

**AVALIAÇÃO DE MODELOS DE REGRESSÃO NÃO
LINEAR NA CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE
POTÁSSIO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS**

WALMES MARQUES ZEVIANI

2009

WALMES MARQUES ZEVIANI

**AVALIAÇÃO DE MODELOS DE REGRESSÃO NÃO LINEAR NA
CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO DE RESÍDUOS
ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária, para a obtenção do título de "Mestre".

Orientador
Prof. Dr. Joel Augusto Muniz

LAVRAS
MINAS GERAIS -BRASIL
2009

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Zeviani, Walmes Marques.

Avaliação de modelos de regressão não linear na cinética de liberação de potássio de resíduos orgânicos / Walmes Marques Zeviani.

– Lavras : UFLA, 2009.

87 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2009.

Orientador: Joel Augusto Muniz.

Bibliografia.

1. Curvatura de Bates e Watts. 2. Vício de Box. 3. Bootstrap.
4. Tempo de meia vida. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-519.54

WALMES MARQUES ZEVIANI

**AVALIAÇÃO DE MODELOS DE REGRESSÃO NÃO LINEAR NA
CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DE POTÁSSIO DE RESÍDUOS
ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária, para a obtenção do título de "Mestre".

APROVADA em 18 de setembro de 2009

Prof. Dr. Carlos Alberto Silva

UFLA

Profa. Dra. Taciana Villela Savian

UFLA

Prof. Dr. Luiz Alberto Beijo

UNIFAL

Prof. Dr. Joel Augusto Muniz
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

*A DEUS, autor da minha vida,
Aos meus pais, Jaime e Marilene, por todo amor, cuidado,
apoio, confiança e paciência.
Aos meus irmãos, Wolnei e Waires, pela admiração e amizade.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A meu pai, Jaime, por toda confiança e incentivo que permitiram alcançar esse objetivo e a minha mãe, Marilene, por todo carinho, apoio e infância que me proporcionou.

Aos meus irmãos, Wolnei e Waires, que também distâtes fizeram votos de sucesso e preencheram minha ausência.

Ao professor Joel Augusto Muniz e a “irmã” Taciana (Tatá), pelos conselhos, paciência, amizade e dedicação durante todo o desenvolvimento da orientação.

Às amigas Rosiana Rodrigues Alves e Simone Soares Lima Jardim e aos amigos Jair Wyzykowsky, Fábio Mathias Corrêa e Manoel Vitor Veloso, por toda a amizade, momentos de descontração e confiança e aos amigos Fábio Ono, Milson Serafim e Carla Carducci, pela amizade e incentivo.

Ao professor Carlos Alberto Silva e à doutoranda Waldete Japiassu pela parceria nos estudos conduzidos.

A todos os professores da Pós-Graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária da UFLA, especialmente ao Júlio Bueno e Daniel Ferreira e aos funcionários do Departamento de Ciências Exatas, Josinha, Josão, Selminha e Edila pela disposição e colaboração.

Ao grupo de discussão do R, R_STAT, por toda a colaboração e compromisso com o software livre.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-Graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária, bem como a todos os demais funcionários do DEX-UFLA.

À Capes, pela bolsa de estudos, essencial para a realização deste trabalho e à Fapemig, pelo financiamento do projeto.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 Conteúdo, forma e liberação do potássio de fontes orgânicas	3
2.2 Modelos aplicados à liberação de nutrientes	4
2.3 Regressão não linear	8
2.4 Medidas de não linearidade	13
2.4.1 Beale (1960)	14
2.4.2 Box (1971)	18
2.4.3 Bates & Watts (1980)	20
2.4.4 Ratkowsky (1983)	24
3 MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1 Coleta, preparo e determinação das variáveis resposta	28
3.2 Arranjo de tratamentos e delineamento experimental	29
3.3 Modelos de liberação avaliados	31
3.4 Estimação e inferência	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Convergência e qualidade de ajuste	42
4.2 Resultados inferenciais sobre os parâmetros	49
4.3 Avaliação da não linearidade	58
5 CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
ANEXOS	76

LISTA DE TABELAS

	Página
1 Quantidades totais, solúveis e aplicadas de K, segundo cada fonte avaliada.	30
2 Estimativa do raiz do quadrado médio do resíduo (RQMR), coeficiente de determinação (R^2), F calculado do teste da falta de ajuste (F_{fa}) para cada tratamento.	45

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Representação em duas dimensões da aproximação linear (ap) da superfície esperada do modelo (se).	15
2 Representação em duas dimensões do critério para a escolha de pontos $\tau(\theta)$ para o cálculo da medida teórica de não linearidade. O histograma refere-se à distribuição dos valores de $\tau(\theta)$	16
3 Superfície esperada e interpretação geométrica das curvaturas para dois modelos em um caso bidimensional. A superfície esperada foi deslocada conforme a orientação da seta para aprimorar a visualização.	24
4 Comportamento dos modelos quociente e exponencial, para um mesmo vetor de parâmetros.	35
5 Tratamentos que não apresentaram convergência para nenhum dos modelos estudados.	43
6 Valores preditos de potássio liberado acumulado pelo modelos quociente e exponencial, em função do período de incubação para os resíduos incubados na areia.	46
7 Valores preditos de potássio liberado acumulado pelo modelos quociente e exponencial, em função do período de incubação para os resíduos incubados na LVA.	47
8 Valores preditos de potássio liberado acumulado pelo modelos quociente e exponencial, em função do período de incubação para os resíduos incubados na LVdf.	48
9 Sobreposição das estimativas para o K prontamente liberável (A), com intervalos de confiança obtidos assintoticamente, para os modelos ao longo dos tratamentos.	50

10	Sobreposição das estimativas assintóticas e bootstrap para o K prontamente liberável (<i>A</i>), com intervalos de confiança, para os modelos ao longo dos tratamentos.	51
11	Sobreposição das estimativas para o tempo de meia vida (<i>V</i>), com intervalos de confiança obtidos assintoticamente, para os modelos ao longo dos tratamentos.	53
12	Sobreposição das estimativas assintóticas e bootstrap para o tempo de meia vida (<i>V</i>), com intervalos de confiança, para os modelos ao longo dos tratamentos.	54
13	Sobreposição das estimativas para a taxa de lenta liberação (<i>D</i>), com intervalos de confiança, obtidos assintoticamente, para os modelos ao longo dos tratamentos.	55
14	Sobreposição das estimativas assintóticas e bootstrap para a taxa de difícil liberação (<i>D</i>), com intervalos de confiança, para os modelos ao longo dos tratamentos.	57
15	Valor- <i>p</i> do teste de Shapiro–Wilk aplicado as estimativas bootstrap dos parâmetros para cada modelo ao longo dos tratamentos. Letras sobre as barras indicam desvios significativos de assimetria e/ou curtose. Na linha tracejada valor- <i>p</i> = 0,05	59
16	Matriz de diagramas de dispersão conjunta de estimativas bootstrap dos parâmetros para alguns tratamentos, com os histogramas de frequência na diagonal. Em (<i>A</i>) não se rejeitou a hipótese de normalidade marginal das estimativas dos parâmetros; em (<i>B</i>) foi rejeitada; (<i>C</i>) e (<i>D</i>) são casos intermediários.	61

17	Vício absoluto relativo assintótico (VR_a , barras) e bootstrap (VR_b , pontos) para os parâmetros em cada modelo, ao longo dos tratamentos. Os sinais indicam a significância do vício.	62
18	Tratamentos ordenados pelos valores da curvatura devido ao efeito de parâmetros ($\gamma_{rms}^{ep}\sqrt{F}$) e da curvatura intrínseca ($\gamma_{rms}^{ci}\sqrt{F}$), classificados por modelo.	64
19	Valores estimados dos parâmetros, em função da curvatura devido ao efeito de parâmetros ($\gamma_{rms}^{ep}\sqrt{F}$) e da curvatura intrínseca ($\gamma_{rms}^{ci}\sqrt{F}$).	66

RESUMO

ZEVIANI, Walmes Marques. **Avaliação de modelos de regressão não linear na cinética de liberação de potássio de resíduos orgânicos**. 2009. 87 p. Dissertação (Mestrado em Estatística e Experimentação Agropecuária) - Universidade Federal de Lavras, Lavras. *

O potássio (K) é um elemento químico muito exigido pelas culturas, porém, sua ocorrência e disponibilidade em alguns solos brasileiros são inferiores à demanda pelas plantas. Seu fornecimento também pode ser feito a partir de fontes orgânicas de maneira eficiente, quando se conhece o padrão de liberação do nutriente. Modelos não lineares são adequados nessas situações, uma vez que estimam quantidades de interesse prático e apresentam boa qualidade de ajuste. Embora seu processo inferencial seja baseado em argumentos assintóticos, existem meios de se conhecer a intensidade da não linearidade. Neste trabalho avaliou-se a não linearidade, por meio das curvaturas de Bates & Watts, vício de Box e estudo das propriedades amostrais dos estimadores de mínimos quadrados por simulação, de dois modelos de regressão não linear. Tais modelos estimam o conteúdo de K prontamente liberável, o tempo de meia vida para a sua liberação e a taxa de liberação do K de lenta liberação. Os dados são provenientes do estudo, ao longo do tempo, da liberação de K de 11 resíduos orgânicos incubados em combinação com 3 tipos de solo. O modelo exponencial apresentou estimativas mais precisas para os parâmetros que o quociente e maior aproximação entre os resultados assintóticos e obtidos por simulação. O modelo exponencial foi mais adequado, em termos inferenciais e para aplicação prática, uma vez que, por todas as medidas, apresentou menor não linearidade.

