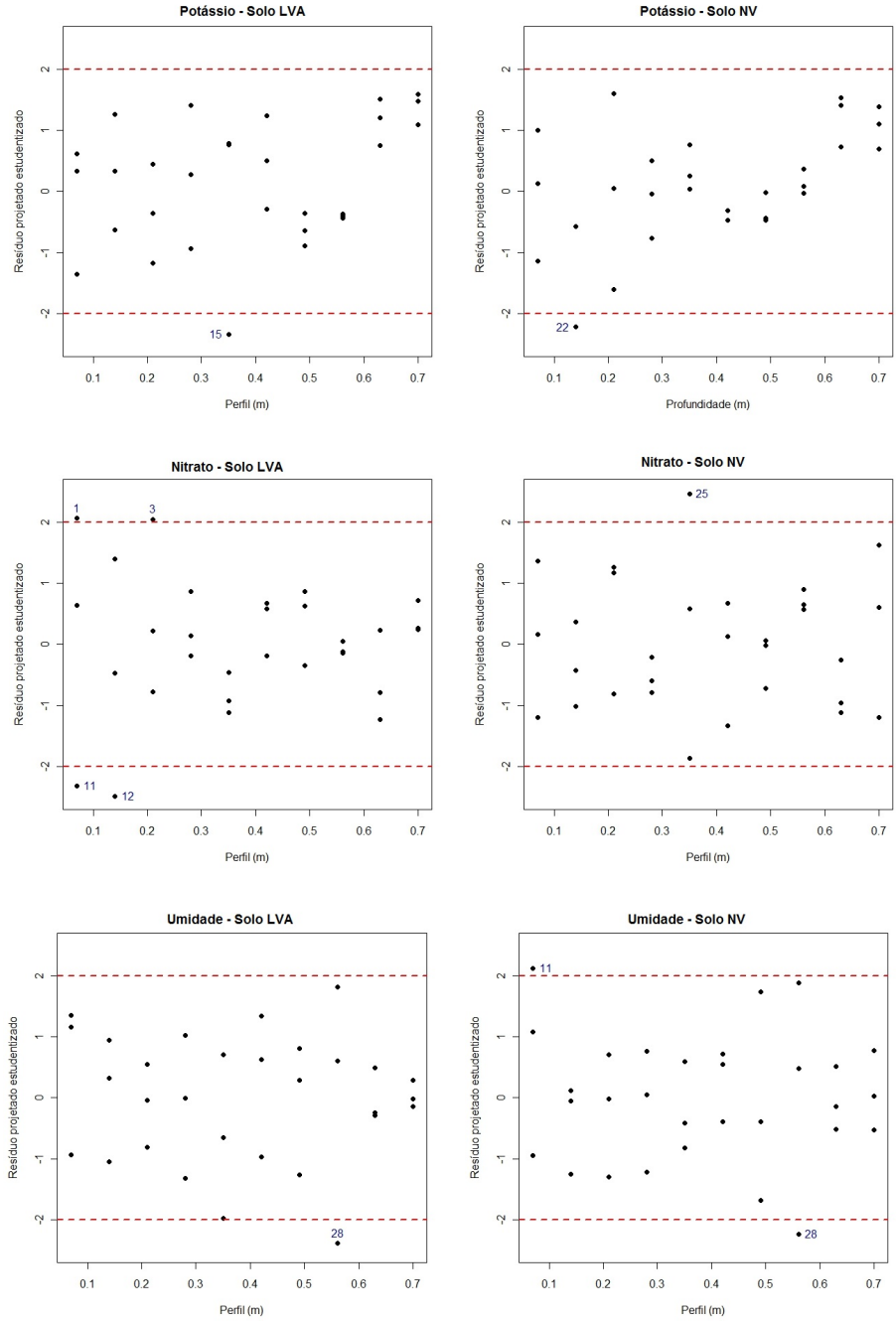

Figura 11 - Gráfico dos resíduos projetados para a concentração de potássio, logaritmo da concentração de nitrato e umidade, nos solos LVA e NV ao longo do perfil para o modelo logístico com 3 parâmentros

Beckman, Nachtshein e Cook (1987) apresentaram uma discussão sobre o uso e aplicação do método de influência local inspirado por Cook (1986) para o tratamento de modelos lineares mistos. Thomas e Cook (1989, 1990), também fizeram o mesmo para julgar os diferentes tipos de influência em modelos lineares generalizados, enquanto Pettitt

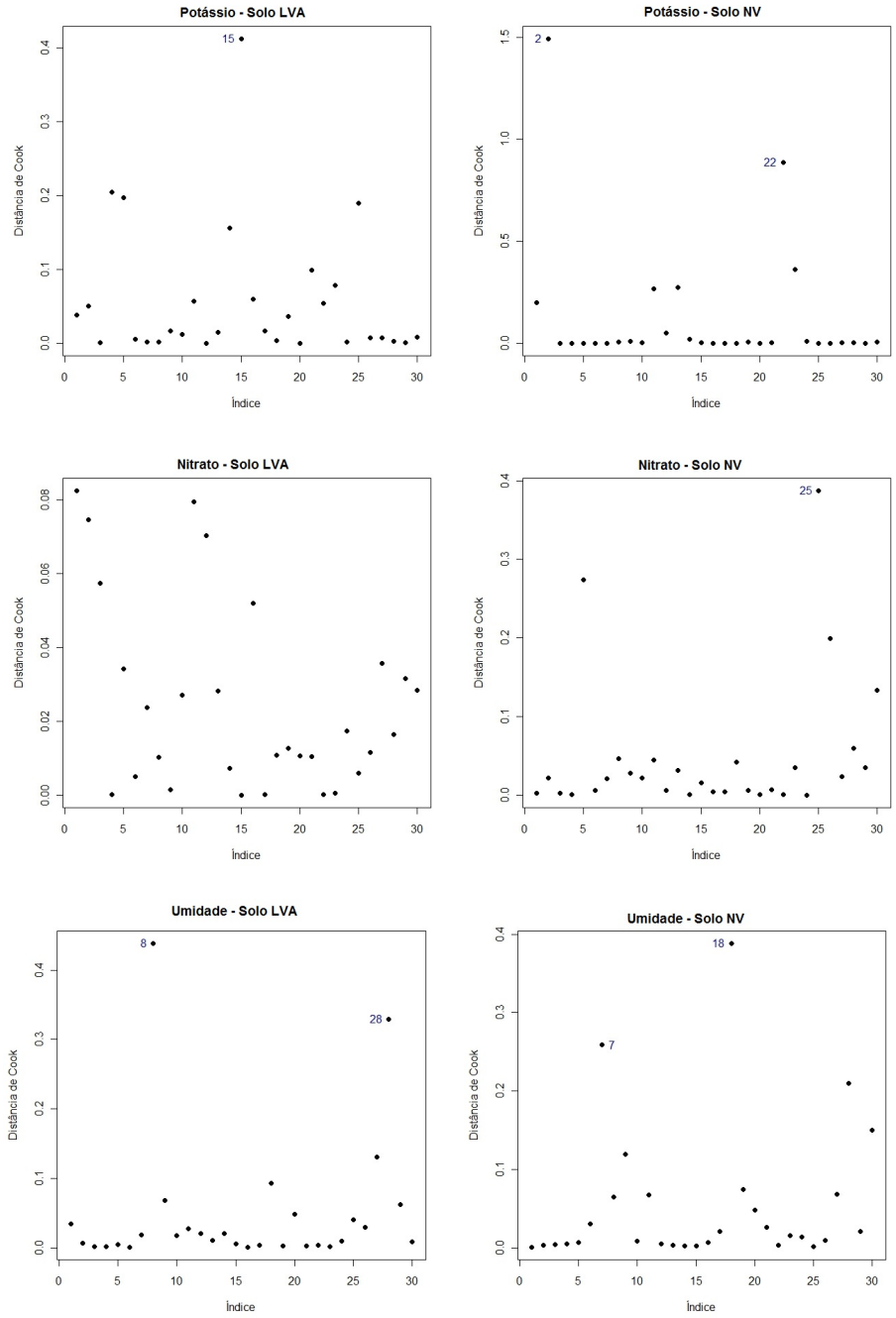

Figura 12 - Gráfico das distâncias de Cook para a concentração de potássio, logaritmo da concentração de nitrato e para a umidade, nos solos LVA e NV ao longo do perfil para o modelo logístico com 4 parâmetros

e Bin Daud (1989) utilizou os conceitos de influência local de Cook para o modelo de riscos proporcionais de Cox, para avaliar certos pressupostos do modelo.

Cordeiro, Prudente e Demétrio (2009), utilizaram a técnica de diagnóstico baseada em resíduos projetados e no gráfico da distância de Cook a fim de diagnosticar o

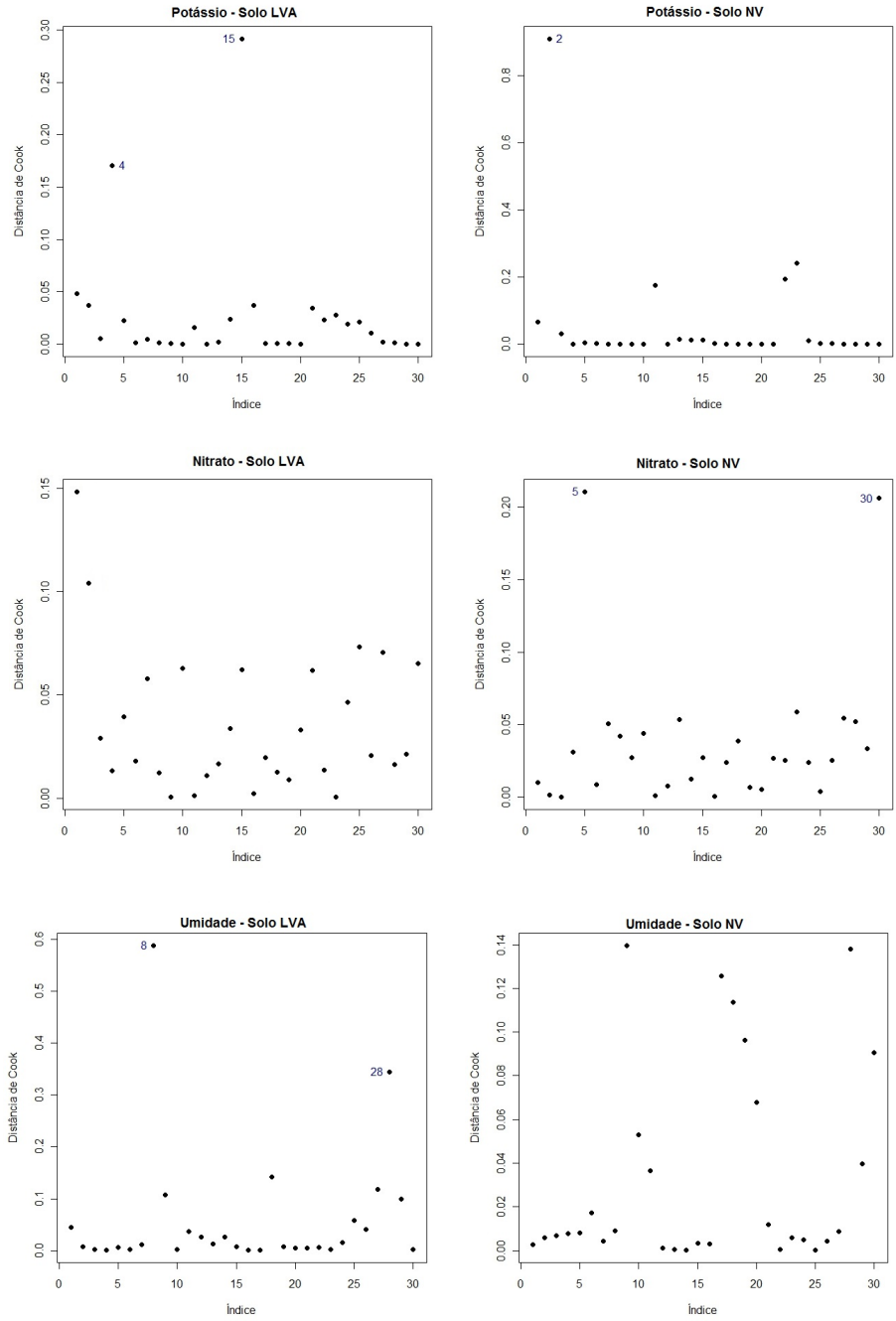

Figura 13 - Gráfico das distâncias de Cook para a concentração de potássio, logaritmo da concentração de nitrato e para a umidade, no solo LVA e NV, ao longo do perfil para o modelo logístico com 3 parâmetros

ajuste do modelo exponencial utilizado para explicar a fração de cloro disponível em um produto manufaturado.

4.1.1 Medidas de curvatura de Bates e Watts

Os ajustes e as inferências realizadas até aqui foram todos realizados por meio da aproximação linear. A verificação de uma aproximação linear adequada foi realizada por meio do estudo da curvatura de Bates e Watts, e para uma validação desses resultados foi realizado também uma reamostragem *bootstrap*. O estudo da não linearidade do modelo em cada conjunto de dados permitiu avaliar o quão distante estão as propriedades dos estimadores não lineares de suas propriedades assintóticas, devido ao tamanho reduzido da amostra.

Nas Tabelas 11 e 12 estão apresentados os valores das curvaturas quadrática média (RMS), propostas por Bates e Watts (1980) para analisar o quão próximo está um modelo não linear de um modelo linear, por meio de dois tipos de curvatura: a curvatura de efeito parâmetro e a curvatura intrínseca. A curvatura intrínseca foi menor do que 0,5, tanto para o solo LVA como para o solo NV, indicando-se que o local da solução na vizinhança das estimativas é relativamente plano, tornando-se, assim, verdadeira a aproximação linear por um plano.