Palavras-chaves: Curvatura de Bates e Watts. Vício de Box. Bootstrap. Tempo de meia vida.

***Comitê Orientador:** Joel Augusto Muniz - UFLA (orientador), Carlos Alberto Silva - UFLA.

ABSTRACT

Zeviani, Walmes Marques. **Evaluation nonlinear regression models on the potassium kinetic release from organic residues.** 2009. 87 p. Dissertation (Master of Statistics and Agricultural Experimentation) - Federal University of Lavras, Lavras. *

Potassium (K) is required in great amounts by crops, but its availability in Brazilian soils is less than its demand. Its supply can be efficiently made from organic sources when we know the pattern of release. Nonlinear models are appropriate in these situations since then estimate quantities of practical interest, and they have goodness of fit. Although its inferential process is based on asymptotic arguments there are ways to know the nonlinearity intensity. In this work we evaluate the nonlinearity, through the curvatures of Bates & Watts, bias of Box and the least squares estimator sampling properties by simulation study of two nonlinear regression models. These models estimate K readily releasable content, their half-life time release and the release rate of K slow release. The data were obtained from the study over time of the K release from 11 organic waste in combination with 3 soils. The Exponential model gave more precise parameters estimates than the Ratio and closer relations between the asymptotic and simulation results. The Exponential model was more appropriate in terms of inferential and practical application, since by all measures showed lower non-linearity.

Keywords: Curvature of Bates e Watts. Bias of Box. Bootstrap. Half-life time.

***Guidance Committee:** Joel Augusto Muniz - UFLA (Major Professor), Carlos Alberto Silva - UFLA.

1 INTRODUÇÃO

Entre os macronutrientes, o potássio (K) é o segundo mais exigido, em quantidade, pelas plantas superiores. Entretanto, tais níveis de exigência contrastam, em geral, com os teores insuficientes desse elemento em alguns solos brasileiros (Nachtigall & Raij, 2005). O Brasil, no contexto mundial, é um grande importador de K fertilizante, em virtude da pequena produção interna, comparada à grande demanda do setor agrícola pelo produto. Devido ao fato de o K desempenhar inúmeras funções na planta, o fornecimento desse nutriente deve ser feito em quantidades corretas, podendo, inclusive, ser tanto por fontes minerais quanto por orgânicas.

O processo de liberação de K por resíduos orgânicos depende de fatores climáticos, físicos e químicos presentes no sistema de produção, bem como das propriedades dos resíduos orgânicos e das quantidades fornecidas. Há grande diversidade de resíduos orgânicos que podem ser inseridos no contexto de produção agrícola e, portanto, o maior conhecimento do padrão de liberação de K desses materiais é de fundamental importância para alcançar a sincronia entre as quantidades fornecidas e requeridas pelas culturas, principalmente em fases de maior demanda nutricional. A aplicação de modelos que proporcionem elevado grau de explicação sobre o fenômeno de liberação de K assegura maior precisão na recomendação de K orgânico em complemento ao K fornecido por fontes minerais. Ao contrário do nitrogênio, fósforo e enxofre, o padrão de liberação do potássio de fontes orgânicas ainda é pouco conhecido e isso se configura como forte limitação ao aproveitamento de fontes orgânicas para o fornecimento desse nutriente.

Muitos dos modelos aplicados à liberação de nutrientes apresentados na literatura são não lineares e, portanto, cuidados devem ser tomados na estimação de

parâmetros, uma vez que, em algumas situações, os estimadores (especialmente intervalos de confiança e testes de hipóteses) podem não ser apropriados. Embora o processo inferencial em modelos não lineares seja baseado em argumentos assintóticos, existem meios de se conhecer a intensidade da não linearidade. Para uma avaliação da qualidade das inferências, vários pesquisadores propuseram medidas para avaliar as consequências da não linearidade.

Box (1971) obteve uma fórmula para estimar o vício dos estimadores de mínimos quadrados. Ratkowsky (1983), propôs estudar por simulação a distribuição amostral de estimadores de parâmetros. Bates & Watts (1980) apresentaram medidas de não linearidade baseadas no conceito geométrico de curvatura. Em resumo, dentre as características de uma boa aproximação linear, está a garantia de estimadores não viesados, normalmente distribuídos, com variância mínima, mesmo em pequenas amostras.

No presente trabalho, foram obtidos dois modelos, exponencial e quociente, para a liberação de K de resíduos orgânicos, no qual assumiu-se um sistema com duas componentes de liberação, uma de rápida e outra de lenta liberação de K. O objetivo geral foi avaliar ambos modelos quanto a não linearidade por meio do vício de Box, da curvatura de Bates e Watts e pelas propriedades amostrais dos estimadores via estudo de simulação. Em tais avaliações, consideraram-se 35 conjuntos de dados resultantes da combinação de 11 resíduos orgânicos incubados em 3 tipos de solos, com adição de duas testemunhas.

Os objetivos específicos foram quantificar e testar a qualidade de ajuste dos modelos aos resultados experimentais, comparar a capacidade de ajuste e a precisão das estimativas dos parâmetros, comparar o vício assintótico com o vício bootstrap e conhecer os desvios de assimetria e curtose dos estimadores de parâmetros com estudo de simulação.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Conteúdo, forma e liberação do potássio de fontes orgânicas

Quase todos os fertilizantes orgânicos possuem K, contudo, a concentração de K nesses materiais é baixa. Os teores variam de uma fonte orgânica para outra, normalmente entre 0,2% a 4% (Ernani et al., 2007). A concentração de K presente nos resíduos orgânicos depende da origem e das etapas de processamento dos materiais que os compõem, bem como dos insumos adicionados em processos intermediários. No caso dos esterco de animais, há dependência do tipo, da quantidade de ração fornecida e da eficiência de uso dessa ração. No caso dos compostos de lixo, a concentração de K se mostra dependente dos aspectos sócio-econômico-culturais, dos ingredientes utilizados na fabricação de adubos orgânicos e dos efluentes depositados na rede de esgoto (Garg et al., 2006).

Os menores teores de K são verificados em resíduos compostados separados de matrizes predominantemente líquidas, como é o caso do lodo de esgoto e de esterco separados de chorumes. Isso ocorre devido ao alto teor de potássio presente na forma solúvel, que é muito suscetível à lixiviação (Malavolta, 1980). Além disso, as reservas de K presentes em materiais orgânicos são facilmente lixiviadas desses materiais em diferentes formas de tratamento e processamento que separam a matriz sólida da líquida, pelo fato de o K ser um elemento que não está associado a nenhum componente estrutural do tecido vegetal, sendo, geralmente, encontrado na forma iônica no vacúolo das células das plantas (Marschner, 1995).

Os resíduos vegetais e animais contêm muitos dos nutrientes predominantemente sob a forma de compostos orgânicos. Para que as plantas possam absorver esses nutrientes dos resíduos, os compostos orgânicos precisam ser degradados, em geral pela ação de microrganismos do solo, segundo um processo que, para

a maioria dos nutrientes, se denomina mineralização (Taiz & Zeiger, 2006). A mineralização depende de muitos fatores, incluindo temperatura, disponibilidade de água e oxigênio, tipo e número de microrganismos existentes no solo e qualidade do resíduo (Taiz & Zeiger, 2006; Siqueira & Moreira, 2006). Entretanto, para o K, o termo mineralização não se aplica, sendo comum a aplicação do termo liberação, simplesmente pelo fato de a disponibilização do K depender apenas do rompimento de barreiras físicas ou de equilíbrios físico-químicos entre a matriz orgânica e o substrato que o recebe.

A velocidade de liberação de nutrientes dos resíduos orgânicos, durante o processo de decomposição no solo, depende, dentre outros fatores, da localização e da forma na qual esses nutrientes se encontram no tecido vegetal de origem (Giacomini et al., 2003). Diferentemente do que acontece para os outros nutrientes, como N, P e S, a liberação do potássio, já no primeiro ano, é plena. Segundo Malavolta (1980), mais de 80% do K encontra-se na forma solúvel na planta, sendo, portanto, passível de lixiviação.

Processos como o da liberação de nutrientes podem ser bem caracterizados por modelos de regressão. Em geral, tais processos têm a característica de ser assintótico, de forma que a liberação de todo o nutriente disponível se dá à taxas decrescentes, à medida que o nutriente é liberado. De fato, o padrão de liberação mais plausível para o K de resíduos orgânicos seria aquele com alta taxa de liberação inicial, seguido de uma estabilização ao redor de uma baixa taxa.

2.2 Modelos aplicados à liberação de nutrientes

Várias equações têm sido aplicadas para quantificar a fração liberada de um elemento e sua taxa de liberação associada. Comumente, são encontradas as equações de primeira ordem, segunda ordem, potência e a equação de Elovich, devido

tanto a razões históricas, que levaram à disseminação destes modelos, quanto a metodologias e ferramentas existentes para seu o ajuste.

A liberação acumulada para a equação de cinética de primeira ordem é uma forma integrada da relação entre a taxa instantânea e o conteúdo a ser liberado, $dl(t)/dt = c(A - l(t))$ e pode ser representada, após integração, por (Connors, 1990):

$$l(t) = A(1 - e^{-c \cdot t}), \quad (2.1)$$

em que $l(t)$ é o conteúdo liberado no tempo t , A é o total passível de liberação a medida que o tempo aumenta infinitamente (assíntota), c representa o quociente entre a taxa instantânea de liberação no tempo t e o conteúdo remanescente a ser liberado ($A - l(t)$). O modelo de primeira ordem foi aplicado por Stanford & Smith (1972) no estudo da mineralização de nitrogênio. O modelo de primeira ordem, com uma apresentação mais geral, é conhecido por modelo de primeira ordem aparente (Connors, 1990; Aharoni et al., 1991), expresso por

$$l(t) = A(1 - \alpha e^{-c \cdot t}), \quad (2.2)$$

em que α é uma constante sem significado prático. Tal modelo tem sido aplicado por muitos pesquisadores a dados tempo dependente (Aharoni & Sparks, 1991) com boa qualidade de ajuste.

O modelo de segunda ordem pode ser expresso como

$$l(t) = \frac{A \cdot t}{V + t}, \quad (2.3)$$

em que V é o tempo no qual metade do conteúdo total passível de liberação é liberado. Historicamente, tal modelo foi proposto e aplicado por Michaelis & Menten (1913), no contexto de reações bioquímicas. No estudo de elementos

radiativos, o parâmetro V recebe o nome de tempo de meia vida ou período de semidesintegração. No contexto de liberação de nutrientes, o modelo Michaelis–Menten foi aplicado por Juma et al. (1984) e avaliado por Pereira et al. (2005), no estudo de liberação de nitrogênio. Outras reparametrizações ainda são largamente aplicadas (Kumar & Sivanesan, 2006; Ncibi, 2008), como a de Langmuir (1918) e a de Ho & McKay (1998) respectivamente,

$$l(t) = \frac{q_1^2 \cdot k_1 \cdot t}{1 + q_1 \cdot k_1 \cdot t} \quad \text{e} \quad l(t) = \frac{q_2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot t}, \quad (2.4)$$

em que, nessas reparametrizações, os parâmetros são constantes de significado prático para a cinética de reações. Note que esses três modelos são equivalentes, uma vez que $q_1 \cdot k_1 = k_2 = 1/V$.

A equação simples de Elovich, originalmente apresentada em 1939 (Aharoni & Tompkins, 1970), pode ser expressa como (Connors, 1990; Gérard-Marchant et al., 2005):

$$l(t) = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha\beta t). \quad (2.5)$$

Uma parametrização mais geral é apresentada por Aharoni et al. (1991) na forma:

$$l(t) = q + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t + t_0), \quad (2.6)$$

em que, tanto na expressão 2.5 quanto como em 2.6, todos os parâmetros são constantes com atribuição de significado à cinética de reações. Em alguns casos o parâmetro t_0 pode ser omitido e a equação passa a ter dois parâmetros. A equação de Elovich tem sido aplicada em diversos trabalhos, envolvendo processos químicos no solo (Jalali, 2008; Ncibi, 2008; McLaughlan & Al-Mashaqbeh, 2009; Wu et al., 2009).

O modelo conhecido como modelo potência é bastante geral e pode ser ex-

presso por:

$$l(t) = Q \cdot t^r, \quad (2.7)$$

em que McLaughlan & Al-Mashaqbeh (2009) atribuem significado de taxa a Q e r é dito ser um parâmetro de dimensionalidade. No caso mais específico em que $r = 0,5$, tal modelo é conhecido como difusão intrapartícula ou difusão parabólica.

Para o caso do carbono orgânico, estudos em solo têm mostrado que a liberação é, geralmente, um processo de duas fases, em que há uma inicial de rápida liberação, seguida de um rápido declínio na taxa (Cao et al., 1999; Reemtsma et al., 1999; Schaumann et al., 2000). Os modelos aplicados nesses estudos usualmente consideram coeficientes associados às taxas de cada fase na busca de interpretação mecanística do processo (Aharoni et al., 1991). Em conformidade com muitos fenômenos químicos, os processos de liberação de nutrientes também têm sido descritos por equações de cinética e difusão.

McLaughlan & Al-Mashaqbeh (2009) afirmam que não há um consenso sobre os modelos aplicados à liberação de material vegetal ao solo. Por exemplo, bons ajustes para o modelo de primeira ordem aplicados à decomposição de folhas, casca e galhos foram observados por O'Connell et al. (2000), mas não foram por Wallace et al. (2008). Em uma avaliação contínua da liberação de carbono, Schaumann et al. (2000) observaram que a função potência não se ajusta bem ao início do processo (<15 min), mas apresenta considerável ajuste no período final de avaliação (15-200 min). Kaiser & Zech (1998) observaram que ao passo que o processo de liberação é bem descrito pelo modelo Elovich e potência, em alguns casos, a liberação de carbono do solo foi mais bem representada pela equação de difusão intrapartícula.

Apesar da vasta aplicabilidade desses modelos a resultados experimentais, não há relação consistente entre a equação que dá o melhor ajuste e as propriedades

físico-químicas e mineralógicas do sistema solo-solução para os quais são aplicadas. Além do mais, as equações de cinética que dão o melhor ajuste são frequentemente empíricas e o significado das estimativas de parâmetros obtidos não são esclarecedores ou práticos (Aharoni et al., 1991). Para estes autores, essas equações empíricas são aproximações de equações mais gerais, tomadas em um intervalo limitado.

Diante do exposto, fica evidente que a aplicação de modelos à liberação de nutrientes deve considerar a interpretação do fenômeno, uma vez que a maioria dos modelos apresentados não considera tal característica e não é, por muitas vezes, adequado a todo intervalo de tempo. Para a liberação de K de fontes orgânicas no solo, espera-se, assim como visto para o carbono, que existam duas fases de liberação de nutrientes, uma para o K contido no resíduo orgânico e outra para o potássio presente no solo.

A mudança no padrão de liberação de nutrientes pode estar relacionada a um processo composto por duas fases de liberação, característico de processos de difusão controlada que tem sido observada para íons similares ao K^+ , como NH_4^+ (Steffens & Sparks, 1997). Processos de duas fases de liberação foram reportados por Dhillon & Dhillon (1990); Ghosh & Singh (2001) e Jalali (2005, 2006). Modelos capazes de considerar tais características práticas são construídos por adoção de regras mecânicas e, frequentemente, são não lineares nos parâmetros (Weisberg, 2005).

2.3 Regressão não linear

Um modelo é não linear quando uma variável dependente Y não pode ser escrita como funções lineares de seus parâmetros. Historicamente, modelos de regressão não lineares datam de 1920, com os estudos de Fisher R.A. e Mackenzie

W.A. Contudo, o uso e uma detalhada investigação destes modelos tiveram que esperar os avanços permitidos por cálculos computacionais após 1970 (Dodge, 2008).

O desenvolvimento de modelos, geralmente, é acompanhado de suspeitas envolvendo dinâmicas físicas/biológicas sobre o fenômeno em estudo (Weisberg, 2005). 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 uma melhor compreensão desses fenômenos.

Uma apresentação geral, segundo Weisberg (2005), de um modelo paramétrico de regressão não linear considera n_i repetições de uma resposta Y observadas para cada valor de uma variável independente x_i , um conjunto de p colunas em uma matriz \mathbf{X} , de covariáveis observadas em associação a uma resposta Y e um vetor de parâmetros $\boldsymbol{\theta} = (\theta_1, \dots, \theta_k)^\top$ a ser estimado, tal que a média de Y pode ser expressa por uma relação de condição a valores de \mathbf{x} na forma

$$E(Y|\mathbf{X} = \mathbf{x}) = f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}) \quad (2.8)$$

na qual $f(\cdot)$ é chamada de função média ou esperança de Y ou, mais comumente, de modelo. Muitas das funções esperanças impõem restrições aos parâmetros (ex: $\theta_i > 0$), tanto devido à interpretação prática quanto à compatibilidade de relações matemáticas. A variância de Y , por sua vez, é dada por

$$\text{Var}(Y|\mathbf{X} = \mathbf{x}_i) = \sigma^2/w_i \quad (2.9)$$

em que w_i são conhecidos pesos positivos. As equações 2.8 e 2.9, com a pressuposição de independência entre as observações, definem o modelo não linear. A única

diferença entre as classes de modelos é a forma da função esperança e, portanto, muitos paralelos podem ser traçados com respeito às demais características.

Baseado nas equações 2.8 e 2.9 e na pressuposição de independência, o ajuste de modelos não lineares pode ser obtido via minimização da soma de quadrados do resíduo, $SQR(\boldsymbol{\theta})$, por meio da inspeção de todos os valores do espaço paramétrico de $\boldsymbol{\theta} \in \Theta$,

$$SQR(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - f(\mathbf{x}_i, \boldsymbol{\theta}))^2. \quad (2.10)$$

Para modelos lineares existe uma forma analítica para a solução $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ que minimiza $SQR(\boldsymbol{\theta})$. Para modelos não lineares, a busca pelo ponto de mínimo de 2.10 é um problema com solução numérica. Tal problema usa uma aproximação linear que converge para o ponto de mínimo a cada iteração (Khuri, 2003). Esse procedimento, como seria de se esperar, também apresenta estimativas aproximadas para os erros padrões e os testes de hipóteses, e tal aproximação é função do quão forte é a não linearidade do modelo.