Tabela 11 - Medidas de curvatura quadrática média (RMS) para a descrição da concentração de potássio, logaritmo da concentração de nitrato e a umidade do solo em diferentes perfis para o modelo logístico com quatro parâmetros

	Tipo de Solo	Curvatura de efeito de parâmetro	Curvatura intrínseca
Potássio	LVA	0,1047	0,0957
	NV	0,3053	0,0893
Nitrato	LVA	1,7582	0,1809
	NV	0,4220	0,4093
Umidade	LVA	0,5626	0,2562
	NV	0,2581	0,1252

Para curvatura intrínseca, nenhuma das combinações íon-solo excedeu a cota 0,5 (Tabelas 11 e 12). Isso significa que a pressuposição de planicidade é satisfeita. Ao comparar os modelos, observou-se que a curvatura intrínseca para o modelo logístico com três parâmetros apresentou menores valores que para o modelo logístico com quatro parâmetros, exceto para o logaritmo do teor de nitrato no solo NV e a umidade no solo

Tabela 12 - Medidas de curvatura quadrática média (RMS) para a descrição da concentração de potássio, logaritmo da concentração de nitrato e da umidade do solo em diferentes profundidades para o modelo logístico com três parâmetros

	Tipo de Solo	Curvatura de efeito de parâmetro	Curvatura intrínseca
Potássio	LVA	0,1505	0,1314
	NV	0,8481	0,1482
Nitrato	LVA	1,1424	0,3023
	NV	0,5210	0,2935
Umidade	LVA	0,2233	0,2426
	NV	0,1065	0,1325

LVA. Assim, pode-se concluir que o local da solução na vizinhança das estimativas é relativamente plano para ambos os modelos (RATKOWSKY, 1983), tornando aceitável, para fins inferenciais, a aproximação da superfície esperada por um plano no local da solução.

Nos casos em que a curvatura de efeito dos parâmetros apresentou valores entre 0,1 e 0,5 há indícios de as coordenadas uniformes em torno de 90% uma aproximação linear o que é considerado baixo para Bates e Watts (1980), sendo um indicativo que a forma que os parâmetros aparecem no modelo não prejudica demasiadamente as inferências pela aproximação linear, mesmo que o tamanho da amostra seja pequeno.

Por outro lado, a curvatura devido ao efeito de parâmetros apresentou valores que excederam a cota 0,5, para os modelos com quatro e com três parâmetros, respectivamente. De forma geral, os valores obtidos pelo solo LVA foram maiores que os obtidos com o NV, no que se refere ao teor de nitrato. Tendo em vista o processo inferencial, tais resultados indicam que nem sempre seria aceitável assumir uma boa aproximação da superfície esperada por um plano de coordenadas paralelas e uniformes no local da solução (RATKOWSKY, 1983).

Há também o caso em que mesmo com uma curvatura intrínseca considerada baixa, ocorre uma curvatura de efeito do parâmetros muito alta, acima de 1, indicando que ou a forma com que o parâmetro aparece no modelo são inadequadas ou o modelo pode ser inadequado para esse conjunto de dados, tendo em vista que as inferências obtidas por meio de aproximação linear e teoria assintótica podem ser invalidadas, pois as

propriedades dos estimadores referentes a este modelo estão muito distantes em relação as propriedades dos estimadores lineares. O resultado não favorável da curvatura de efeito de parâmetro pode também ser justificado pelo comportamento do modelo em relação aos dados.

Souza et al. (2010) utilizaram a metodologia das medidas de curvatura afim de validar a precisão dos resultados inferenciais obtidos na predição da disponibilidade de zinco por meio de um modelo não linear baseado nos mecanismos cinéticos de primeira ordem. Ratkowsky e Reedy (1986) compararam diferentes parametrizações do modelo logístico com quatro parâmetros em ensaios de radioimunoensaio (RIA) e ensaio imuno-radiométrico (IRMA), mostrando indícios de adequação dos modelos, recomendando o seu uso em diversos estudos.

O reajuste do modelo pode ser realizado por uma reparametrização, de acordo com Bates e Watts (1980), as reparametrizações não mudam a forma da superfície esperada, nem o efeito da curvatura intrínseca, que é uma propriedade local da solução, porém uma boa reparametrização pode mudar consideravelmente a curvatura de efeito de parâmetros, tornando mais válidos os resultados das inferências que foram obtidas pela aproximação linear e teoria assintótica.

4.1.2 Reamostragem *bootstrap*

Por meio das Figuras 14 a 19, observa-se o histograma (em verde) para cada um dos parâmetros avaliados, os mesmos indicam que aparentemente, na maiorias dos casos, há indícios de simetrica, porém há situações em que a há uma assimetria a direita e a esquerda, principalemente quando se trata das estimativas dos parâmetros do modelo com três parâmentros. As tendencias observadas na plotagem dos pontos das matrizes de dispersão conjunta das estimativas dos parâmetros *bootstrap* para os dois tipos de solos em todos os conjuntos de dados, revela a presença de possíveis correlações entre os parâmetros, apontando casos em que há correlação positiva, negativa e ausência de correlação em todas as situações apresentadas nas figuras apresentadas. Em alguns casos, a distribuição das estimativas é visualmente próxima da normal.

A análise visual dos histogramas é apenas uma forma empírica de avaliar a distribuição das estimativas em modelos não lineares. Em uma análise mais elaborada, foram realizados os testes de Shapiro-Wilk, de assimetria e de curtose assintótico (Tabelas

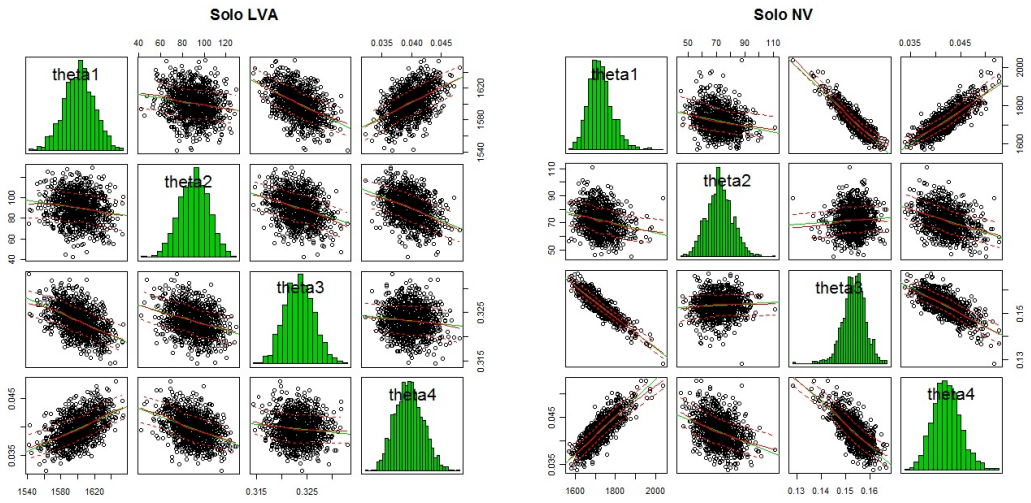

Figura 14 - Matrizes de dispersão conjunta de estimativas *bootstrap* dos parâmetros e os histogramas de frequência para a concentração de potássio no solo LVA e no solo NV ao longo do perfil

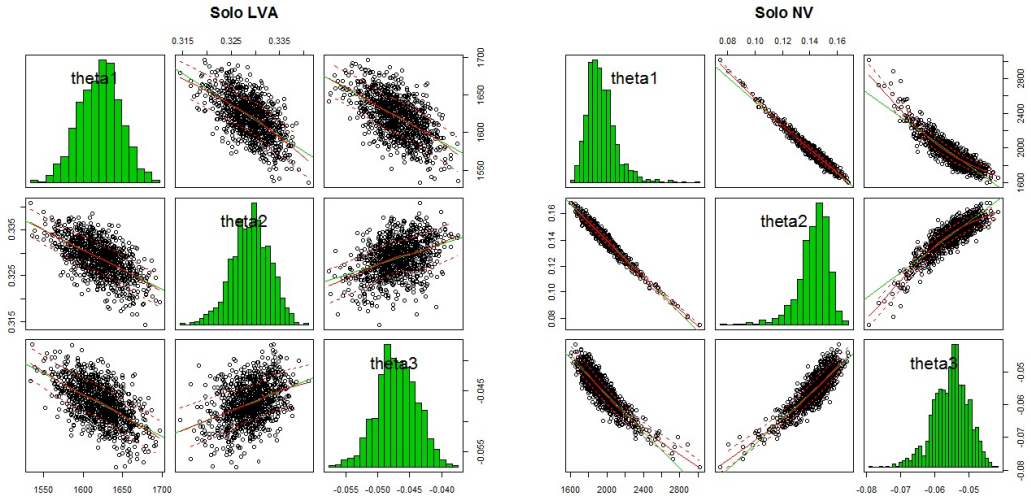

Figura 15 - Matrizes de dispersão conjunta de estimativas *bootstrap* dos parâmetros e os histogramas de frequência para a concentração de potássio no solo LVA e no solo NV ao longo do perfil

13 a 16). Os testes de assimetria e curtose indicam um distanciamento da distribuição normal para as estimativas dos parâmetro em todas as simulações realizadas, porém esse distanciamento é mais evidente no que se refere ao logaritmo da concentração de nitrato no solo LVA. Confrontando-se os aspectos gráficos e os testes propostos pode-se dizer

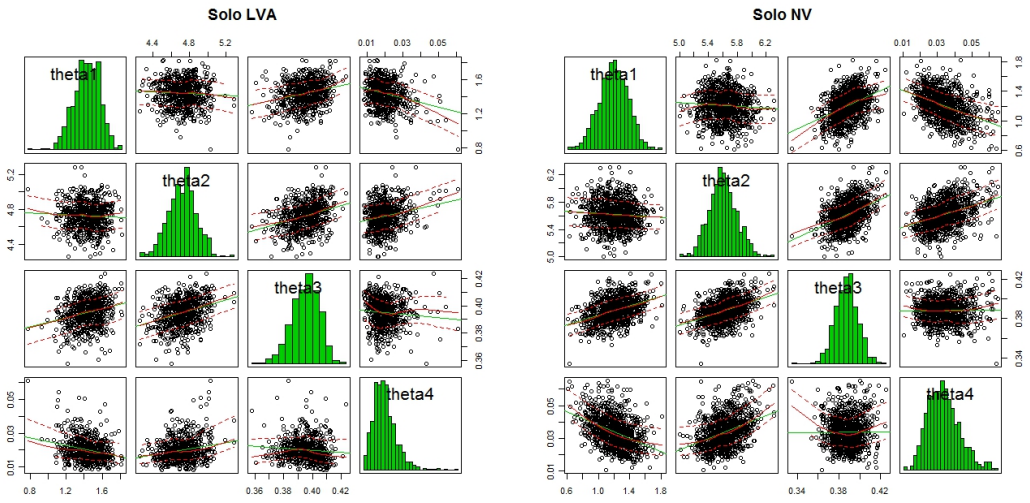

Figura 16 - Matrizes de dispersão conjunta de estimativas *bootstrap* dos parâmetros e os histogramas de frequência para o logaritmo da concentração de nitrato no solo LVA e no solo NV ao longo do perfil

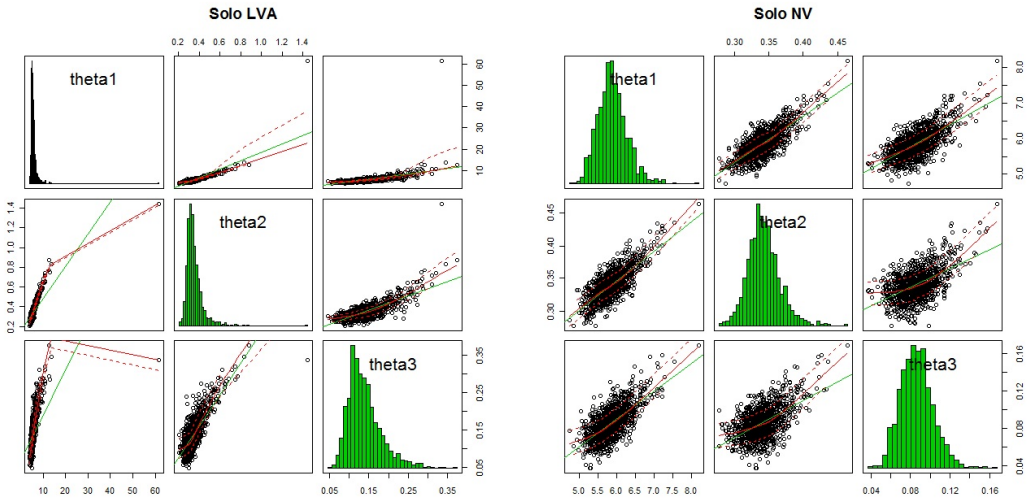

Figura 17 - Matrizes de dispersão conjunta de estimativas *bootstrap* dos parâmetros e os histogramas de frequência para o logaritmo da concentração de nitrato no solo LVA e no solo NV ao longo do perfil

que embora para os dois tipos de solos as estimativas dos parâmetros possam não ter distribuição normal, esse desvio pode ser considerado razoável como observado pelos histogramas. Por meio desses resultados, observa-se que existe evidências de que o estimador para alguns parâmetros apresentam víés.