O processo de minimização usa a aproximação em série de Taylor da função esperança ao redor de um valor $\boldsymbol{\theta}^*$ que, considerando a expansão até o segundo termo, pode ser escrita como:

$$f(\boldsymbol{\theta}) \cong f(\boldsymbol{\theta}^*) + (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^*)^\top \mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}^*) + \frac{1}{2}(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^*)^\top \mathbf{H}(\boldsymbol{\theta}^*)(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^*), \quad (2.11)$$

em que $\mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}^*)_{n \times p}$ e $\mathbf{H}(\boldsymbol{\theta}^*)_{n \times p \times p}$ são o vetor score e o a matriz hessiana, respectivamente, com relação à observação $y_i, i = 1, \dots, n$. O ij -ésimo elemento da matriz score é dado por $\partial f(x_i, \boldsymbol{\theta}) / \partial \theta_j$ e o ijl -ésimo elemento do arranjo hessiano é dado por $\partial^2 f(x_i, \boldsymbol{\theta}) / \partial \theta_j \partial \theta_l$, ambos avaliados em $\boldsymbol{\theta} = \boldsymbol{\theta}^*$.

Ignorando o segundo termo da expansão para obter-se uma aproximação linear,

pode-se reescrever 2.10 como:

$$\begin{aligned} \text{SQR}(\boldsymbol{\theta}) &\cong \sum_{i=1}^n w_i (y_i - f(x_i, \boldsymbol{\theta}^*) - (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^*)^\top \mathbf{F}_i(\boldsymbol{\theta}^*))^2. \\ &\cong \sum_{i=1}^n w_i (\hat{e}_i^* - (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^*)^\top \mathbf{F}_i(\boldsymbol{\theta}^*))^2. \end{aligned} \quad (2.12)$$

em que \hat{e}_i^* é o resíduo atual que depende do atual valor de $\boldsymbol{\theta}^*$ no processo iterativo. Representando de forma matricial, o processo de minimização pode ser escrito como:

$$\widehat{\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^*} \cong [\mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}^*)^\top \mathbf{W} \mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}^*)]^{-1} \mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}^*)^\top \mathbf{W} \hat{\mathbf{e}}^* \quad (2.13)$$

$$\hat{\boldsymbol{\theta}} \cong \boldsymbol{\theta}^* + [\mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}^*)^\top \mathbf{W} \mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}^*)]^{-1} \mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}^*)^\top \mathbf{W} \hat{\mathbf{e}}^*. \quad (2.14)$$

As expressões 2.13 e 2.14 são aplicadas de duas formas: primeiro, para dar suporte ao algoritmo para a estimação de $\boldsymbol{\theta}$ e, segundo, serve de base para a inferência estatística sobre as estimativas (Khuri, 2003). A maioria dos aplicativos estatísticos tem implementado o algoritmo de Gauss-Newton para encontrar as estimativas dos parâmetros em modelos não lineares. Outros aplicativos ainda possuem formas derivadas, ou algoritmos baseados em outros processos de otimização. Em termos práticos, os algoritmos diferem em tempo de execução, entretanto, a eficiência de qualquer um deles é muito dependente do valor $\boldsymbol{\theta}^{(0)}$ fornecido no início do processo iterativo. Dependendo da distância numérica entre $\boldsymbol{\theta}^{(0)}$ e $\hat{\boldsymbol{\theta}}$, o algoritmo pode convergir para um mínimo local ou até mesmo não convergir. Portanto, escolhas adequadas para $\boldsymbol{\theta}^{(0)}$ nesse sentido são mais importantes que o método iterativo para o alcance da convergência (Gallant, 1987; Mazucheli & Achcar, 2002).

A cada iteração, qualquer dos algoritmos aproxima-se mais do valor de $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ e, portanto, $\hat{\mathbf{e}}^*$ se aproxima cada vez mais do resíduo final. Nesse processo podemos

pensar que $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ é igual ao verdadeiro valor mais uma combinação linear de variáveis aleatórias (e). Assim, pelo teorema do limite central e satisfazendo a algumas condições de regularidade (Seber & Wild, 1989), $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ apresentará aproximadamente distribuição normal,

$$\hat{\boldsymbol{\theta}} \sim \mathcal{N}(\boldsymbol{\theta}^*, \sigma^2 [\mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}^*)^\top \mathbf{W} \mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}^*)]^{-1}). \quad (2.15)$$

Uma estimativa da variância é obtida substituindo-se $\boldsymbol{\theta}^*$ por $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ em 2.15,

$$\widehat{\text{Var}}(\hat{\boldsymbol{\theta}}) = \hat{\sigma}^2 [\mathbf{F}(\hat{\boldsymbol{\theta}})^\top \mathbf{W} \mathbf{F}(\hat{\boldsymbol{\theta}})]^{-1} \quad (2.16)$$

em que a estimativa de σ^2 é

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{\text{SQR}(\hat{\boldsymbol{\theta}})}{n - k} \quad (2.17)$$

em que n e k são, respectivamente, o número de observações e o número de parâmetros estimados da função esperança.

Esses resultados são, aproximadamente, os obtidos em modelos lineares e, portanto, os métodos inferenciais, como teste F , t e análise de variância para comparação de modelos aninhados, podem ser aplicados em modelos não lineares, fazendo uso de resultados assintóticos. Esses testes são simples extensões dos aplicados a modelos lineares que se baseiam em uma adequada aproximação linear e em um tamanho de amostra razoavelmente grande. Devido a isso, em contraste com o caso linear, em que uma mesma hipótese é inspecionada da mesma forma pelos diferentes procedimentos com a mesma conclusão, em modelos não lineares, testes equivalentes podem apresentar diferentes propriedades (Gallant, 1987). Por exemplo, o teste de Wald para $H_0 : \mathbf{A}\boldsymbol{\theta} = \mathbf{d}$ poderá não produzir o mesmo resultado obtido com o teste F da redução de modelos (Draper & Smith, 1998). A não linearidade também afeta as propriedades relacionadas à distribuição de $\hat{\sigma}^2$

que, no caso não linear, a quantidade $(n-k)\hat{\sigma}^2/\sigma^2$ somente terá distribuição χ_{n-k}^2 assintoticamente.

Uma vez obtida a estimativa dos parâmetros, é possível estabelecer o erro padrão assintótico (epa) para a esperança $E(Y)$ numa dada configuração de variáveis auxiliares \mathbf{x}_i ,

$$\text{epa}(f(\mathbf{x}_i, \hat{\boldsymbol{\theta}})) = \sqrt{\hat{\sigma}^2 \hat{\mathbf{F}}_i (\hat{\mathbf{F}}^\top \hat{\mathbf{F}})^{-1} \hat{\mathbf{F}}_i^\top}. \quad (2.18)$$

Um intervalo de confiança $100(1 - \alpha)$ para $E(Y)$ nessa dada configuração \mathbf{x}_i é obtido por

$$f(\mathbf{x}_i, \hat{\boldsymbol{\theta}}) \pm t_{\alpha/2, n-k} \text{epa}(f(\mathbf{x}_i, \hat{\boldsymbol{\theta}})). \quad (2.19)$$

Diante do apresentado, pode-se perceber que todos os procedimentos inferências para modelos não lineares admitem suposição de adequada aproximação linear e ainda fazem uso de propriedades assintóticas. Em estudos de liberação de nutrientes, normalmente, se observam amostras pequenas, em que tais pressuposições podem não ser satisfeitas. Portanto o estudo dessas propriedades é de interesse, pois permite avaliar o quão adequadas são as pressuposições estabelecidas.

2.4 Medidas de não linearidade

As propriedades estatísticas de modelos não lineares, seu comportamento numérico no processo de estimação (convergência), bem como a validade de inferências assintóticas em amostras finitas são funções da não linearidade do modelo, ou, em outras palavras, do quão adequado é a aproximação linear (Ratkowsky, 1983, 1990). Diversos autores se preocuparam em estudar a não linearidade e propuseram medidas para a sua quantificação. As abordagens de Beale (1960) e Bates & Watts (1980) quantificaram a não linearidade do modelo, baseando-se no local da

solução, enquanto as abordagens de Box (1971) e Ratkowsky (1983) fizeram uso de medidas associadas aos parâmetros estimados.

2.4.1 Beale (1960)

Os trabalhos aplicados à avaliação da aproximação linear de modelos não lineares foram iniciados por Beale (1960), com o objetivo de estudar a influência da não linearidade sobre a região de confiança para as estimativas dos parâmetros. Este autor, por meio do emprego de geometria, apresentou quatro medidas de curvatura baseadas na diferença obtida entre pontos da superfície esperada do modelo ($\eta(\boldsymbol{\theta})$) e pontos sobre o plano criado pela aproximação linear ($\tau(\boldsymbol{\theta})$) (Figura 1).