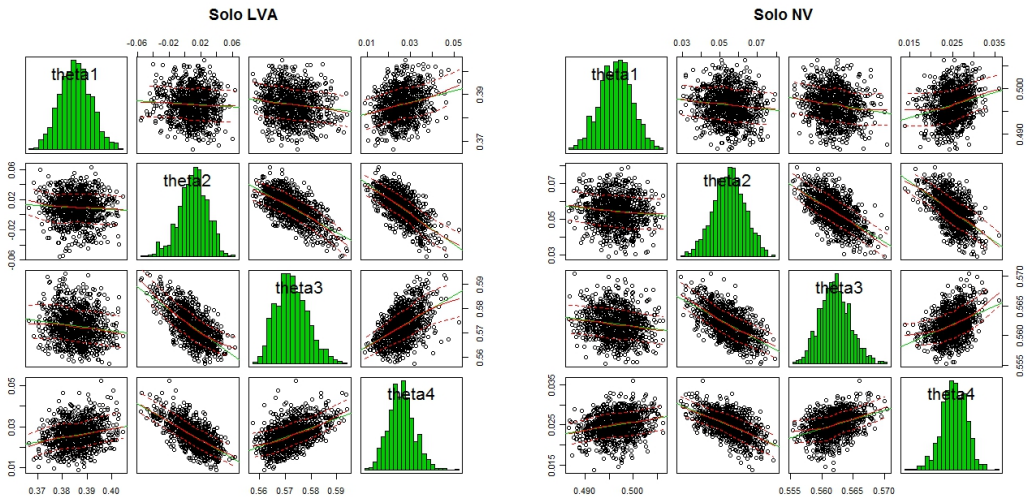

Figura 18 - Matrizes de dispersão conjunta de estimativas *bootstrap* dos parâmetros e os histogramas de frequência para a umidade no solo LVA e no solo NV ao longo da perfil

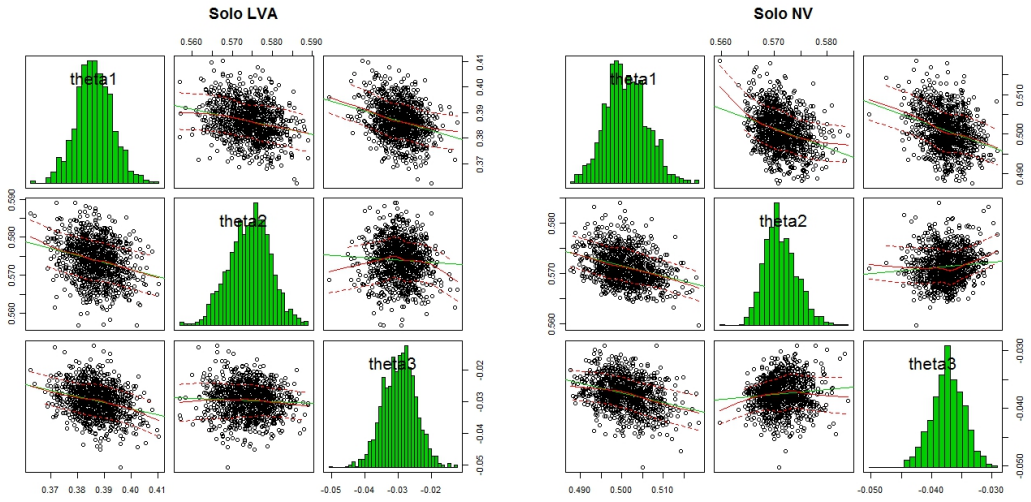

Figura 19 - Matrizes de dispersão conjunta de estimativas *bootstrap* dos parâmetros e os histogramas de frequência para a umidade no solo LVA e no solo NV ao longo do perfil

Comparando-se os resultados das Tabelas 4 a 9 com as Tabelas 13 a 18, pode-se constatar que o intervalo de confiança *bootstrap* são muito semelhantes com os intervalos de confiança obtidos pela aproximação linear, confirmando-se a validação dos resultados obtidos anteriormente. O intervalo de confiança *bootstrap* assintótico conteve

Tabela 13 - Estimativas *bootstrap* dos parâmetros (P) obtidos pela aproximação linear (E. A. L.)$_b$, estatística W de Shapiro-Wilk, viés *boostrap*, intervalo de confiança *bootstrap* (IC) de 95%, teste de assimetria (T. A.), teste de curtose (T. C.) para a concentração de potássio ao longo do perfil, no ajuste do modelo logístico com quatro parâmetros

Solo	P	(E.A.L.)$_b$	W	Viés %	IC (95%)	T. A.	T. C.
LVA	θ_1	1601,0276	$0,9989$	0,0698	(1562,9590; 1636,3820)	-0,0402	2,9118
	θ_2	90,5190	$0,9983$	0,2951	(62,1741; 116,8205)	-0,1145	2,8414
	θ_3	0,3232	$0,9989$	-0,0417	(0,3176; 0,3291)	0,0840	2,9111
	θ_4	0,0396	$0,9975$	0,1030	(0,0350; 0,0447)	0,1603	2,8303
NV	θ_1	1715,406	$0,9734^*$	0,2506	(1613,5100; 1859,6700)	$0,7251^*$	$4,3839^*$
	θ_2	71,8433	$0,9972$	0,3024	(54,1923; 91,4039)	$0,1656$	$3,1297$
	θ_3	0,1535	$0,9865^*$	-0,1424	(0,1432; 0,1619)	$-0,4348^*$	$4,2631^*$
	θ_4	0,0417	$0,9933^*$	-0,0074	(0,0364; 0,0485)	$0,3254^*$	3,2264

* significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 14 - Estimativas *bootstrap* dos parâmetros (P) obtidos pela aproximação linear (E. A. L.)$_b$, estatística W de Shapiro-Wilk, viés *boostrap*, intervalo de confiança *bootstrap* (IC) de 95%, teste de assimetria (T. A.), teste de curtose (T. C.) para a concentração de potássio ao longo do perfil, no ajuste do modelo logístico com três parâmetros

Solo	P	(E.A.L.)$_b$	W	Viés %	IC (95%)	T. A.	T. C.
LVA	θ_1	1622,9031	$0,9978$	0,0338	(1566,7330; 1675,4710)	-0,1155	2,8818
	θ_2	0,3289	$0,9963^*$	-0,0297	(0,3204; 0,3360)	-0,2195	3,0058
	θ_3	-0,0470	$0,9982$	-0,0386	(-0,0539; -0,0407)	-0,0902	2,9746
NV	θ_1	1921,0115	$0,9110^*$	1,2456	(1705,6300; 2351,2590)	$1,5060^*$	$7,5317^*$
	θ_2	0,1450	$0,9250^*$	-0,8740	(0,1131; 0,1602)	$-1,3176^*$	$6,2421^*$
	θ_3	-0,0548	$0,9848^*$	0,3055	(-0,0678; -0,0460)	$-0,5168^*$	$3,6451^*$

* significativo ao nível de 5% de probabilidade

o zero em relação ao ajuste do modelo para a umidade do solo no tipo de solo LVA, somente para o parâmentro θ_2. De forma geral, os intervalos *bootstrap* foram simétricos

Tabela 15 - Estimativas *bootstrap* dos parâmetros (P) obtidos pela aproximação linear (E. A. L.)$_b$, estatística W de Shapiro-Wilk, viés *boostrap*, intervalo de confiança *bootstrap* (IC) de 95%, teste de assimetria (T. A.), teste de curtose (T. C.) para o logaritmo da concentração de nitrato ao longo do perfil, no ajuste do modelo logístico com quatro parâmetros

Solo	P	(E.A.L)$_b$	W	Viés %	IC (95%)	T. A.	T. C.
LVA	θ_1	1,4369	$0,9914^*$	-2,6720	(1,1230; 1,7011)	$-0,3228^*$	3,1742
	θ_2	4,7252	$0,9964$	0,2556	(4,4262; 5,0250)	$-0,0247$	3,1929
	θ_3	0,3949	$0,9907^*$	-1,1386	(0,3730; 0,4121)	$-0,3818^*$	3,1480
	θ_4	0,0201	$0,9128^*$	22,7182	(0,0101; 0,0359)	$1,4714^*$	$7,2958^*$
NV	θ_1	1,2073	$0,9986$	-1,5953	(0,8259; 1,5681)	-0,0911	2,9407
	θ_2	5,6117	$0,9969$	0,2480	(5,2542; 6,0164)	0,1580	3,1997
	θ_3	0,3883	$0,9976$	0,0374	(0,3649; 0,4104)	-0,0204	3,2780
	θ_4	0,0329	$0,9794^*$	1,3329	(0,0183; 0,0550)	$0,5609^*$	$3,2345$

* significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 16 - Estimativas *bootstrap* dos parâmetros (P) obtidos pela aproximação linear (E. A. L.)$_b$, estatística W de Shapiro-Wilk, viés *boostrap*, intervalo de confiança *bootstrap* (IC) de 95%, teste de assimetria (T. A.), teste de curtose (T. C.) para o logaritmo da concentração de nitrato ao longo do perfil, no ajuste do modelo logístico com três parâmetros

Solo	P	(E.A.L.)$_b$	W	Viés %	IC (95%)	T. A.	T. C.
LVA	θ_1	5,2146	$0,2980^*$	6,4038	(4,3350; 8,5262)	$19,8341^*$	$74,7270^*$
	θ_2	0,3268	$0,7530^*$	5,5465	(0,2510; 0,5523)	$3,8678^*$	$24,6491^*$
	θ_3	0,1284	$0,9216^*$	4,6374	(0,0717; 0,2546)	$1,2681^*$	$5,3798^*$
NV	θ_1	5,8575	$0,9756$	0,6932	(5,1460; 6,7046)	$0,6963^*$	$4,6671^*$
	θ_2	0,3391	$0,9746$	0,4486	(0,2983; 0,3909)	$0,6800^*$	$4,6751^*$
	θ_3	0,0846	$0,9831$	0,5371	(0,0541; 0,1243)	$0,5462^*$	$4,0496^*$

* significativo ao nível de 5% de probabilidade

e com o mesmo tamanho dos assintóticos. O viés *bootstrap*, de maneira geral foi superior ao viés assintótico. As estimativas *bootstrap* para o θ_1 satisaz a hipótese de normalidade

Tabela 17 - Estimativas *bootstrap* dos parâmetros (P) obtidos pela aproximação linear (E. A. L.)$_b$, estatística W de Shapiro-Wilk, viés *boostrap*, intervalo de confiança *bootstrap* (IC) de 95%, teste de assimetria (T. A.), teste de curtose (T. C.) para a umidade do solo ao longo do perfil, no ajuste do modelo logístico com quatro parâmetros

Solo	P	(E.A.L)$_b$	W	Viés %	IC (95%)	T. A.	T. C.
LVA	θ_1	0,3855	$0,9972$	0,0277	(0,3707; 0,3978)	0,0792	2,9266
	θ_2	0,0123	$0,9794^*$	-26,8007	(-0,0303; 0,0417)	$-0,3493^*$	2,2637
	θ_3	0,5726	$0,9931^*$	0,1615	(0,5613; 0,5865)	$0,3269^*$	2,5385
	θ_4	0,0257	$0,9965^*$	1,4544	(0,0139; 0,03867)	$0,1780^*$	2,8163
NV	θ_1	0,4964	$0,9978$	-0,0057	(0,4896; 0,5035)	-0,0503	2,7343
	θ_2	0,0545	$0,9770$	-0,4466	(0,0369; 0,0715)	-0,0512	2,8097
	θ_3	0,5618	$0,9977$	0,0211	(0,5572; 0,5665)	0,2221	3,0215
	θ_4	0,0250	$0,9962^*$	-0,1501	(0,0186; 0,0303)	$-0,2321^*$	$3,3536^*$

* significativo ao nível de 5% de probabilidade

Tabela 18 - Estimativas *bootstrap* dos parâmetros (P) obtidos pela aproximação linear (E. A. L.)$_b$, estatística W de Shapiro-Wilk, viés *boostrap*, intervalo de confiança *bootstrap* (IC) de 95% para os parâmetros, teste de assimetria (T. A.), teste de curtose (T. C.) para a umidade do solo ao longo do perfil, no ajuste do modelo logístico com três parâmetros

Solo	P	(E.A.L)$_b$	W	Viés %	IC (95%)	T. A.	T. C.
LVA	θ_1	0,3866	$0,9976$	-0,0136	(0,3730; 0,3992)	-0,1401	2,9166
	θ_2	0,5741	$0,9986$	-0,0151	(0,5644; 0,5840)	0,0969	3,0604
	θ_3	-0,0380	$0,9986$	-1,0637	(-0,0386; -0,0198)	0,0329	3,0921
NV	θ_1	0,5007	$0,9946^*$	0,0216	(0,4915; 0,5120)	$0,2889^*$	3,1090
	θ_2	0,5711	$0,9896^*$	0,0225	(0,5656; 0,5782)	$0,4076^*$	3,1949
	θ_3	-0,0371	$0,9924^*$	0,0459	(-0,0433; -0,0322)	$-0,3353^*$	3,0637

* significativo ao nível de 5% de probabilidade

se comparado com os ajustes em todas as situações. No geral, nos casos em que não se observou normalidade, os parâmetros apresentaram tanto assimetria a direita quanto a

esquerda dependendo da variável ajustada.

O viés *bootstrap*, de maneira geral, foi superior ao viés de assintótico. Box (1971) afirma que isso é esperado, haja vista que o viés assintótico é menos aproximado do real, pois é obtido por operações que envolvem a expansão do modelo até o termo de segunda ordem e que expansões de maior ordem tenderão à fornecer estimativas de vício mais próximas daquelas obtidas por simulação. O autor ainda considera que, mesmo o viés assintótico não sendo tão exato, pelo menos é melhor conhecê-lo que afirmar a não existência de viés.

Souza et al. (2010) utilizaram a metodologia da aproximação linear, a técnica *bootstrap* e as medidas de curvatura de Bates e Watts (1980) para validarem a precisão dos resultados inferenciais da extração de zinco para todos os extratores. Os autores afirmam que, a metodologia *bootstrap* apresentou resultados similares aos da aproximação linear, para todos os extratores.

Após as técnicas implementadas a cerca da normalidade, *outliers*, medidas de curvatura e *bootstrap*, pode-se afirmar que houve a adequabilidade do ajuste dos modelos apresentados. Porém, devido a correlação que existe entre a concentração dos íons potássio e nitrato no perfil do solo, presseguiu-se com uma prosposta de ajuste de um modelo multiresposta, segundo abordagem sugerida por Bates e Watts (1988). Diante da complexidade do ajuste, o modelo multiresposta não linear não foi possível de ser ajustado aos dados, devido a problemas de convergência conforme elucidado por Bates e Watts (1988); Kang e Bates (1990). Para que o ajuste multiresposta fosse possível procedeu-se por meio de modelos de regressão polinomiais, estes por serem aproximações possíveis para os dados, utilizando a transformação logaritmica para os a concentração de potássio e de nitrato, com o objetivo de promover que ambos sejam ajustados na mesma escala numérica.

4.1.3 Resultados da análise multiresposta

O vetor de resposta esperada para o ajuste multiresposta, foi obtido por meio do modelo polinomial considerando-se duas respostas simultâneas. Para todos os casos analisados foram consideradas uma aproximação linear, utilizando como valores iniciais, as estimativas dos parâmetros dos modelos univariados ajustados. Os valores dos ajustes para o logaritmo da concentração de potássio e nitrato no solo LVA e solo NV

estão apresentados na Tabela 19 e 20 respectivamente. Todos os parâmetros da função foram significativos a 95%, pois os intervalos assintóticos não incluem a constante zero.

Tabela 19 - Estimativas dos parâmetros (P) do modelo multiresposta, erro padrão (E.P.), valor P, intervalo de confiança IC (95%) para a concentração de potássio e nitrato ao longo do perfil no solo LVA

Parâmetro	Estimativa	E.P.	Valor-p	IC (95%)
θ_{11}	90,4060	18,4060	<0,0001	(89,2540; 91,5623)
θ_{12}	-141,0200	18,4070	<0,0001	(-142,1705; -139,8622)
θ_{21}	-103,1700	20,6500	<0,0001	(-104,4630; -101,8734)
θ_{22}	166,2300	20,6510	<0,0001	(164,9382; 167,5278)
θ_{31}	27,2140	6,6184	<0,0001	(26,7984; 27,6284)
θ_{32}	-49,4350	6,6186	<0,0001	(-49,8508; -49,0209)
θ_4	5,4845	0,5823	<0,0001	(5,4481; 5,5211)

Tabela 20 - Estimativas dos parâmetros (P) do modelo multiresposta, erro padrão (E.P.), valor-p, intervalo de confiança IC (95%) para a concentração de potássio e nitrato ao longo da perfil no solo NV

Parâmetro	Estimativa	E. P.	Valor-p	IC (95%)
θ_{11}	-17,0500	2,4717	<0,0001	(-17,2048; -16,8948)
θ_{12}	-30,8820	7,3189	<0,0001	(-31,3400; -30,4220)
θ_{21}	16,1630	3,1283	<0,0001	(15,9669; 16,3592)
θ_{22}	132,0700	21,5660	<0,0001	(130,7190; 133,4241)
θ_{31}	8,6362	0,4142	<0,0001	(8,6102; 8,6622)
θ_{32}	-119,8500	18,4740	<0,0001	(-121,0071; -118,6898)
θ_{42}	2,8744	0,6835	<0,0001	(2,8313; 2,9170)

A técnica abordada para o ajuste multiresposta foi baseada em aproximações sugeridas por Kang e Bates (1990), segundo o autor análises estatísticas exatas são difíceis na prática e tem-se que confiar em métodos de aproximação apropriadas. O autor afirma ainda que, mesmo quando todas as funções de modelo são lineares, as estimativas de parâmetros devem ser calculadas de forma iterativa e a distribuição exata das

estimativas não é facilmente calculada.

As vantagens de combinar informações de várias respostas em relação ao uso de uma resposta de cada vez, são tais que, o primeiro permite-nos obter uma melhor compreensão do mecanismo subjacente, bem como estimativas mais precisas de parâmetros (BOX; DRAPER, 1965). Além de ajudar a eliminar alguns modelos experimentais que teriam de ser considerados se apenas uma resposta fosse utilizada (BATES; WATTS, 1988).

Bates e Watts (1987) ajustaram um modelo linear multiresposta com dois parâmetros para três conjuntos de valores, tendo como partida para o processo de estimação, o uso do método dos mínimos quadrados ordinários em cada resposta individual. Esses autores apresentaram um método para o cálculo do gradiente e da matriz Hessiana aproximada, utilizando apenas as derivadas de primeira ordem do modelo, cujo método é análogo ao procedimento iterativo de mínimos quadrados não lineares, por meio do método de Gauss-Newton.

Por meio da Figura 20 é possível visualizar o ajuste do modelo ao potássio e nitrato ajustado nos dois tipos de solo. O ajuste simultâneo das variáveis exibe, o comportamento inverso dos íons no solo. A medida que a concentração de potássio diminui com o perfil, a concentração de nitrato aumenta, evidenciando o diferente comportamento dos íons em solos tanto com textura arenosa, quanto os de textura argilosa. A influência da textura no deslocamento de íons também foi observada por Melo et al. (2006).

Os valores observados dos teores de nitrato para os dois últimos anéis da coluna, assim como os de potássio, podem ter sofrido influência do fator de multiplicação da pasta de saturação. Nota-se também, por meio dos gráficos, que os perfis dos teores de nitrato para o NV se apresentaram mais uniformes em comparação com o LVA. A maior capacidade de retenção de água, característica dos solos argilosos, ocasionou perfis de umidade mais homogêneos. Este fato pode ter contribuído significativamente para a uniformidade das concentrações de nitrato, porque a movimentação quantitativamente predominante do íon no solo é principalmente devida ao fluxo de massa, conforme Barber et al. (1963).

Segundo Lemonte (2008) a aplicação das técnicas de diagnóstico são de fundamental importância para verificar e validar a adequacidade de ajuste de um modelo de regressão, bem como identificar observações que podem influenciar consideravelmente

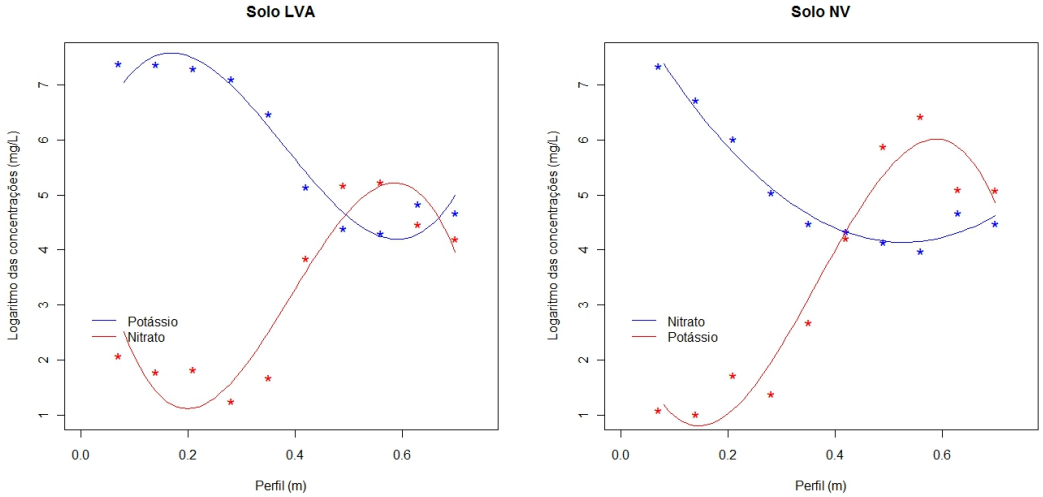

Figura 20 - Ajuste do modelo multiresposta para o logaritmo da concentração de potássio e nitrato ao longo do perfil para o solo LVA

tal ajuste. Portanto, ao aplicar a técnica de análise de regressão a um conjunto de dados reais, deve-se estar ciente de que um ajuste razoável de um modelo de regressão vem acompanhado de uma boa análise de diagnóstico. Para tanto, houve a tentativa de avaliar a adequabilidade do ajuste do modelo multiresposta.

Nas Figuras 21 e 22 é possível observar que o gráfico dos resíduos ordinários *versus* os valores preditos para o solo LVA e NV, para o ajuste polinomial aparentemente não foi satisfatório, devido a não normalidade nas figuras dos resíduos ordinários *versus* os quantis teóricos.

Para o diagnóstico de heteroscedasticidade, tentou-se encontrar alguma tendência no gráfico (Figuras 21 e 22). Por isso, como os pontos estão aleatoriamente distribuídos em torno do 0, sem nenhum comportamento ou tendência, temos indícios de que a variância dos resíduos é homoscedástica, é o que afirma Rodrigues e Diniz (2006) para casos semelhantes a estes. Segundo Martin; Storck (2008) a falta de normalidade nos resíduos do modelo de regressão compromete a confiança nas estimativas dos parâmetros, podendo substimar ou sobrestimar as estimativas dos parâmetros, porém a falta de normalidade não foi detectada nos ajustes dos modelos multiresposta.

A matriz de correlação dos parâmetros do modelo multiresposta pode ser observada por meio da Tabela 21 e 22. É possivel verificar uma correlação positiva e alta entre os parâmetros no solo LVA e negativa e mediana no solo NV. A correlação

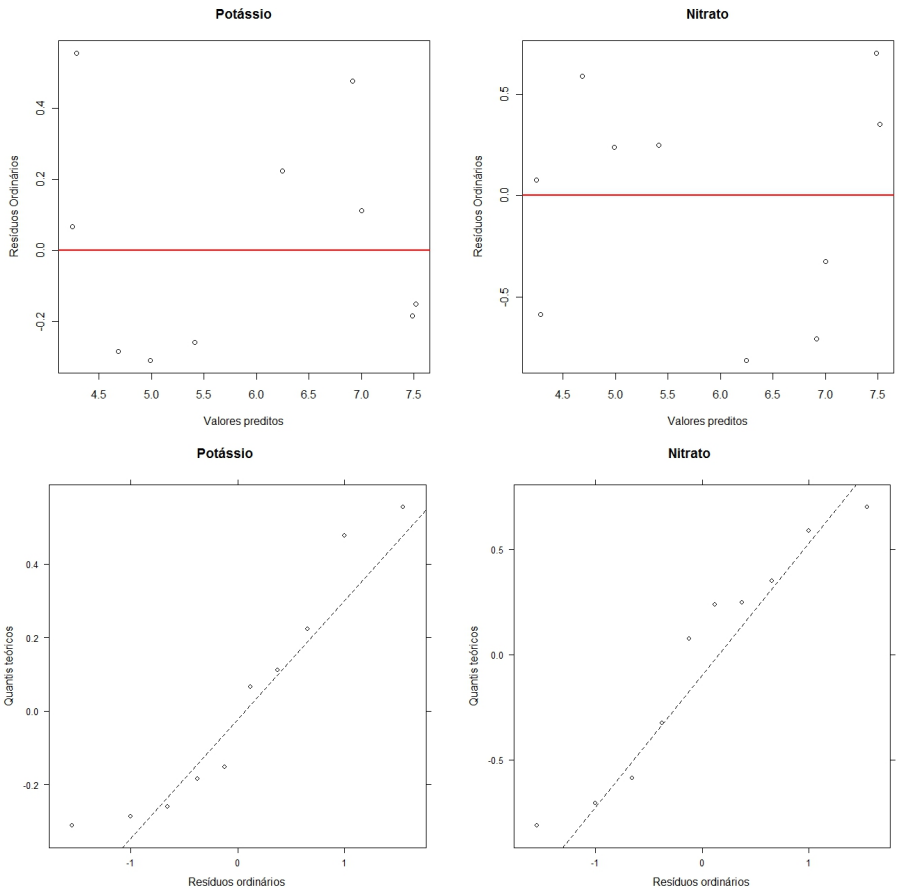

Figura 21 - Resíduos ordinários *versus* valores preditos; e (b) Resíduos ordinários *versus* os quantis amostrais do modelo para o solo LVA

entre os parâmetros do modelo multiresposta $(\theta_{11}, \theta_{21}, \theta_{31})$ foi alta. Em relação a variável nitrato $(\theta_{12}, \theta_{22}, \theta_{32})$ também foi alta. Ao se comparar a correlação entre os parâmetros $(\theta_{11}, \theta_{21}, \theta_{31}$ e $\theta_{12}, \theta_{22}, \theta_{32})$, a correlação foi alta. Já no solo NV, o comportamento entre os parâmetros $(\theta_{11}, \theta_{21}, \theta_{31}$ e $\theta_{12}, \theta_{22}, \theta_{32})$, foi inverso, correlação inversa e mediana. Nas situações em que os valores das correlações entre os parâmetros foram negativos, indica-se que à medida que um determinado parâmetro cresce o outro tende a diminuir, o que se explica devido a natureza das variáveis, indicando a necessidade da análise multiresposta.

Tendo em vista os resultados encontrados para o modelo multiresposta, pode-se afirmar que os resultados inferencias obtidos foram satisfatórios, porém deve-se ter cautela ao utilizar esse modelo para o banco de dados em questão, pelo fato de não haver interpretação prática para os parêmetros desse modelo. Uma conveniência seria investigar outras metodologias para os dados. Nesse sentido, percebeu-se que a análise

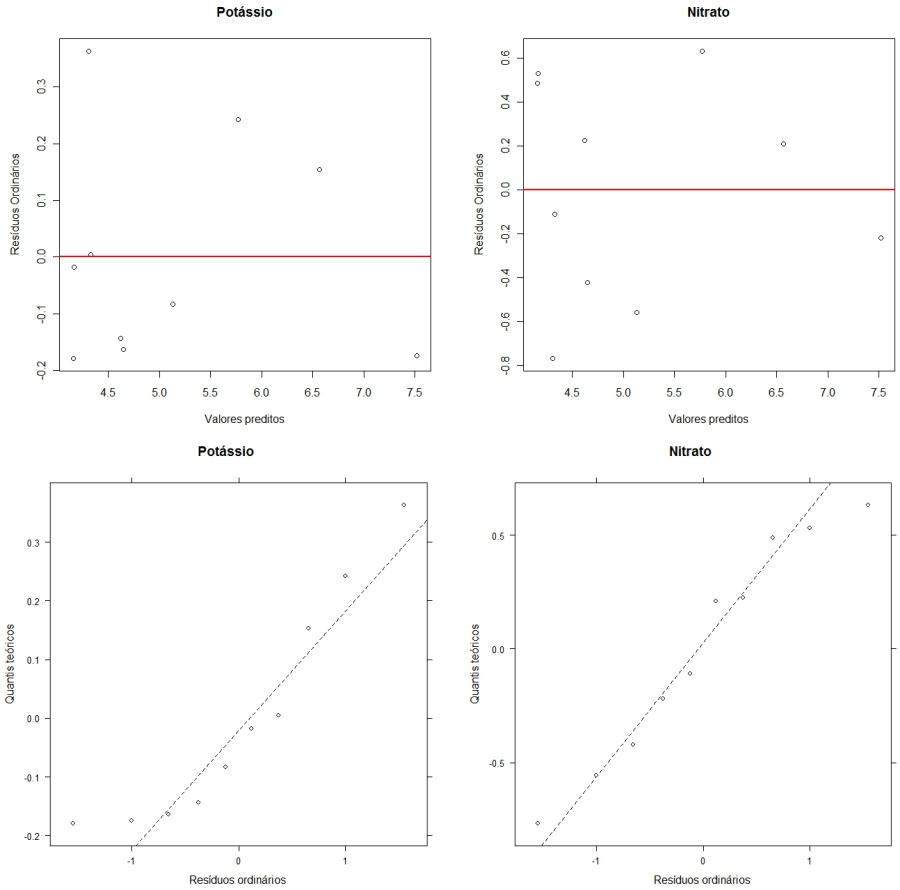

Figura 22 - Resíduos ordinários versus valores preditos; e (b) Resíduos ordinários versus os quantis amostrais do modelo para o solo NV

Tabela 21 - Matriz de correlação dos parâmetros do modelo para a concentração de potássio e nitrato ao longo do perfil no solo LVA

Parâmetro	θ_{11}	θ_{12}	θ_{21}	θ_{22}	θ_{31}	θ_{32}	θ_4
θ_{11}	1,0000						
θ_{12}	0,4414	1,0000					
θ_{21}	0,9989	0,4763	1,0000				
θ_{22}	0,4763	0,9989	0,5108	1,0000			
θ_{31}	0,9929	0,5302	0,9973	0,5638	1,0000		
θ_{32}	0,5303	0,9929	0,5638	0,9973	0,6154	1,0000	
θ_4	0,8430	0,8430	0,8651	0,8651	0,8971	0,8971	1,0000

Tabela 22 - Matriz de correlação dos parâmetros do modelo para a concentração de potássio e nitrato ao longo do perfil no solo NV

Parâmetro	θ_{11}	θ_{12}	θ_{21}	θ_{22}	θ_{31}	θ_{32}	θ_{42}
θ_{11}	1,0000						
θ_{12}	-0,4677	1,0000					
θ_{21}	0,9977	-0,4867	1,0000				
θ_{22}	-0,4958	0,9973	-0,5159	1,0000			
θ_{31}	0,9930	-0,4304	0,9828	-0,4563	1,0000		
θ_{32}	-0,5128	0,9929	-0,5336	0,9989	-0,4719	1,0000	
θ_{42}	-0,4176	0,9924	-0,4345	0,9809	-0,3843	0,9711	1,0000

univariada não linear com o modelo com 4 parâmetro foi a mais adequada para investigar a relação da concentração de potássio e nitrato ao longo do perfil dos solos utilizados.