Seja um modelo na forma $\mathbf{y} = \boldsymbol{\mu} + \boldsymbol{\epsilon}$, em que $\boldsymbol{\mu} \in \Omega$, um subconjunto do espaço amostral \mathbf{y} , usualmente em \mathbb{R}^n . Para um modelo não linear, Ω pode ser descrito em termos de um vetor p -dimensional de parâmetros $\boldsymbol{\theta} \in \Theta$ e uma função $f(\boldsymbol{\theta})$, tal que

$$\Omega = \{\boldsymbol{\mu} : \boldsymbol{\mu} = f(\boldsymbol{\theta}), \boldsymbol{\theta} \in \Theta\}, \quad (2.20)$$

em que Ω é uma superfície p -dimensional contida no espaço n -dimensional. Uma vez que Ω contém todos os valores de $E(\mathbf{Y})$, é chamada de superfície esperada. Portanto Ω é a superfície gerada por valores de $\boldsymbol{\theta}$ mapeados por uma função $f(\boldsymbol{\theta})$.

O autor definiu como medida de curvatura empírica (\hat{N}_θ), tomando-se arbitrariamente m vetores $\boldsymbol{\theta}$, a quantidade expressa por

$$\hat{N}_\theta = \frac{ps^2 \sum_{w=1}^m \|\boldsymbol{\eta}(\boldsymbol{\theta}_w) - \boldsymbol{\tau}(\boldsymbol{\theta}_w)\|^2}{\sum_{w=1}^m \|\boldsymbol{\eta}(\boldsymbol{\theta}_w) - \boldsymbol{\eta}(\hat{\boldsymbol{\theta}})\|^4} \quad (2.21)$$

em que p é o número de parâmetros do modelo e s^2 é o estimador da variância

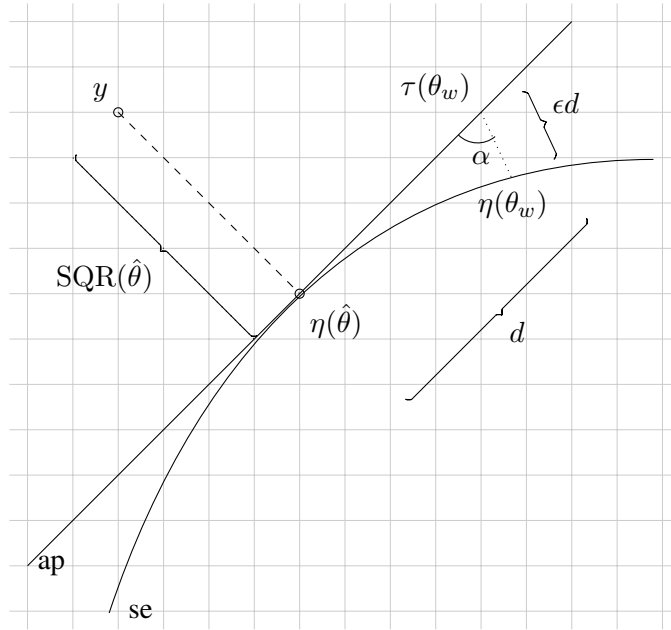


FIGURA 1 Representação em duas dimensões da aproximação linear (ap) da superfície esperada do modelo (se).

dos erros aleatórios σ^2 . O numerador dessa expressão representa a soma de quadrados das distâncias entre pontos na superfície esperada ($\eta(\theta)$) e pontos no plano de aproximação ($\tau(\theta)$) para m valores de θ . A quantidade no denominador foi incluída para uma normalização da medida \hat{N}_θ e representa a soma de quarta potência das distâncias entre pontos na superfície esperada com relação ao ponto que é a solução de mínimos quadrados ($\eta(\hat{\theta})$). Por essa expressão, à medida que a superfície esperada se torna plana, e com um sistema de coordenadas uniforme, menor é o numerador da equação 2.21 e, portanto, menor será a curvatura do modelo sendo que o valor \hat{N}_θ pode depender da configuração dos pontos $\eta(\theta_w)$, mas não deveria depender significativamente do número de pontos (m) ou de suas distâncias de $\eta(\hat{\theta})$, considerando distâncias não tão grandes.

A denominada medida teórica de não linearidade (N_θ) difere da anterior apenas quanto à especificidade da escolha dos pontos $\eta(\theta_w)$. Ela é obtida substituindo-se s^2 por σ^2 e permitindo a avaliação de uma quantidade infinita de pontos $\tau(\theta_w)$ de forma que estes tenham uma distribuição p -variada esférica, centrada em $\eta(\hat{\theta})$, e com uma variância arbitrária muito pequena (Figura 2). Ambas as medidas (\hat{N}_θ e N_θ) são invariantes a qualquer transformação *linear* dos parâmetros ou transformação ortogonal linear do sistema de coordenadas do espaço.

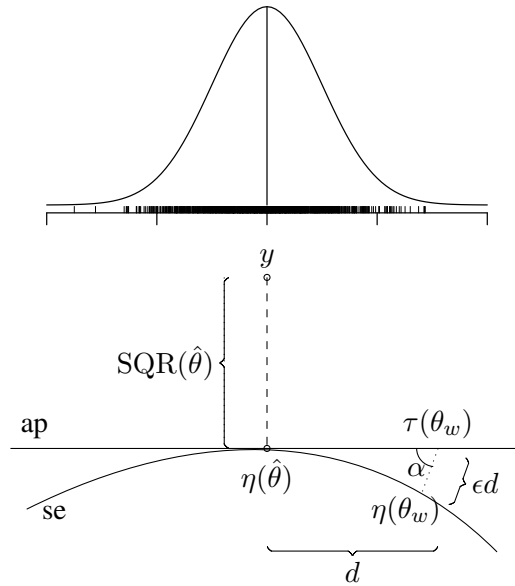


FIGURA 2 Representação em duas dimensões do critério para a escolha de pontos $\tau(\theta)$ para o cálculo da medida teórica de não linearidade. O histograma refere-se à distribuição dos valores de $\tau(\theta)$.

Ambas as medidas apresentadas (\hat{N}_θ e N_θ) quantificam a não linearidade total. Entretanto, Beale (1960) considera mais duas medidas baseadas numa reparametrização *não linear*, $\phi = \phi(\theta)$, dos parâmetros da função esperança de forma que \hat{N}_θ e N_θ alcancem o valor mínimo, assim representadas por \hat{N}_ϕ e N_ϕ . Geo-

metricamente, N_ϕ é N_θ quando os parâmetros são transformados de forma que α seja 90° (Figura 1). Em outras palavras, o sistema de coordenadas da superfície esperada projetado no plano da aproximação é uniformemente espaçado como o próprio plano da aproximação linear. Assim, a única componente da não linearidade é aquela intrínseca ao modelo, reponsável pelo desvio de planicidade. Para cálculo dessas curvaturas são necessárias a expansão de segunda ordem em série de Taylor e a transformação do sistema de coordenadas na região ao redor de $\eta(\hat{\theta})$ na busca da máxima uniformidade.

Para estabelecer um critério sobre a significância de valores para a não linearidade, o autor apoiou-se em resultados da teoria de modelos lineares, no qual um ponto $\tau(\theta)$ sobre a fronteira da região de confiança conjunta em relação a $\eta(\hat{\theta})$ dista (Rencher & Schaalje, 2008)

$$d = (ps^2 F_{\alpha;p;\nu})^{\frac{1}{2}}, \quad (2.22)$$

em que ν e α representam os graus de liberdade e o nível de significância adotado. Quando o modelo é linear, a distância entre $\eta(\theta)$ e $\tau(\theta)$ é nula. Em outros casos, porém, se o número m de pontos usados para obter \hat{N}_θ dá boa aproximação do formato da superfície esperada, então (ver Figura 1)

$$E[(\epsilon d)^2] \cong \frac{\hat{N}_\theta d^4}{ps^2}, \quad \text{pois} \quad \hat{N}_\theta \cong \frac{(\epsilon d)^2 ps^2}{d^4}. \quad (2.23)$$

A expressão 2.23 pode ser resolvida para ϵ com uso de 2.22, fornecendo

$$E(\epsilon^2) \cong \frac{\hat{N}_\theta d^2}{ps^2} = \hat{N}_\theta F_{p;\nu;\alpha}, \quad (2.24)$$

uma vez que $\|\eta(\theta) - \eta(\hat{\theta})\| = d^2 + (\epsilon d)^2 - 2\epsilon d^2 \cos \alpha$ (Figura 1) e, se ϵ é menor que 1, pode-se aproximar $\|\eta(\theta) - \eta(\hat{\theta})\|$ no denominador de 2.21 por d^4 que leva

a 2.23.

De posse dessas quantidades, considera-se que o modelo é fortemente não linear se

$$\hat{N}_\theta > 1/F_{p,\nu,\alpha} \quad (2.25)$$

o que implica em dizer que $E(\epsilon) > 1$. A aproximação é considerada satisfatória se

$$\hat{N}_\theta < 0,01/F_{p,\nu,\alpha}. \quad (2.26)$$

Guttman & Meeter (1965) avaliaram as medidas de não linearidade de Beale (1960) e concluíram que a medida \hat{N}_θ é não realista sob presença de alta não linearidade, mas que \hat{N}_θ e N_θ representam, da mesma forma, a não linearidade em casos menos severos.

2.4.2 Box (1971)

Os estimadores de máxima verossimilhança em modelos não lineares tendem a ser viesados em função da não linearidade do modelo (Cook et al., 1986). O vício, geralmente, é ignorado na prática com a justificativa de que é negligenciável quando comparado com o erro padrão das estimativas dos parâmetros (Cordeiro & Vasconcellos, 1997). Entretanto, à medida que a amostra se torna menor ou a não linearidade mais intensa, o vício nas estimativas passa a ser demasiado e, nessas situações, a disponibilidade de fórmulas para conhecê-lo é muito útil.