5 CONCLUSÕES

A importância do ajuste de um modelo estatístico se faz presente neste trabalho, podendo ser utilizada como uma ferramenta para análise das diversas aplicações relacionadas. Os modelos ajustados apresentaram considerável qualidade de ajuste. Porém, o modelo logístico com quatro parâmetros apresentou-se ligeiramente mais adequado. A metodologia *bootstrap* apresentou resultados similares aos da aproximação linear, para todos os dois modelos, nos dois tipos de solo. Todas as medidas de não linearidade aplicadas apontaram que o modelo logístico com quatro parâmetros tem comportamento mais próximo do linear no local da solução e que esse modelo é, portanto, mais adequado para verificar a relação da concentração dos ions avalidados no perfil do solo, uma vez que as inferências para este são mais seguras que para o modelo com três parâmetros, porém, no que se refere a concentração do nitrato no solo LVA, deve-se tentar uma reparametrização mais apropriada.

O modelo multiresposta não linear é de difícil implementação, não tendo sido ajustado devido a problemas de convergência. Neste caso, utilizou-se o modelo multiresposta polinomial, como um modelo útil para descrição das variáveis correlacionadas, porém mesmo com as variáveis avaliadas neste trabalho, ajustando-se de forma satisfatória, atendendo as pressuposições do modelo de regressão, o fato do modelo não possuir interpretação prática para os parêmetros, o torna um tanto, quanto não recomendável.

5.1 Propostas futuras

- Realizar um ajuste multiresposta não linear utilizando o método da máxima verossimilhança;
- Calcular as medidas de não linearidade para o caso multirespostas em que os problemas de estimação de parâmetros são baseados no critério de estimação Box-Draper, cujas medidas são peculiares as medidas de curvatura de Bates e Watts (1981).
- Realizar um ajuste multiresposta não linear utilizando inferência Bayesiana
- Realizar um ajuste não linear utilizando erros autorregressivos.

REFERÊNCIAS

AKAIKE, H. A new look at the statistical model identification. **IEEE Transactions on Automatic Control**, Boston, v.19, n.6, p.716-723, 1974.

ARAÚJO, A.R.; CARVALHO, J.L.N.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; MARQUES, J.J. Movimentação de nitrato e amônio em colunas de solo. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.28, n.3, p.537-541, 2004.

ATKINSON, A.C. **Plots, transformations, and regression**. New York: Oxford University Press, 1985. 280p.

ARMSTROG, J.S.; COLLOPY, F . Error Measures For Generalizing About Forecasting Methods: Empirical Comparisons. **International Journal of Forecasting**, Pennsylvania, v.8. p.69–80, 1992.

ANDERSON, T.W. **An introduction to multivariate statistical analysis**. 2ed. New York, John Wiley, 1984. 675p.

BARBER, S. A.; WALKER, J. M.; VASEY, E. H. Mechanisms for the movement of plant nutrients from the soil and fertilizer to the plant root. **Journal of Agricultural Food and Chemistry**, Washington, v.11, n.3, p.204-207, 1963.

BARD, Y. **Nonlinear Parameter Estimation**. New York, Academic Press, 1974. 341p.

BATES, D.M.; WATTS, D.G. Relative curvature measures of nonlinearity (with discussion). **Journal of the Royal Statistical Society**, Serie B, Methodological, London, v.42, n.1, p.1-25, 1980.

BATES, D.M.; WATTS, D.G. A generalized Gauss-Newton procedure for multiresponse parameter estimation. **SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing**, Lysaker, v.8, p.49-55, 1987.

BATES, D.M.; WATTS, D.G. **Nonlinear regression analysis and its applications**. New York: John Wiley & Sons. 1988. 365p.

BEALE, E.M. Confidence regions in non-linear estimation. **Journal of the royal statistical society**. Serie B. Methodological, London, v.22, n.1, p.41–76, 1960.

BECKMAN, R.J. NACHTSHEIM, C.J. COOK, R.D. Diagnostics for mixed analysis of variance. **Technometrics**, Washington, v.29, p.413-26. 1987.

BIGGAR, J.W.; NIELSEN, D.R. Miscible displacement: II. Behavior of tracers. **Soil Science Society of America**, Madison, v.26, n.2, p.125-128, 1962.

BOX, G.E.P.; DRAPER, N.R. The Bayesian estimation of common parameters from several responses. **Biometrika**, London, v.52, p.355-65, 1965.

BOX, M.J. Bias in nonlinear estimation. **Journal of royal statistical society**. Serie B. Methodological, London, v.33, n.2, p.171–201, 1971.

BOX, G. E.; TIAO, G. C. **Bayesian inference in statistical analysis**. New York: Addison-Wesley, 1973. 588p.

BROOKS, R.H.; COREY, A.T. **Hydraulic properties o porous media**. Fort Collins: Colorado State University, 1964. 27p. (HydrologyPaper, 3).

BURNHAM, K.P.; ANDERSON, D.R. **Model selection and multimodel inference: a pratical information-theoretic approach**. New York: Springer, 2002. 488p.

CABRERA, M.L. Modeling the flush of nitrogen mineralization caused by drying and rewetting soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.57, n.1, p.63-66, 1993.

CANTARELLA, H.; DUARTE, A.P. Manejo da fertilidade do solo para a cultura do milho. In: GALVÃO, J.C.C.; MIRANDA, G.V. **Tecnologia de produção de milho**. Viçosa: UFV, p.139-182, 2004.

CARDUCCI, C.E.; OLIVEIRA, G.C. de.; SEVERIANO, E.C.; ZEVIANI, W.M. Modelagem da curva de retenção de água de latossolos utilizando a equação duplo van genuchten. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v.35, p.77-86, 2011.

CARSEL, R.F.; PARRISH, R.S. Developing joint probability distributions of soil water retention characteristics. **Water Resources Research**, Washington, v.24, n.5, p.755-769, 1988.

COOK, R.D. Detection of influential observations in linear regression. **Technometrics**, Alexandria, v.19, p.15-18, 1977.

COOK, R.D.; WEISBERG, S. **Residuals and influence in regression**. New York: Chapman & Hall, 1982. 280p.

COOK, R.D. Assessment of local influence. **Journal of the Royal Statistical Society**, B, Oxford, v.48, p.133-69, 1986.

COOK, R.D.; TSAI, C.L. Residuals in Nonlinear Regression. **Biometrika**. London, v. 72, p. 23-29, 1985.

CORDEIRO, G.M.; PRUDENTE, A.A.; DEMETRIO, C.G.B.; Uma revisão dos modelos normais não lineares. **Revista Brasileira de Biometria**. São Paulo, v.27, n.3, p. 360-393, 2009.

CORDEIRO, G.M.; PAULA, G.A. Modelos de regressão para análise de dados univariados. In: COLÓQUIO BRASILEIRO DE MATEMÁTICA, 17., 1989, Rio de Janeiro. **Resumos** ... Rio de Janeiro: IMPA, 1989.

COSTA, S.N. da.; MARTINEZ, M.A.; MARTINS, J.H.; FERREIRA, P.A. SIMASS - Modelo para simular o transporte de água e solutos no solo I: desenvolvimento e teste de sensibilidade. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.3, n.2, p.183-189, 1999.

COX, D.R.; SNELL, E.J. A general definition of residuals. **Journal of the Royal Statistical Society**, B, Oxford, v.30, p.248-275, 1968.

DARCY, H. Recherches Experimentales Relatives au Mouvement de L'Eau dans les Tuyaux, **Mallet-Bachelier**, Paris, v.2, p.268, 1857.

DAVIDON, W.C. Variable metric method for minimization. **Society for Industrial and Applied Mathematics**, Argone, p.1-17, 1959.

DRAPER, N.R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. 3.ed. New York: John Willey & Sons, 1998. 706p.

EFRON, B. Bootstrap methods: another look at the jackknife. **Annals of Statistics**, Beachood, v.7, p.1-26, 1979.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, Brasília: Sistema de Produção de Informação, 2006. 306p.

FLETCHER, R. **Pratical methods of optimization**. 2 ed. John Wiley & Sons, Chichester, 1987. 120p.

GALLANT, A.R. **Nonlinear Statistical Models**. New York: John. Wiley, 1987. 624p. (Wiley series in probability e mathematical statistics).

GILL, E.P.; MURRAY, W.; WRIGHT, M. H. **Practical Optimization**, Ann Arbor: Academic Press, 1981. 401p.

GILLS, P.R.; RATKOWSKY, D.A. The behavior of estimators of the parameters of various yield-density relaionships. **Biometrics**, Washington, v.34, n.2, p.191–198, 1978.

GONÇALVES, M.C.; RAMOS, T.B.; NEVES, M.J.; MARTINS, J.C.; PIRES, F.P.; LEITÃO, P. Modelação da dinâmica da água e dos sais num Aluviossolo do Alentejo. In: CONGRESSO NACIONAL DE REGA E DRENAGEM, 2005, Beja. Beja: COTR, 2005. 1 CD-ROM.

GONÇALVES, M.C.; SIMUNEK J.; RAMOS T.B.; MARTINS J.C.; NEVES, M.J.; PIRES, F.P. Multicomponent solute transport in soil lysimeters irrigated with waters of different quality. **Water Resources Research**, Washington, v.42, n.8, p.1-17, 2006.

HARTLEY, H.O.; BOOKER, A. Nonlinear leas squares estimation. **The Annals of Matematical Statistics**, Iowa, v.40, p.633-643, 1965.

HEIMOVAARA, T.J.; FOCKE, A.G.; BOUTEN, W.; VERSTRANTEN, J.M. Assessing temporal variations in soil water composition with time domain reflectometry. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.59, n.3, p.689-698, 1995.

HUTSON, J.L.; WAGENET, R.J. LEACHM: Leaching estimation and chemistry model: a process-based model of water and solute movement, transformations, plant uptake and chemical reactions in the unsaturated zone; version 3.0. New York: **Cornell University**. 1992. 131p.

JENNRICH, R.I. Asymptotic properties of non-linear least squares estimation. **The Annals of Matematical Statistics**, New York, v.40, p.633-643, 1969.

KANG, G.; BATES, D.M. Approximate inferences in multiresponse regression analysis. **Biometrika**, London, v.77, n.2, p.321-332, 1990.

KRAUSS, A. Potassium effects on yield quality. In: YAMADA, T.; ROBERTS, T.L. (Eds.). **Potássio na agricultura brasileira**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 2005. cap.11, p.281-299.

KUMAR, A.; KANWAR, R.S. Development and evaluation of DRAINAGE-N model for predicting NO3-N concentrations and losses in subsurface drainage water.**Transactions of the ASAE**, Saint Joseph, v.40, n.4, p.911-919, 1997.

LEMONTE, A. J. Diagnostic in normal linear regression: principles and applications. **Revisa Brasileira de Biometria**, São Paulo, v.26, n.2, p.7-26, 2008.

LIBARDI, P.L. **Dinâmica da água no solo**. Piracicaba: USP, PCLQ. 1995. 497p.

MALINVAUD, E. The consistency of nonlinear regression. **Annals of Mathematical Statistics**, New York, v.41, p.956-969, 1970.

MARCHI, G.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; CHANG, A.C.; FONTES, R.L. Adsorption/desorption of organic anions in Brazilian Oxisols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Athens, v.37, p.1367-1379, 2006.

MARION, G.M.; KUMMEROW, J.; MILLER, P.C. Predicting nitrogen mineralization in chaparral soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.45, n.5, p.956-961, 1981.

MARTINEZ, M.A. **Modeling subsurface drainage in clermont silt loam using finite element technique.** West Lafayette, 1989. 173p. Thesis (Ph.D) - Purdue University.

MAZUCHELI, J.; ACHCAR, J.A. Algumas considerações em regressão não linear. **Acta Scientiarum**, Maringá, v.24, n.6, p.1761-1770, 2002.

MCCULLAGH, P.; NELDER, J.A. **Generalized linear models**. 2nd ed. London: Chapman and Hall, 1989. 511p.

McKEOWN, J.J. Large residual nonlinear least-squares problems in nonlinear optimization theory and algorithms. **Birkhäuser**, Boston, p.92-105, 1980.

MELO, R.F. de; FERREIRA, P.A.; MATOS, A.T. de.; RUIZ, H.A.; OLIVEIRA, L.B. de. Deslocamento miscível de cátions básicos provenientes da água residuária de mandioca em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.10, p.456-465, 2006.

MICKEY, R.D.; DUNN, O.J.; CLARK, V. Note on use of stepwise regression in detecting outliers. **Computers and Biomedical Research**, New York, v.1, p.105-09, 1967.

MIRANDA, J.H. **Modelo para simulação da dinâmica de nitrato em colunas verticais de solo não saturado**. 2001. 79 f. Tese (Doutorado em Irrigação e Drenagem) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

MIRANDA, J.H.; DUARTE, S.N.; LIBARDI, P.L.; FOLEGATTI, M.V. Simulação do deslocamento de potássio em colunas verticais de solo não-saturado. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.25, n.3, p.677-685, 2005.

MONTAS, H.J.; EIGEL, J.D.; ENGEL, B.A.; HAGHIGHI, K. Deterministic modeling of solute transport in soils with preferential flow pathways - Part 1. Model development. **Transactions of the ASAE**, Saint Joseph, v.40, n.5, p.1245-1256, 1997.

MORGAN, P.H., MERCER, L.P., FLODIN N. General model for nutritional responses of higher organisms. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v.72, p.4327-4331, 1975.

MUALEM, Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porus media. **Water Resources Research**, Washington, v.12, n.3, p.513-522, 1976.

MUALEN, Y.; FRIEDMAN, S. P. Theoretical prediction of electrical conductivity in satured and unsatured soil. **Water Resources Research**, Washington, v.27, p.2771-2777, 1991.

MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C. VINING, G.H. **Generalized Linear Models with applications in Engineering and the Sciences.** John Wiley & Sons, New York, 2002, 544p.

NACHTIGALL, G.R.; VAN RAIJ, B. Análise e interpretação do potássio no solo. In: YAMADA, T.; ROBERTS, T.L. (Eds.). Potássio na agricultura brasileira. Piracicaba: **Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato**, 2005. cap.5, p.93-118.