Box (1971) chegou à seguinte fórmula para cálculo de viés em casos univariados homocedásticos

$$B(\hat{\theta}) = -\frac{\sigma^2}{2} \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{F}_i \mathbf{F}_i^\top \right)^{-1} \sum_{u=1}^n \mathbf{F}_u \text{tr} \left[\left(\sum_{i=1}^n \mathbf{F}_i \mathbf{F}_i^\top \right)^{-1} \mathbf{H}_u \right], \quad (2.27)$$

em que $F_i (= F_u)$ é o vetor $(p \times 1)$ da primeira derivada do modelo e H_u é a matriz $(p \times p)$ de segunda derivada, ambos com respeito aos elementos de θ , avaliados em $x_i, i = 1, \dots, n$. Na prática, são usados $\hat{\theta}$ e $\hat{\sigma}^2$ no lugar das quantidades desconhecidas e tr indica a operação traço. Para fins de interpretação, é esclarecedor explicar a aproximação do viés com regressão linear (Cook et al., 1986). Portanto, escrevendo a equação 2.27 na forma matricial, obtém-se

$$B(\hat{\theta}) = (F^T F)^{-1} F^T b, \quad (2.28)$$

em que b é um vetor $n \times 1$ com elementos $-\frac{\sigma^2}{2} \text{tr}[(F^T F)^{-1} H_i]$. Por essa exposição pode-se dizer que $B(\hat{\theta})$ é um conjunto de coeficientes obtidos do ajuste de b às colunas de F por mínimos quadrados ordinários. Em consequência, d é essencialmente a diferença esperada entre a aproximação linear e quadrática ao redor de $\hat{\theta}$. Tomando se a equação 2.11, tem-se que a diferença entre as aproximações é a presença do termo

$$b \propto \frac{1}{2} E \left[(\theta - \theta^*)^T H(\theta^*) (\theta - \theta^*) \right]. \quad (2.29)$$

Esses resultados indicam que o viés será menor quanto menor for a magnitude dos elementos de b . Se b é ortogonal às colunas de F , então, teremos uma exata aproximação linear (Cook et al., 1986).

A porcentagem de viés é uma medida mais interessante, pois é livre de escala e é dada por:

$$\%B(\hat{\theta}) = \frac{100 \cdot B(\hat{\theta})}{\hat{\theta}}. \quad (2.30)$$

Segundo Box (1971), um vício aceitável seria aquele em que $B(\hat{\theta}_i) < 1\%$ 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 covariância dos erros, consequentemente proporcional à matriz de covariância dos parâmetros e concluiu que o erro padrão das estimativas é mais importante que o vício e que um critério experimental que minimize a variância generalizada tenderá a reduzir o vício nas estimativas.

Gills & Ratkowsky (1978), via simulação, concluíram que a medida de vício proposta por Box (1971) não só estima o vício de maneira muito aproximada como também fornece uma boa indicação do comportamento não linear do modelo.

2.4.3 Bates & Watts (1980)

Um tratamento explicitamente mais geométrico para a não linearidade foi apresentado por Bates & Watts (1980), que propuseram a quantificação da não linearidade em duas componentes. Da teoria de modelos lineares, um intervalo de confiança $1 - \alpha$ para $\boldsymbol{\theta}$ é obtido obedecendo a desigualdade

$$(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^\top \mathbf{X}^\top \mathbf{X} (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}) \leq ps^2 F_{\alpha, p, n-p}. \quad (2.31)$$

em que \mathbf{X} é matriz do modelo e $\boldsymbol{\theta}$ o vetor de parâmetros. Estes mesmos autores, então, estipularam a quantidade $\rho = s\sqrt{p}$ como raio padrão da esfera cujos valores internos $\boldsymbol{\theta}$ pertencem ao intervalo de confiança $1 - \alpha$.

Para esses autores, a validade da aproximação linear (ou planar) depende da magnitude do segundo termo da expansão 2.11 relativo ao primeiro termo e, para isso, dividiram o componente $\frac{1}{2}(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^*)^\top \mathbf{H}(\boldsymbol{\theta}^*) (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^*)$ em dois termos, de forma que um pertence ao plano da aproximação e o outro ao espaço complementar por um processo de projeção ortogonal. Essa decomposição pode ser obtida definindo-

se uma matriz de projeção

$$\mathbf{P} = \hat{\mathbf{F}}(\hat{\mathbf{F}}^\top \hat{\mathbf{F}})^{-1} \hat{\mathbf{F}}^\top, \quad (2.32)$$

e, dessa maneira, as duas componentes são dadas por

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^T + \hat{\mathbf{H}}^N \quad (2.33)$$

em que T e N indicam as componentes tangencial e normal ao plano definido pela aproximação linear.

Esses autores, então, definiram as medidas comparando o termo quadrático com o linear da seguinte forma:

$$K^T = \frac{\|(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^\top \mathbf{H}^T (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})\|}{\|\mathbf{F}(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})\|^2} \quad \text{e} \quad K^N = \frac{\|(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})^\top \mathbf{H}^N (\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})\|}{\|\mathbf{F}(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}})\|^2}, \quad (2.34)$$

em que K^T e K^N representam as curvaturas dos círculos que melhor se aproximam do formato da superfície esperada em $\eta(\hat{\boldsymbol{\theta}})$. Esses círculos têm raio $R = 1/K$ e, para obter uma medida invariante à escala da variável resposta, adotaram padronizar essas medidas pelo raio padrão ρ . Assim

$$\Gamma^T = K^T \rho \quad \text{e} \quad \Gamma^N = K^N \rho \quad (2.35)$$

são as medidas adotadas para julgar a não linearidade das componentes do modelo em que Γ^T está associada a desvios de uniformidade e paralelismo do plano tangente correspondente à parametrização do modelo e, por isso, denominada de curvatura devido ao efeito de parâmetros, e Γ^N está associada a desvios da planicidade da superfície esperada e invariante à reparametrização, denominada de curvatura intrínseca do modelo.

Assim como Beale (1960), Bates & Watts (1980) adotaram que uma pequena curvatura seria aquela em que $\Gamma < 1/F(p, \nu, \alpha)$. Vale resaltar que essas medidas apresentadas são obtidas para uma direção definida no espaço e que um processo iterativo é necessário para que se obtenha a maior curvatura. Bates & Watts (1980) apresentam a relação que existe entre a medida proposta e os trabalhos de Beale (1960) e Box (1971), enquanto Ratkowsky (1983) apresentou um algoritmo em FORTRAN para a obtenção da máxima curvatura.

Bates & Watts (1980) deram uma elegante interpretação das quantidades N_θ e N_ϕ propostas por Beale (1960), em termos de curvatura média quadrática (root mean square). Por exemplo, eles mostraram que

$$\begin{aligned} N_\phi &= \frac{1}{4}(\gamma_{rms}^N)^2 \\ &= \frac{p^2}{p(p+2)} \left(\frac{1}{4} \left\| \sum_{r=1}^p \mathbf{a}_{rr}^N \right\|^2 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^p \sum_{s=1}^p \|\mathbf{a}_{rs}^N\|^2 \right), \end{aligned} \quad (2.36)$$

em que \mathbf{a}_{rs} é obtido a partir de decomposição QR de \mathbf{F} . Obtendo-se quantidades auxiliares fazendo-se uso de operações matriciais (ver detalhes em Seber & Wild (1989)), tem-se que \mathbf{a}_{rs} são elementos de uma matriz resultante $\mathbf{A}_.$, obtida por tais cálculos e

$$(\gamma_{rms}^N)^2 = \frac{\int_{\|d=1\|} (\gamma_d^N)^2 dS}{\int_{\|d=1\|} dS}, \quad (2.37)$$

sendo dS uma direção sobre da área da superfície p -dimensional de uma esfera unitária, γ_d^N é a curvatura normal padronizada na direção \mathbf{d} . Em outras palavras, $(\gamma_{rms}^N)^2$ é o resultado da soma de k curvaturas, obtidas ao se avaliar k direções,

dividindo por k para $k \rightarrow \infty$. De maneira similar,

$$\begin{aligned} N_\theta - N_\phi &= \frac{1}{4}(\gamma_{rms}^T)^2 \\ &= \frac{p^2}{p(p+2)} \left(\frac{1}{4} \left\| \sum_{r=1}^p \mathbf{a}_{rr}^T \right\|^2 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^p \sum_{s=1}^p \|\mathbf{a}_{rs}^T\|^2 \right). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Para Seber & Wild (1989), a diferença entre as medidas de Bates & Watts (1980) e aquelas de Beale (1960) são claras. A primeira mede a máxima curvatura, enquanto a última mede a curvatura média. É, portanto, possível que um modelo com alto grau de não linearidade em apenas uma direção na superfície esperada aponte um alto escore na medida de Bates e Watts mas aponte baixo escore na medida de Beale devido ao efeito da média.