NADLER, A., FRENKEL, H., MANTELL, A. Applicability of the four-probe technique under extremely variable water contents and salinity distribution. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.48, p.1258–1261, 1984.

OLIVEIRA, L.F.C.; MARTINEZ, M.A.; PRUSKI, F.F.; RUIZ, H.A.; LIMA, L.A. transporte de solutos no solo e no escoamento superficial: I -Desenvolvimento do modelo de simulação do movimento da água e escoamento superficial. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.4, n.1, p.63-69, 2000.

PAIXÃO, F.J.R.; ANDRADE, A.R.S.; AZEVEDO, C.A.V.; COSTA, T.L.; GUERRA, H.O.C. Ajuste da curva de infiltração por meio de diferentes modelos empíricos. **Pesquisa Aplicada e Agrotecnologia**, Guarapuava, v.2, n.1, p.108-112, 2009.

PAYET, N.; FINDELING, A.; CHOPART, J.; FEDER, F.; NICOLINI, E.; MACARY, H.S.; VAUCLIN, M. Modelling the fate of nitrogen following pig slurry application on a tropical cropped acid soil on the island of Réunion (France). **Agriculture, Ecosystems and Enviroment**, Dordrecht, v.134, p.218-233, 2009.

PEREIRA, J. M.; MUNIZ, J. A.; SILVA, C. A. Nonlinear models to predict nitrogen mineralization in a Oxisol. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.62, n.4, p.395-400, 2005.

PEREIRA, J.M.; MUNIZ, J.A.; SÁFADI, T; SILVA, C.A. comparação entre modelos para predição do nitrogênio mineralizado: uma abordagem bayesiana. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.33, Edição Especial, p.1792-1797, 2009.

PETTITT, A. N.; BIN DAUD, I. Case-weighted measures of influence for proportional hazards regression. **Journal of Applied Statistics**, Abingdon, v.38, p.51-67, 1989.

PINHERO, J.C.; BATES, D.M. **Mixed-Effects Models in S and S-PLUS**. New York: Springer-Verlag, 2000. 528p.

PINHO, R. E. C. **Teores de água e solutos no solo: desempenho e sensibilidade do modelo Hydrus-1D**. 2009. 81 f. Dissertação (Mestrado em Irrigação e Drenagem) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

R Development Core Team (2012). R: A language and enviroment for statistical computing. Disponível em: ¡http://www.R-project.org¿. Acesso em: 10 set. 2012.

RATKOWSKY, D.A. **Nonlinear Regression Modeling**: a Unified Practical Approach. New York: Marcel Dekker, 1983.

RATKOWSKY, D.A.; REEDY, T.J. Choosing near-linear parameters in the fourparameter logistic model for radioligand and related assays. **Biometrics**, Washington, v.42, p.575-582, 1986.

REGAZZI, A.J.; SILVA, C.H.O. Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressãoo não linear em dados de experimento com delineamento em blocos casualizados. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 57, n. 3, p. 315-320, 2010.

REICHERT, J.M; REINERT D.J.; BRAIDA, J.A. Manejo, qualidade do solo e sustentabilidade: condições físicas do solo agrícola. CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29, 2003, Ribeirão Preto. Palestras. Ribeirão Preto: SBCS, 2003 (CD-ROM).

REICHARDT, K. **Dinâmica da matéria e da energia em ecossistemas**. 2ed. Piracicaba: ESALQ, 1996. 513p.

REZENDE, D.M.L.C.; MUNIZ, J.A.; FERREIRA, D.F.; SILVA, F.F.; AQUINO, L.H.de. Ajuste de modelos de platô de resposta para a exigência de zinco em frangos de corte. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.31, p.468-478, 2007.

RICHARDS, F.J. A flexible growth function for empirical use. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v.10, p.290-300, 1959.

RITZ, C.; STREIBIG, J.C. **Nonlinear regression with R**. New York: Springer, 2008. 148p.

RHOADES, J.D., RAATS, P.A., PRATHER, R.J. Effects of liquid phase electrical conductivity, water content, and surface conductivity on bulk soil electrical conductivity. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.40, p.651–655, 1976.

RHOADES, J.D., MANTEGHI, N.A., SHOUSE, P.J.; ALVES, W.J. Soil electrical conductivity and salinity: new formulations and calibrations. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v.53, p.433– 439, 1989.

RODRIGUES, S. A.; DINIZ, C. A. R. Modelo de Regressão Heteroscedástico. **Revista de Matemática e Estatística**, São Paulo, v. 24, n. 2, pp. 133-146, 2006.

RUAN, J.; WU, X.; YE, Y.; HARDTER, R. Effect of potassium, magnesium and sulphur applied in different form of fertilizers on free amino acid content in leaves of tea (Camellia sinensis L.). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, California, v.76, p.389-396, 1998.

RUBIO, C.; LLORENS, P.; VAN GENUCHTEN, M. Th. Modelización del flujo transitorio en suelos franco-limosos utilizando Hydrus-1D. In: SAMPER CALVETE, F.J.; PAZ GONZÁLEZ, A. (Ed.). **Estudios de la zona no saturada del suelo.** A Coruña: Universidade da Coruña, 2005. v.7, p.257-261.

SANTOS, M.R. dos; MARTINEZ, M.A.; ZONTA, J.H. Modelos para determinação de fósforo e nitrato em neossolo quartzarênico e latossolo vermelho usando tdr. **Engenharia na agricultura**. Viçosa, v.18, n.1, p.30-39, 2010.

SEBER, G.A.F.; WILD, C.J. **Nonlinear regression**. New York: J. Wiley, 1989. 768p.

SHIRMOHAMMADI, A. Simulation of nitrogen and phosphorus leaching in a structured soil using GLEAMS and a new submodel, "PARTLE". **Transactions of the ASAE**, Saint Joseph, v.41, n.2, p.353-360, 1998.

SIMUNEK, J.; SUAREZ, D.L.; SEJNA, M. The UNSATCHEM software package for simulating the one-dimensional variably saturated water flow, heat transport, carbon dioxide production and transport, and multicomponent solute transport with major ion equilibrium and kinetic chemistry, Version 2.0. **Research Report**, Riverside, n. 141, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, 1996. 186p.

SIMUNEK, J.; VAN GENUCHTEN, M.Th.; SEJNA, M. **The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably Saturated Media, Version 3.0, HYDRUS Software Series 1**. Riverside: Department of Environmental Sciences, University of California Riverside, California, 2005.

SNEDECOR, G.W.; COCHRAN, W.G. **Statistical methods**. 7th edition, Iowa State University Press, Ames Iowa, 1980. 519p.

SINGH, P.; KANWAR, R.S. Simulating NO3-N transport to subsurface drain flows as affected by tillage under contiuous corn using modified RZWQM. **Transactions of the ASAE**, Saint Joseph, v.38, n.2, p.499-506, 1995.

SOUZA, E.M. de.; MUNIZ, J.A.; MARCHI, G.; GUILHERME, L.R. G. Modelagem não linear da extração de zinco de um solo tratado com lodo de esgoto. **Acta Scientiarum**, Maringá, v.32, n.2, p.193-199, 2010.

SOUZA, G. S. **Introdução aos modelos de regressão linear e não linear**. Brasília: EMBRAPA-SPI/Embrapa-SEA, 1998. 489p.

STANFORD, G.; SMITH, S.J. Nitrogen mineralization potential of soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.36, p.465-471, 1972.

STONE, K.C.; HUNT, P.G.; JOHNSON, M.H.; COFFEY, S.W. GLEAMS simulation of groundwater nitrate-N from row crop and swine wastewater spray fields in the eastern coastal plain. **Transactions of the ASAE**, Saint Joseph, v.41, n.1, p.51-57, 1998.

THOMAS, W., COOK, R.D. Assessing influence on regression coefficients in generalized linear models. **Biometrika**, London, v.76, p.741-749, 1989.

THOMAS, W., COOK, R.D. Assessing influence on predictions in generalized linear models. **Technometrics**, Washington, v.32, p.59-65, 1990.

TÓTOLA, M.R.; CHAER, G.M. Microrganismos e processos microbiológicos como indicadores da qualidade dos solos. Tópicos em Ciências do Solo, **Sociedade Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v.2, p.195-276, 2002.

ULLAH, M.A.; PASHA, G.R. The origin and developments of influence measures in regression. **Pakistan Journal of Statistics**, Lahore, v.25, n.3, p.295-307, 2009.

VAN GENUCHTEN, M.Th. A closed-form equation for predicting the conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.44, p.892- 897, 1980.

VAN GENUCHTEN, M.T. van.; WIERENGA, P.J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In: BLACK, C.A. (Ed.) Methods of soil analysis. Madison: **Soil Science Society of America**, pt. 1: Physical and mineralogical methods: p.1025-1054. (American Society of Agronomy, 9). 1986.

VOGEL, T.; GENUCHTEN, M.T. van; CISLEROVA, M. Effect of the shape of the soil hydraulic functions near saturation on variably-saturated flow predictions. **Advances in Water Resources**, Philadelphia, v.24, p.133-144, 2001.

VOGEL, T.; HUANG, K.; ZHANG, R.; GENUCHTEN, M.T. van. **The HYDRUS code for simulating water flow, solute transport and heat movement in variablysaturated porous media, version 5.0**. Riverside: U.S Salinity Laboratory, 131 p. (Research Report, 140). 1996.

VOGELER, I.; CLOTRIER, B.E.; GREEN, S.R.; SCOTTER, D.R.; TILLMAN, R.W. Characterizing water and solute movement by TDR and disk permeametry. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.60, n.1, p.5-12, 1996.

WAGENET, R.J.; HUSTON, J.L. LEACHM: Leaching estimation and chemistry model: version 2. Ithaca: **Cornell University**, Center for Environmental Research, 1989. 148p.

WEIBULL, W. A Statistical distribution function of wide applicability. **Journal of Applied Mechanics**, New York, p.292-297, 1951.

WEISBERG, S. **Applied linear regression**. 3ed. Hoboken: J. Wiley, 2005. 352p.

WILKS, S.S. The large-sample distribution of the likelihood ratio for testing composite hypotheses. **Annals of Mathematical Statistics**, New York, v.9, p.60-62, 1938.

WU, C.F. Asymptotic theory of nonlinear least squares estimation. **Annals of Statistics**, Hayward, v.9, p.501-513, 1981.

ZELLNER, A. An efficient method of estimating seemingly unrelated regressions and tests for aggregation bias. **Journal of the American Statistical Association**, Boston, v.58, p.977-92, 1962.

ANEXOS

ANEXO A - Condições de regularidade

As condições de regularidade para n variáveis aleatórias i.i.d., $X_1, \ldots X_n$ com função de densidade de probabilidade $f(x, \theta)$ são

1. O espaço paramétrico Θ é um intervalo aberto.
2. A distribuição de probabilidade acumulada, $F(x)$, tem suporte comum, ou seja, o conjunto $A = x : f(x, \theta) > 0$ é independente de $\theta \in \Re$.
3. $f(x, \theta)$ admite terceira derivada contínua em θ.
4. $\int_{-\infty}^{\infty} f(x, \theta) dx$ pode ser derivada três vezes dentro do sinal da integral.
5. A informação de Fisher, $I_F(\theta)$, satisfaz: $0 < I_F(\theta) < \infty$, em que

$$I_F(\theta) = E\left\{\left[\frac{\partial \log[f(x,\theta)]}{\partial \theta}\right]^2\right\} = -E\left\{\frac{\partial^2 \log[f(x,\theta)]}{\partial^2 \theta}\right\}.$$

6. Existe a terceira derivada satisfazendo:

$$\left|\frac{\partial^3 \log[f(x,\theta)]}{\partial \theta^3}\right| \leq M(x)$$

com $\forall x \in A$ com $E[M(x)] < \infty$.

ANEXO B - Função getInitial

A função getInitial é usada para extrair as estimativas dos parâmetros iniciais a partir de um conjunto de dados ao usar uma função de modelo *selfStart* (PINHEIRO; BATES, 2000).

Os comandos utilizados são os seguintes:

- SSfpl - Modelo logistico com quatro parâmetros

```
getInitial(y ~ SSfpl(x,theta1,theta2, theta3,theta4), dados)
```

- SSlogis - Modelo logistico com quatro parâmetros

```
getInitial(y ~ SSlogis(x,theta1,theta2, theta3), dados)
```

Também pode ser usada a função *selfStart* para ajustar o modelo

```
SSlogis <- selfStart(~ Asym/(1 + exp((xmid - x)/scal)),
  function(mCall, data, LHS)
  {
    xy <- sortedXyData(mCall[["x"]], LHS, data)
    if(nrow(xy) < 4) {
      stop("Too few distinct x values to fit a logistic")
    }
    z <- xy[["y"]]
    if (min(z) <= 0) { z <- z + 0.05 * max(z) }
    z <- z/(1.05 * max(z))
    xy[["z"]] <- log(z/(1 - z))
    aux <- coef(lm(x ~ z, xy))
    parameters(xy) <- list(xmid = aux[1], scal = aux[2])
    pars <- as.vector(coef(nls(y ~ 1/(1 + exp((xmid - x)/scal)),
                            data = xy, algorithm = "plinear")))
    value <- c(pars[3], pars[1], pars[2])
    names(value) <- mCall[c("Asym", "xmid", "scal")]
    value
  }, c("Asym", "xmid", "scal"))

modelo.nls <- nls(y~SSlogis(x, Asym, xmid, scal),liber)
modelo.nls
```

ANEXO C - Função para cálculo do vício de Box (1971)

```
biasbox <- function(nls.obj){
theta <- summary(nls.obj)$coef[,1]
sd.theta <- summary(nls.obj)$coef[,2]
F <- attr(nls.obj$m$fitted(), "gradient")
H <- attr(nls.obj$m$fitted(), "hessian")
sig <- summary(nls.obj)$sigma
n <- dim(F)[1]
FlFi <- t(F)%*%F
d <- -(sig^2/2)*sapply(1:n, function(x){
sum(diag(solve(FlFi)%*%H[x, , ]))})
bias <- as.vector(solve(FlFi)%*%t(F)%*%d)
names(bias) <- names(coef(nls.obj))
bias.sd <- 100*bias/sd.theta
bias.th <- 100*bias/theta
return(list("viés bruto"=bias,
"%viés(theta)"=bias.th,
"%viés(sd(theta))"=bias.sd))
}
```

ANEXO D - Tabela dos valores estimados

Tabela 23 - Valores estimados, limite inferior (LI) e limite superior (LS) para a concentração de potássio ao longo do perfil ajustado ao modelo logístico com 4 parâmetros para os solos LVA e NV

	Solo LVA			Solo NV		
Perfil	Estimativa	LI	LS	Estimativa	LI	LS
0,07	1597,02	1557,32	1636,73	1519,24	1469,36	1569,11
0,14	1584,93	1549,07	1620,78	1026,47	977,61	1075,32
0,21	1517,89	1485,48	1550,30	412,10	368,55	455,65
0,28	1221,23	1169,85	1272,61	148,91	121,39	176,43
0,35	600,64	550,49	650,80	86,91	68,21	105,61
0,42	211,19	175,88	246,51	74,66	54,81	94,51
0,49	112,02	85,82	138,22	72,33	51,75	92,91
0,56	93,62	64,91	122,34	71,89	51,11	92,67
0,63	90,43	60,68	120,18	71,81	50,98	92,64
0,7	89,89	59,89	119,88	71,79	50,95	92,63

Tabela 24 - Valores estimados, limite inferior (LI) e limite superior (LS) para a concentração de potássio ao longo do perfil ajustado ao modelo logístico com 3 parâmetros para os solos LVA e NV

	Solo LVA			Solo NV		
Perfil	Estimativa	LI	LS	Estimativa	LI	LS
0,07	1614,22	1552,25	1676,19	1527,22	1445,94	1608,50
0,14	1592,14	1538,37	1645,90	1000,09	923,97	1076,21
0,21	1501,11	1451,95	1550,27	449,55	389,28	509,82
0,28	1197,64	1125,76	1269,52	152,22	97,96	206,49
0,35	631,67	564,01	699,32	45,49	15,84	75,13
0,42	204,13	143,88	264,37	13,04	0,55	25,54
0,49	51,03	22,94	79,13	3,69	-0,98	8,36
0,56	11,80	2,27	21,33	1,04	-0,59	2,68
0,63	2,68	-0,16	5,52	0,29	-0,26	0,85
0,7	0,61	-0,19	1,40	0,08	-0,10	0,26

Tabela 25 - Valores estimados, limite inferior (LI) e limite superior (LS) para o logaritmo da concentração de nitrato ao longo do perfil ajustado ao modelo logístico com 4 parâmetros para os solos LVA e NV

	Solo LVA			Solo NV		
Perfil	Estimativa	LI	LS	Estimativa	LI	LS
0,07	1,48	1,14	1,82	1,23	0,81	1,64
0,14	1,48	1,14	1,82	1,23	0,82	1,64
0,21	1,48	1,14	1,82	1,25	0,86	1,63
0,28	1,48	1,15	1,81	1,39	1,01	1,76
0,35	1,63	0,96	2,30	2,28	1,59	2,98
0,42	3,99	3,32	4,66	4,39	3,70	5,09
0,49	4,70	4,37	5,03	5,41	5,02	5,80
0,56	4,71	4,37	5,05	5,58	5,19	5,97
0,63	4,71	4,37	5,05	5,60	5,19	6,01
0,7	4,71	4,37	5,05	5,60	5,19	6,02

Tabela 26 - Valores estimados, limite inferior (LI) e limite superior (LS) para o logaritmo da concentração de nitrato ao longo do perfil ajustado ao modelo logístico com 3 parâmetros para os solos LVA e NV

	Solo LVA			Solo NV		
Perfil	Estimativa	LI	LS	Estimativa	LI	LS
0,07	0,63	0,06	1,21	0,24	-0,06	0,54
0,14	1,00	0,38	1,61	0,52	0,06	0,98
0,21	1,50	0,93	2,08	1,06	0,49	1,63
0,28	2,13	1,59	2,67	1,95	1,38	2,52
0,35	2,82	2,24	3,41	3,10	2,52	3,69
0,42	3,49	2,87	4,10	4,20	3,58	4,81
0,49	4,04	3,48	4,59	4,98	4,47	5,48
0,56	4,45	3,94	4,96	5,42	4,95	5,89
0,63	4,73	4,12	5,35	5,64	5,08	6,20
0,7	4,92	4,11	5,72	5,75	5,09	6,40

Tabela 27 - Valores estimados, limite inferior (LI) e limite superior (LS) para umidade do solo ao longo do perfil ajustado ao modelo logístico com 4 parâmetros para os solos LVA e NV

	Solo LVA			Solo NV		
Perfil	Estimativa	LI	LS	Estimativa	LI	LS
0,07	0,39	0,37	0,40	-0,71	-0,73	-0,68
0,14	0,39	0,37	0,40	-0,71	-0,73	-0,68
0,21	0,39	0,37	0,40	-0,71	-0,73	-0,68
0,28	0,39	0,37	0,40	-0,71	-0,73	-0,68
0,35	0,39	0,37	0,40	-0,71	-0,73	-0,68
0,42	0,38	0,37	0,40	-0,71	-0,73	-0,68
0,49	0,37	0,35	0,39	-0,71	-0,74	-0,68
0,56	0,24	0,21	0,28	-1,24	-1,31	-1,18
0,63	0,05	0,01	0,08	-2,68	-2,75	-2,62
0,7	0,02	-0,02	0,05	-2,71	-2,77	-2,64

Tabela 28 - Valores estimados, limite inferior (LI) e limite superior (LS) para umidade do solo ao longo do perfil ajustado ao modelo logístico com 3 parâmetros para os solos LVA e NV

	Solo LVA			Solo NV		
Perfil	Estimativa	LI	LS	Estimativa	LI	LS
0,07	0,39	0,37	0,40	0,50	0,49	0,51
0,14	0,39	0,37	0,40	0,50	0,49	0,51
0,21	0,39	0,37	0,40	0,50	0,49	0,51
0,28	0,39	0,37	0,40	0,50	0,49	0,51
0,35	0,39	0,37	0,40	0,50	0,49	0,51
0,42	0,38	0,37	0,40	0,49	0,48	0,50
0,49	0,37	0,34	0,39	0,45	0,43	0,47
0,56	0,24	0,20	0,27	0,29	0,26	0,31
0,63	0,05	0,02	0,08	0,09	0,06	0,11
0,7	0,01	-0,00	0,01	0,02	0,01	0,02

ANEXO E - Rotina R utilizada para a obtenção das estimativas dos parâmetros do modelo não linear por meio da aproximação assintótica e programa utilizado para a obtenção das estimativas dos parâmetros do modelo não linear, utilizando a técnica *bootstrap*

```
### Procedimentos para ajuste e simulação do modelo logístico com quatro parâmetros.


# pacotes necessários para as análises ---------------------------------------
require(nlstools)
require(MASS)
require(moments)
require(car)
require(proto)
require(stats)
require(nlme)
require(nls2)
require(NRAIA)
library(qpcR)

# Dados-----------------------------------------------------------------------
x=c(0.07,0.14,0.21,...,0.7)

y=c(1555.5,1530.4,..., 117)

dados <- data.frame(x, y)

# Obtendo os valores iniciais-------------------------------------------------
getInitial(y ~ SSfpl(x,theta1,theta2,theta3,theta4), dados)

# Procedimentos para o ajuste do modelo logistico com três parâmetros ---------
# Calcular as derivadas -------------------------------------------------------
quoc.der <- deriv3(~(theta1+((theta2-theta1)/(1+exp((theta3-x)/theta4)))),
c("theta1", "theta2", "theta3", "theta4"), function(theta1, theta2, theta3,
 theta4, x) NULL)

# Ajuste do modelo ------------------------------------------------------------
modelo.nls <- nls(y~quoc.der(theta1, theta2, theta3, theta4, x),
data=dados, start=c(theta1=1599.545,theta2=89.7722,theta3=0.3234,theta4=0.0396))
summary(modelo.nls)

# Gráfico do ajuste do modelo-------------------------------------------------
plotfit(modelo.nls, xlab = "Profundidade (m)",ylab = "Teor de potássio
(mg/L)",main = "(c)")

# coeficiente de determinação -------------------------------------------------
1-(deviance(modelo.nls)/((length(klib)-1)*var(klib))) # R2 "na mão"
Rsq(modelo.nls)            # R2 pelo pacote qpcR
Rsq.ad(modelo.nls)         # R2 ajustado pelo pacote qpcR
```

```
# Teste das pressuposições da análise ----------------------------------------
shapiro.test(residuals(modelo.nls))
with(dados, bartlett.test(y, x)

# matriz de covariância e correlação das estimativas --------------------------
vc <- vcov(modelo.nls)
cr <- solve(t(diag(sqrt(diag(vc)))))%*%vc%*%solve((diag(sqrt(diag(vc)))))

# Intervalo de confiança assintótico ------------------------------------------
sm <- summary(modelo.nls)$coef
cbind(sm[,1]-sm[,2]*qt(0.975, df=df.residual(modelo.nls)),
sm[,1]+sm[,2]*qt(0.975, df=df.residual(modelo.nls)))

# Análise de resíduo-----------------------------------------------------------

## Parâmetros
theta1=coef(modelo.nls)[1];theta1
theta2=coef(modelo.nls)[2];theta2
theta3=coef(modelo.nls)[3];theta3
p<-length(coef(modelo.nls));p
n<-length(y);n

## Primeira e segunda derivada de mu em relação ao vetor de parâmetros theta---
g<- expression(theta1/(1 + exp((theta2 - x)/theta3)))
g<-deriv(g, c("theta1","theta2","theta3"), hessian = TRUE)
X<-attr(eval(g),"gradient")    # X til
Xt=t(X)
XtX<- crossprod(X)
W<-attr(eval(g),"hessian")    # p matrizes n \times p
Wn<-matrix(W,n*p,p)           # matriz W com dimensão (n*p) x p

## Matriz de projeção----------------------------------------------------------
H<-X%*%solve(XtX)%*%Xt
h<-diag(H)
r<-summary(m0q)$resid ;r ## Resíduo ordinário
s<-summary(m0q)$sigma;s  ## Desvio padrão
t<-r/(s*sqrt(1-h));t     ## Resíduo estudentizado

## Gráfico dos resíduos ordinários ---------------------------------------------
plot(x, r, pch=19, xlab="Profundidade (m)", ylab="Resíduo ordinário")
abline(0,0,lty=1, col="red", lwd=2)
identify(x, r, cex=1, col="darkblue")

## Gráfico dos resíduos estudentizados -----------------------------------------
plot(x, t, pch=19, xlab="Profundidade (m)", ylab="Resíduo estudentizado")
abline(-2,0,lty=2, col="red", lwd=2)
abline(2,0,lty=2, col="red", lwd=2)
identify(x, t, cex=1, col="darkblue")

## Resíduo projetado -----------------------------------------------------------
I=diag(n)
```

```
xij<-matrix(0,n,1)
T<-matrix(0,n,p*p)
for (j in 1:(p*p))
{
l=(1+((j-1)*n)):(n+((j-1)*n))
xij<-W[l]
T[,j]= as.vector(xij)
}
(I-H)%*%T
Tf=cbind(T[,5],T[,6],T[,9]) # não-nulos
S<-(I-H)%*%Tf
St=t(S)
StS<- crossprod(S)
H1<-S%*%solve(StS)%*%St
V<-cbind(X,S)
Vt=t(V)
VtV<- crossprod(V)
H2<-V%*%solve(VtV)%*%Vt
trH2<-sum(diag(I-H2))
sigma2=(t(r)%*%(I-H2)%*%r)/trH2
sigma=sqrt(sigma2)
rp<-((I-H2)%*%r)/(sigma*diag(sqrt(I-H2)))

## Gráfico dos resíduos projetado estudentizados---------------------------
plot(x, rp, pch=19, xlab="Profundidade (m)", ylab="Resíduo
projetado estudentizado", ylim=c(-2.5,2.5))
abline(-2,0,lty=2, col="red", lwd=2)
abline(2,0,lty=2, col="red", lwd=2)
identify(x, rp, cex=1, col="darkblue")

## Distância de Cook -------------------------------------------------------
D<-(t^2/p)*(h/(1-h))

## Gráfico da distância de Cook--------------------------------------------
plot(D, pch=19, xlab="Índice", ylab="Distância de Cook")
identify(D, cex=1, col="darkblue")

## Gráfico dos elementos da diagonal da matriz de projeção H -------------
plot(h, xlab="Índice", ylab="Diagonal de H", pch=19, ylim=c(0,0.5))
abline((2*p)/n,0,lty = 2, lwd = 2, col="red")
identify(h, cex=1, col="darkblue")

# curvaturas médias de Bates e Watts -------------------------------------
rms.curv(modelo.nls)

# vício de Box -----------------------------------------------------------
biasbox(modelo.nls)

# Critério de informação de Akaike----------------------------------------
AIC(modelo.nls)
```

```
# Simulação bootstrap ----------------------------------------------------
modelo.sim <- nlsBoot(modelo.nls, niter=1000)

## Estatísticas de posição, dispersão e associação -----------------------
summary(modelo.sim)$coef[,1]
dim(modelo.sim$coefboot)
apply(modelo.sim$coefboot, 2, mean)
var(modelo.sim$coefboot)
sd(modelo.sim$coefboot)
cor(modelo.sim$coefboot)

## Vício bootstrap bruto -------------------------------------------------
apply(modelo.sim$coefboot, 2, mean)-c(sm[,1])
# vício bootstrap relativo à estimativa ---------------------------------
100*(apply(modelo.sim$coefboot, 2, mean)-c(sm[,1]))/c(sm[,1])
# vício bootstrap relativo ao erro padrão da estimativa ------------------
100*(apply(modelo.sim$coefboot, 2, mean)-c(sm[,1]))/c(sm[,2])

# Intervalo de confiança bootstrap --------------------------
apply(modelo.sim$coefboot, 2, sort)[as.integer(c(0.025,0.975)*
dim(modelo.sim$coefboot)[1]),]

# Teste de normalidade -------------------------------------
apply(modelo.sim$coefboot, 2, function(x){data.frame(W=shapiro.test(x)
$statistic,pval=shapiro.test(x)$p.value)})

# teste de assimetria --------------------------------------
apply(modelo.sim$coefboot, 2, function(x){data.frame(A=agostino.test(x)
$statistic[1],pval=agostino.test(x)$p.value)})

# teste de curtose -----------------------------------------
apply(modelo.sim$coefboot, 2, function(x){data.frame(C=anscombe.test(x)
$statistic[1],pval=anscombe.test(x)$p.value)})

scatterplot.matrix(modelo.sim$coefboot, diagonal="histogram")
```

```
### Procedimentos para ajuste e simulação do modelo logístico com três parâmetros.


# pacotes necessários para as análises ----------------------------------------
require(nlstools)
require(MASS)
require(moments)
require(car)
require(proto)
require(stats)
require(nlme)
require(nls2)
require(NRAIA)
library(qpcR)

# Dados-----------------------------------------------------------------------
x=c(0.07,0.14,0.21,...,0.7)

y=c(1555.5,1530.4,..., 117)

dados <- data.frame(x, y)

# Obtendo os valores iniciais-------------------------------------------------
getInitial(y ~ SSlogis(x,theta1,theta2, theta3), dados)


# Procedimentos para o ajuste do modelo logistico com três parâmetros ---------
# Calcular as derivadas -------------------------------------------------------
quoc.der <- deriv3(~theta1/(1 + exp((theta2 - x)/theta3)),
c("theta1", "theta2", "theta3"), function(theta1, theta2, theta3, x) NULL)

# Ajuste do modelo ------------------------------------------------------------
modelo.nls <- nls(y~quoc.der(theta1, theta2, theta3, x),
data=dados, start=c(theta1=1620.7733, theta2=0.3289, theta3=-0.0470))
summary(modelo.nls)

# Gráfico do ajuste do modelo--------------------------------------------------
plotfit(modelo.nls, xlab = "Profundidade (m)",ylab = "Teor de potássio
(mg/L)",main = "(c)")

# coeficiente de determinação -------------------------------------------------
1-(deviance(modelo.nls)/((length(klib)-1)*var(klib))) # R2 "na mão"
Rsq(modelo.nls)            # R2 pelo pacote qpcR
Rsq.ad(modelo.nls)         # R2 ajustado pelo pacote qpcR

# Teste das pressuposições da análise -----------------------------------------
shapiro.test(residuals(modelo.nls))
with(dados, bartlett.test(y, x)

# matriz de covariância e correlação das estimativas --------------------------
vc <- vcov(modelo.nls)
```

```
cr <- solve(t(diag(sqrt(diag(vc)))))%*%vc%*%solve((diag(sqrt(diag(vc)))))

# Intervalo de confiança assintótico ------------------------------------------
sm <- summary(modelo.nls)$coef
cbind(sm[,1]-sm[,2]*qt(0.975, df=df.residual(modelo.nls)),
sm[,1]+sm[,2]*qt(0.975, df=df.residual(modelo.nls)))

# Análise de resíduo-----------------------------------------------------------

## Parâmetros
theta1=coef(modelo.nls)[1];theta1
theta2=coef(modelo.nls)[2];theta2
theta3=coef(modelo.nls)[3];theta3
p<-length(coef(modelo.nls));p
n<-length(y);n

## Primeira e segunda derivada de mu em relação ao vetor de parâmetros theta---
g<- expression(theta1/(1 + exp((theta2 - x)/theta3)))
g<-deriv(g, c("theta1","theta2","theta3"), hessian = TRUE)
X<-attr(eval(g),"gradient")    # X til
Xt=t(X)
XtX<- crossprod(X)
W<-attr(eval(g),"hessian")    # p matrizes n \times p
Wn<-matrix(W,n*p,p)           # matriz W com dimensão (n*p) x p

## Matriz de projeção----------------------------------------------------------
H<-X%*%solve(XtX)%*%Xt
h<-diag(H)
r<-summary(m0q)$resid ;r ## Resíduo ordinário
s<-summary(m0q)$sigma;s  ## Desvio padrão
t<-r/(s*sqrt(1-h));t     ## Resíduo estudentizado

## Gráfico dos resíduos ordinários ---------------------------------------------
plot(x, r, pch=19, xlab="Profundidade (m)", ylab="Resíduo ordinário")
abline(0,0,lty=1, col="red", lwd=2)
identify(x, r, cex=1, col="darkblue")

## Gráfico dos resíduos estudentizados -----------------------------------------
plot(x, t, pch=19, xlab="Profundidade (m)", ylab="Resíduo estudentizado")
abline(-2,0,lty=2, col="red", lwd=2)
abline(2,0,lty=2, col="red", lwd=2)
identify(x, t, cex=1, col="darkblue")

## Resíduo projetado -----------------------------------------------------------
I=diag(n)
xij<-matrix(0,n,1)
T<-matrix(0,n,p*p)
for (j in 1:(p*p))
{
l=(1+((j-1)*n)):(n+((j-1)*n))
xij<-W[l]
```

```
T[,j]= as.vector(xij)
}
(I-H)%*%T
Tf=cbind(T[,5],T[,6],T[,9]) # não-nulos
S<-(I-H)%*%Tf
St=t(S)
StS<- crossprod(S)
H1<-S%*%solve(StS)%*%St
V<-cbind(X,S)
Vt=t(V)
VtV<- crossprod(V)
H2<-V%*%solve(VtV)%*%Vt
trH2<-sum(diag(I-H2))
sigma2=(t(r)%*%(I-H2)%*%r)/trH2
sigma=sqrt(sigma2)
rp<-((I-H2)%*%r)/(sigma*diag(sqrt(I-H2)))

## Gráfico dos resíduos projetado estudentizados--------------------------
plot(x, rp, pch=19, xlab="Profundidade (m)", ylab="Resíduo
projetado estudentizado", ylim=c(-2.5,2.5))
abline(-2,0,lty=2, col="red", lwd=2)
abline(2,0,lty=2, col="red", lwd=2)
identify(x, rp, cex=1, col="darkblue")

## Distância de Cook -----------------------------------------------------
D<-(t^2/p)*(h/(1-h))

## Gráfico da distância de Cook-------------------------------------------
plot(D, pch=19, xlab="Índice", ylab="Distância de Cook")
identify(D, cex=1, col="darkblue")

## Gráfico dos elementos da diagonal da matriz de projeção H -------------
plot(h, xlab="Índice", ylab="Diagonal de H", pch=19, ylim=c(0,0.5))
abline((2*p)/n,0,lty = 2, lwd = 2, col="red")
identify(h, cex=1, col="darkblue")

# curvaturas médias de Bates e Watts -------------------------------------
rms.curv(modelo.nls)

# vício de Box -----------------------------------------------------------
biasbox(modelo.nls)

# Critério de informação de Akaike---------------------------------------
AIC(modelo.nls)

# Simulação bootstrap ----------------------------------------------------
modelo.sim <- nlsBoot(modelo.nls, niter=1000)

## Estatísticas de posição, dispersão e associação ------------------------
summary(modelo.sim)$coef[,1]
dim(modelo.sim$coefboot)
```

```
apply(modelo.sim$coefboot, 2, mean)
var(modelo.sim$coefboot)
sd(modelo.sim$coefboot)
cor(modelo.sim$coefboot)

## Vício bootstrap bruto ------------------------------------------------
apply(modelo.sim$coefboot, 2, mean)-c(sm[,1])
# vício bootstrap relativo à estimativa ----------------------------------
100*(apply(modelo.sim$coefboot, 2, mean)-c(sm[,1]))/c(sm[,1])
# vício bootstrap relativo ao erro padrão da estimativa ------------------
100*(apply(modelo.sim$coefboot, 2, mean)-c(sm[,1]))/c(sm[,2])

# Intervalo de confiança bootstrap -------------------------
apply(modelo.sim$coefboot, 2, sort)[as.integer(c(0.025,0.975)*
dim(modelo.sim$coefboot)[1]),]

# Teste de normalidade -------------------------------------
apply(modelo.sim$coefboot, 2, function(x){data.frame(W=shapiro.test(x)
$statistic,pval=shapiro.test(x)$p.value)})

# teste de assimetria --------------------------------------
apply(modelo.sim$coefboot, 2, function(x){data.frame(A=agostino.test(x)
$statistic[1],pval=agostino.test(x)$p.value)})

# teste de curtose -----------------------------------------
apply(modelo.sim$coefboot, 2, function(x){data.frame(C=anscombe.test(x)
$statistic[1],pval=anscombe.test(x)$p.value)})

scatterplot.matrix(modelo.sim$coefboot, diagonal="histogram")
```