Para o caso bi-dimensional ($n = 2$), pode-se exemplificar os conceitos de curvatura. Tomando um modelo não linear com apenas um parâmetro é possível desenhar a superfície esperada. Na Figura 3, o único parâmetro (θ) a ser estimado é V , cuja estimativa foi obtida por mínimos quadrados, uma vez conhecido $\mathbf{y}_{obs} = [0,63 \ 0,9]^\top$ $\mathbf{x} = [12 \ 25]^\top$. Pode-se observar que a superfície esperada foi mais plana (reta no caso bi-dimensional) no modelo cujo gráfico está à esquerda (pequena curvatura intrínseca), embora tenha apresentado espaçamento mais uniforme ao longo da superfície esperada para valores igualmente espaçados de θ (alta curvatura devido ao efeito de parâmetros), quando comparado com o modelo cujo gráfico está a direita. A superfície esperada foi obtida avaliando-se um intervalo de valores de $V \in [0,5, 10]$. O plano da aproximação linear foi obtido pela primeira derivada do modelo com relação a V , em que a projeção usou o mesmo intervalo de valores para V .

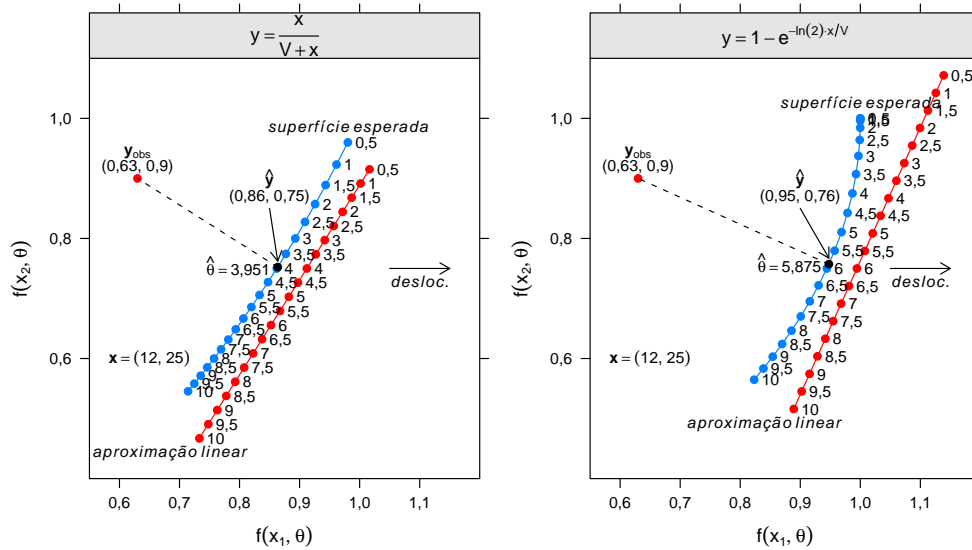


FIGURA 3 Superfície esperada e interpretação geométrica das curvaturas para dois modelos em um caso bidimensional. A superfície esperada foi deslocada conforme a orientação da seta para aprimorar a visualização.

2.4.4 Ratkowsky (1983)

As medidas de não linearidade de Bates e Watts e Beale têm por objetivo quantificar a não linearidade intrínseca e a pelo efeito de parâmetros. Uma vez que a curvatura intrínseca é aceitável, é possível que a combinação modelo/dados apresente alta curvatura devido ao efeito de parâmetros. As medidas de não linearidade e de vício de Box não indicam consideráveis maneiras de amenizar esse problema, entretanto, o vício de Box indica quais parâmetros mais contribuem para o desvio da linearidade, enquanto o estudo de simulação revela a completa extensão do comportamento amostral dos estimadores e sugere possíveis reparametrizações para o modelo. Estudos de simulação são, provavelmente, a melhor e mais direta maneira

para estudar as propriedades amostrais dos estimadores de máxima verossimilhança/mínimos quadrados generalizados (Ratkowsky, 1983).

Segundo esse autor, em um estudo de simulação é assumido que ambas, a parte determinística ($f(x, \theta)$) e a parte estocástica (ϵ), são conhecidas. Dados são gerados partindo-se de valores escolhidos para θ , permitindo apenas que os valores de ϵ mudem aleatoriamente de um conjunto para outro. Com isso, muitos conjuntos são gerados e cada um fornece uma estimativa (θ^*). Dessa forma, com o conjunto dessas estimativas, podem ser estudadas as propriedades amostrais (vício, variância, assimetria, curtose, etc.) dos estimadores de parâmetros. O autor considera, pela própria experiência em estudos de simulação de modelos não lineares, que um mínimo de 500 e, preferencialmente, 1000 simulações devem ser feitas num estudo dessas propriedades que, nas condições tecnológicas atuais, é um número facilmente alcançado.

Com o emprego da simulação, o objetivo é o estudo da distribuição amostral dos estimadores de parâmetros de modelos não lineares. Os valores então tomados como verdadeiros valores (ou valores paramétricos) de θ e σ^2 são as estimativas $\hat{\theta}$ e $\hat{\sigma}^2$, obtidos do ajuste inicial dos dados experimentais sob o modelo considerado. Após a obtenção dos b valores de θ^* são calculados os quatro primeiros momentos amostrais, possibilitando a obtenção da média amostral (m_1), da variância amostral (m_2), do coeficiente de assimetria ($g_1 = m_3/m_2^{3/2}$) e do coeficiente de curtose ($g_2 = m_4/m_2^2$), em que m_i é o i -ésimo momento amostral com relação à média.

De posse dessas quantidades, pode-se avaliar o vício pela diferença entre $\hat{\theta}$ e $\bar{\theta}^*$. A variância amostral pode ser comparada utilizando o teste chi-quadrado contra o valor assintótico, podendo o “excesso” de variância pode apresentado como porcentagem em que a variância amostral excede a assintótica. Os coeficientes de assimetria (g_1) e curtose (g_2) podem ser comparados com seus valores esperados

sob distribuição normal (0 e 3, respectivamente) para testar se um conjunto observado de estimativas tem distribuição normal. Para grandes estudos de simulação, g_1 apresenta, aproximadamente, distribuição normal com média 0 e variância $6/b$ e g_2 apresenta, aproximadamente, distribuição normal com média 3 e variância $24/b$, em que b é o número de estimativas obtidas por simulação (Snededor & Cochran, 1980).

Para fins inferenciais, o que se procura é uma superfície mais próxima o possível de um plano nessa região da solução ($\eta(\hat{\theta})$). Portanto, quanto maior a curvatura, menos realistas serão os resultados das inferências aplicadas ou extrapolados a partir de técnicas lineares. Ratkowsky (1990) argumenta que a curvatura intrínseca é, geralmente, o menor componente e aconselha observar o efeito dos parâmetros na curvatura, pois esta é dependente da parametrização aplicada e que modelos não lineares com baixa curvatura são aproximadamente lineares no sentido de que são aplicáveis os procedimentos de inferência, da mesma forma como nos lineares.

Na prática, as medidas de vício de Box e as medidas de curvatura de Bates e Watts são as ferramentas mais empregadas na avaliação da não linearidade de um modelo, podendo também ser usadas em problemas de discriminação, uma vez que o melhor possível (ou melhor parametrização), dentre todos os propostos, seria aquele que apresenta um comportamento mais próximo do linear. Dentre as vantagens da boa aproximação linear está a garantia de estimadores não viesados, normalmente distribuídos, com variância mínima, mesmo em pequenas amostras (*uniform minimum variance unbiased estimator*, ou UMVUE).

Seber & Wild (1989) afirmam que a não linearidade é função da tríplice valor paramétrico - delineamento experimental - função esperança. Muitas vezes, há redução da não linearidade pela adoção de uma reparametrização, $\phi = \phi(\theta)$, mas,

como apresentado por Bates & Watts (1980), a mesma reparametrização pode ser benéfica num conjunto de dados, mas maléfica em outro, fato que evidencia a dependência do conjunto de dados observado. Outros aspectos importantes são que os parâmetros do modelo podem perder a interpretação após reparametrização e que pode não se dispor de modelos com função esperança equivalente, com menor não linearidade, para a descrição daquele fenômeno.

Frente ao que foi dito, pode-se, então, apoiado na teoria assintótica, buscar por experimentos com amostras maiores, objetivo que nem sempre é possível de ser alcançado no estudo de liberação de nutrientes. Assim, se torna evidente que a presença de não linearidade, nessa circunstância, pode inviabilizar o processo inferencial. Portanto, conhecer a adequação das pressuposições é o primeiro passo para que possa, então, partir para métodos que tornem mais adequadas as investigações estatísticas.

Partindo da hipótese de que a liberação de potássio de resíduos orgânicos pode ser bem descrita por modelos não lineares, de preferência associando parâmetros de interpretação prática, este estudo foi realizado com o objetivo de elaborar e selecionar modelos, com base na avaliação da não linearidade e qualidade de ajuste, ao longo de uma série de combinações entre resíduos orgânicos e solos.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Coleta, preparo e determinação das variáveis resposta

O experimento de incubação dos resíduos orgânicos aos solos foi conduzido no Laboratório de Estudo da Matéria Orgânica do Solo (LEMOS), do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (UFLA), em Lavras, MG, de julho de 2007 a abril de 2008. Foram utilizadas amostras da camada superficial (0–20 cm) de um Latossolo Vermelho distroférico e de um Latossolo Vermelho Amarelo, com as seguintes características: 240 g kg⁻¹ de argila (textura média); pH em água = 5,4; Al³⁺ = 0,2 cmol_c dm⁻³; Ca²⁺ = 0,4 cmol_c dm⁻³; Mg²⁺ = 0,2 cmol_c dm⁻³; P = 0,4 mg dm⁻³; K = 20 mg dm⁻³; MO = 0,4 dag kg⁻¹ (Latossolo Vermelho Amarelo) e 670 g kg⁻¹ de argila (textura muito argilosa); pH em água = 4,3; Al³⁺ = 1,4 cmol_c dm⁻³; Ca²⁺ = 1,0 cmol_c dm⁻³; Mg²⁺ = 0,4 cmol_c dm⁻³; P = 2,3 mg dm⁻³; K = 53 mg dm⁻³ e MO = 3,3 dag kg⁻¹ (Latossolo Vermelho distroférico).