ANEXO F - otina R utilizada para a obtenção das estimativas dos parâmetros do modelo polinomial multiresposta por meio de aproximação assintótica

```
####  ESTIMACAO DE PARAMETROS POR MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA-----------------------

#  Encontrar as estimativas do modelo multiresposta para o solo LVA------------

# Conjunto de dados-------------------------------------------------------------
dados<-read.csv("SoloLVA_new1.csv", sep=';', dec=',')

# Variáveis---------------------------------------------------------------------
y<-log(with(dados,resp))
x<-with(dados,perfil)
delta<-with(dat,ind)

# Tamanho da amostra------------------------------------------------------------
n<-nrow(dados)

# Estimativa por máxima verossimilhança-----------------------------------------

#Log-funcao de verossimilhança-------------------------------------------------
vero<-function(param){
   # Parametros
   sigma<-param[1]
   b31<-param[2]
   b32<-param[3]
   b21<-param[4]
   b22<-param[5]
   b11<-param[6]
   b12<-param[7]
   b4<-param[8]
   # Para considerar sigma1>0 e sigma2>0
   if(any(sigma<1e-20)) return(.Machine$double.xmax^.5)
   lv<-0
   # Looping para calcular o log-FV
   for(i in 1:n){
     if(delta[i]==1){
       # Preditor da váriavel 1
     mi1<-(b31*(xx1[i]^3))+(b21*(xx1[i]^2))+(b11*xx1[i])+b4
     z1<-(y[i]-mi1)/sigma
      #
     # Log-FV
       lv<-lv-(-(0.5*log(2*pi))-log(sigma)-(0.5*(z1^2)))
     }
     else{
     # Preditor da variável 2
       mi2<-(b32*(xx1[i]^3))+(b22*(xx1[i]^2))+(b12*xx1[i])+b4
     z2<-(y[i]-mi2)/sigma
       #
```

```
      # Log-FV
      lv<-lv-(-(0.5*log(2*pi))-log(sigma)-(0.5*(z2^2)))
    }
  }
  return(lv)
}

# Método de otimizacao-----------------------------------------------------
estim<-optim(par=c(0.5,71.368,-121.98,-79.179,142.24,18.352,-40.573,5.48),
fn=vero, gr=NULL, method=c("BFGS"),control=list(),hessian=T);estim
#

# Estimativas dos parametros-----------------------------------------------
theta.hat<-estim$par;theta.hat
#
# Construindo intervalo de confianca---------------------------------------

# Informação de fisher-----------------------------------------------------
fish<-estim$hessian;fish

# Nivel de confiança-------------------------------------------------------
conf.level<-0.05
crit<-qnorm((1+conf.level)/2)

# Inversa da informacao de Fisher------------------------------------------
inv.fish<-solve(fish)

# Numero de parametros do modelo-------------------------------------------
m<-8
# Matriz para guardar os IC------------------------------------------------
ic<-matrix(0,m,2)

# Matrix para guardar os pvalores------------------------------------------
pvalor<-matrix(0,m,1)
   ep<- matrix(0,m,1)

# Looping para calcular os IC e pvalores-----------------------------------
for(j in 1:m){
  ic[j,1]<-theta.hat[j]-crit*sqrt(inv.fish[j,j])
  ic[j,2]<-theta.hat[j]+crit*sqrt(inv.fish[j,j])
  pvalor[j]<-2*(1-pnorm(abs(theta.hat[j]/sqrt(inv.fish[j,j]))))
 ep[j]<- sqrt(inv.fish[j,j])
}
#

#Intervalo de confiança
ic
#

# Matriz de orrelacao entre os parametros----------------------------------
cor(fish)
```

```
####  ESTIMACAO DE PARAMETROS POR MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA----------------------

#  Encontrar as estimativas do modelo multiresposta para o solo NV------------

# Conjunto de dados-------------------------------------------------------------
dados<-read.csv("SoloNV.csv", sep=';', dec=',')

# Variáveis---------------------------------------------------------------------
y<-log(with(dados,resp))
x<-with(dados,perfil)
delta<-with(dat,ind)

# Tamanho da amostra------------------------------------------------------------
n<-nrow(dados)

# Estimativa por máxima verossimilhança-----------------------------------------

#Log-funcao de verossimilhança-------------------------------------------------
vero<-function(param){
   # Parametros
   sigma<-param[1]
   b11<-param[2]
   b12<-param[3]
   b21<-param[4]
   b22<-param[5]
   b31<-param[6]
   b32<-param[7]
   b42<-param[8]
   # Para considerar sigma1>0 e sigma2>0
   if(any(sigma<1e-20)) return(.Machine$double.xmax^.5)
   lv<-0
   # Looping para calcular o log-FV
   for(i in 1:n){
     if(delta[i]==1){
       # Preditor da váriavel 1
     mi1<-(b21*(xx1[i]^2))+(b11*xx1[i])+b31
     z1<-(y[i]-mi1)/sigma
      #
     # Log-FV
       lv<-lv-(-(0.5*log(2*pi))-log(sigma)-(0.5*(z1^2)))
     }
     else{
     # Preditor da variável 2
       mi2<-(b32*(xx1[i]^3))+(b22*(xx1[i]^2))+(b12*xx1[i])+b42
     z2<-(y[i]-mi2)/sigma
       #
       # Log-FV
       lv<-lv-(-(0.5*log(2*pi))-log(sigma)-(0.5*(z2^2)))
     }
```

```
   }
   return(lv)
}

# Método de otimizacao-------------------------------------------------------
estim<-optim(par=c(0.5,-17.05,-30.882,16.163,132.07,8.6362,-119.85,2.8744),
fn=vero, gr=NULL, method=c("BFGS"),control=list(),hessian=T);estim
#

# Estimativas dos parametros-------------------------------------------------
theta.hat<-estim$par;theta.hat
#

# Construindo intervalo de confianca-----------------------------------------

# Informação de fisher-------------------------------------------------------
fish<-estim$hessian

# Nivel de confiança---------------------------------------------------------
conf.level<-0.05
crit<-qnorm((1+conf.level)/2)

# Inversa da informacao de Fisher--------------------------------------------
inv.fish<-solve(fish)

# Numero de parametros do modelo---------------------------------------------
m<-8

# Matriz para guardar os IC--------------------------------------------------
ic<-matrix(0,m,2)

# Matrix para guardar os pvalores--------------------------------------------
pvalor<-matrix(0,m,1)
ep<- matrix(0,m,1)

# Looping para calcular os IC e pvalores-------------------------------------
for(j in 1:m){
ic[j,1]<-theta.hat[j]-crit*sqrt(inv.fish[j,j]) ic[j,2]<-theta.
hat[j]+crit*sqrt(inv.fish[j,j]) pvalor[j]<-2*(1-pnorm(abs(theta.hat[j]/sqrt
(inv.fish[j,j])))) ep[j]<- sqrt(inv.fish[j,j])
}

# Intervalo de confiança-----------------------------------------------------
ic

# Matriz de correlacao entre os parametros-----------------------------------
cor(fish)
```