A areia foi coletada no município de Itutinga, MG e submetida a várias lavagens com solução ácida de HCl diluído em água na proporção de 1:1, sendo, em seguida, lavada repetidas vezes com água desmineralizada. Trata-se, portanto, de material inerte e com reduzida disponibilidade de nutrientes.

Os materiais orgânicos foram coletados em municípios do sul de Minas Gerais, sendo analisados os seguintes resíduos: amostras de lodo de esgoto de duas localidades (L1 e L2), esterco de galinha (EG), composto orgânico (CO), esterco de suíno (ES), esterco de codorna (EC), esterco de bovino (EB), substrato orgânico (SO), esterco de equino (EE), composto de lixo (CL) e turfa (TF).

Após a etapa de coleta, as amostras foram secas (70°C), peneiradas (>0,25 mm) e armazenadas em dessecador, para posterior análise. A caracterização físico-

química desses resíduos foi realizada segundo metodologia apresentada por Melo (2007).

Os teores de K total dos resíduos foram determinados em forno de micro-ondas em frasco de alta pressão de polietileno modificado (TFM) com volume de 50 mL. Nesses frascos, foram acondicionados 200 mg de amostra de cada resíduo e, em seguida, adicionaram-se 10 mL de HNO₃ p.a. Os frascos foram fechados e conduzidos ao forno para aquecimento durante dez minutos, seguindo-se o protocolo EPA 3051. Após a etapa de digestão, ao extrato obtido, foram adicionados mais 10 mL de água bidestilada, sendo o extrato posteriormente filtrado para proceder à análise do K por fotometria de chama (Tedesco et al., 1995).

Para a análise do teor de K total em solo, foram pesados 500 mg de amostra dos Latossolos e da areia, que foram transferidos para os frascos (TFM). Em seguida, adicionaram-se 10 mL de HF, 5 mL de HNO₃ e 5 mL de HCl. Os frascos foram fechados e aquecidos durante 40 minutos, seguindo marcha descrita no protocolo EPA 3052 modificado. Após a etapa de digestão, procedeu-se à leitura dos teores de K nos extratos em fotômetro de chama (Tedesco et al., 1995).

Para a determinação do K solúvel presente nos resíduos e nos solos, utilizaram-se 0,5 g de resíduo e 1 g de solo, que foram misturados a 50 mL de água destilada e agitadas durante 30 minutos (Aita, 1996). A seguir, o sobrenadante foi filtrado e o teor de K determinado em fotômetro de chama.

3.2 Arranjo de tratamentos e delineamento experimental

Foram avaliadas as seguintes combinações: 1) incubação de amostras de resíduos misturada com areia lavada (ARL) em solução ácida; 2) incubação de resíduos com amostras de Latossolo Vermelho Amarelo (LVA, textura média) e 3) incubação de resíduos com amostras de Latossolo Vermelho distroférico (LVdf,

textura muito argilosa).

O delineamento utilizado foi inteiramente ao acaso em esquema fatorial $11 \times 3 + 2$, constituído dos 11 resíduos orgânicos incubados nos dois solos (LVA e LVdf) e com areia (controle), mais um par de combinações adicionais, constituído da incubação dos solos na ausência de resíduos orgânicos, cada uma das 35 combinações (tratamentos) com três repetições, totalizando 105 parcelas. Na Tabela 1 estão apresentados os teores de K totais e de K aplicados ao solo para cada resíduo orgânico.

A quantidade de resíduo orgânico incubado no solo baseou-se nos teores de nitrogênio (N), de modo a aplicar 100 kg ha^{-1} de N. Assim, como a relação N:K dos resíduos é diferente, resultou que diferentes quantidades de K foram aplicadas. Portanto, embora o experimento como um todo apresente uma estrutura fatorial por construção, os efeitos principais e as interações não podem ser estimados devido

TABELA 1 Quantidades totais, solúveis e aplicadas de K, segundo cada fonte avaliada.

Fonte	K total (mg kg^{-1})	Ksa* (mg kg^{-1})	K aplicado (mg kg^{-1})	Ksa/K total (%)
Esterco suíno	0,50	0,33	5	66
Esterco bovino	11,40	5,60	207	49
Esterco de galinha	38,60	33,14	166	86
Esterco de codorna	46,20	33,34	184	72
Esterco equino	16,80	16,80	153	100
Turfa	0,15	0,15	5	100
Composto de lixo	12,48	10,00	114	80
Composto orgânico	18,10	8,99	301	50
Substrato orgânico	7,30	3,56	30	49
Lodo de esgoto 1	1,20	0,80	6	66
Lodo de esgoto 2	2,00	1,55	30	77
LVA	7,78	0,05	—	1
Lvdf	2,45	0,07	—	0
Areia	4,88	0,00	—	0

*Ksa - potássio solúvel em água.

ao fato de estarem confundidos com as quantidades desiguais de K fornecidos em cada tratamento. Ver detalhes em Oliveira (2008). Por essa razão, neste trabalho, considerou-se cada tratamento como um experimento independente.

Foram incubados 200 g de solo e areia lavada, por 270 dias, em colunas de PVC com 20 cm de altura e diâmetro de 75 mm, os quais foram fixados em bancadas de madeira. A acidez das amostras dos solos foi corrigida, visando atingir saturação por bases igual a 60%. A umidade das amostras foi mantida próximo de 70% da capacidade de campo, por meio de pesagens diárias das amostras incubadas. A temperatura média ao longo do período de incubação foi de 24°C, com variação média de $\pm 4^\circ\text{C}$.

O estudo da dinâmica de liberação do K foi realizada por meio da coleta periódica de lixiviados, a cada 15 dias, durante os três primeiros meses de incubação e a cada 30 dias, até o final do experimento, perfazendo 12 coletas.

Para a extração do nutriente, foi realizada a lavagem dos solos e areia com solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} . O lixiviado foi coletado em recipientes posicionados abaixo de cada coluna de PVC, que tiveram seus volumes tabulados, sendo, em seguida, filtrado (filtro de 0,45 μm) e armazenado em refrigerador (4°C) para posterior análise do teor de K. A determinação do K foi realizada em leitura direta do extrato em fotômetro de chamas, de acordo com Tedesco et al. (1995).

3.3 Modelos de liberação avaliados

Com base na literatura e na análise gráfica descritiva, os modelos mais adequados para a liberação de potássio de resíduos orgânicos são aqueles que consideram duas taxas de liberação simultâneas do nutrientes: uma ligada à porção de rápida liberação, supostamente devido ao potássio presente no resíduo orgânico, e outra de lenta liberação, supostamente devido à liberação do elemento pelo solo.

Muitos modelos com tais características são citados na literatura. Neste estudo objetivou-se estudar modelos que incorporassem o parâmetro tempo de meia vida na parte determinística do modelo estatístico.

O modelo proposto por Michaelis & Menten (1913) apresenta forma funcional empregando a função quociente

$$K_l = \frac{A \cdot t}{V + t}. \quad (3.1)$$

Esse modelo tem a vantagem de estimar diretamente o parâmetro tempo de meia vida e, com algumas operações algébricas, é possível chegar ao significado dos demais parâmetros desse modelo. Ao se aplicar o conceito de limite, temos que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{A \cdot t}{V + t} = A, \quad (3.2)$$

sendo A a assíntota ou máximo de potássio passível de liberação quando o tempo de incubação tende ao infinito. Ao parâmetro V é associada a interpretação de tempo necessário para que aconteça metade da liberação do conteúdo total de potássio (tempo de meia vida), verificado quando $t = V$

$$K_l(t = V) = \frac{A \cdot V}{V + V} = \frac{A \cdot \cancel{V}}{2 \cdot \cancel{V}} = \frac{A}{2}. \quad (3.3)$$

O modelo de Michaelis-Menten não apresenta duas fases, entretanto, o modelo exponencial de Cabrera (1993) considera a presença de duas taxas de liberação simultâneas de K,

$$K_l = A(1 - e^{-ct}) + D \cdot t, \quad (3.4)$$

em que c e D estão relacionados às taxas de liberação do K de fácil e lenta libera-

ção. O modelo de Cabrera pode ser obtido pela adição do segundo termo (de taxa constante) ao modelo Stanford-Smith. Partindo da mesma lógica, ao introduzir um termo de taxa constante, obtemos o modelo

$$K_l = \frac{A \cdot t}{V + t} + D \cdot t. \quad (3.5)$$

Finalmente, o modelo derivado do Michaelis-Menten com a adição de uma função de taxa constante apresenta as características almejadas neste estudo, ou seja, a estimação direta do tempo de meia vida e a presença de duas fases de liberação. Esse modelo será denominado, neste trabalho, de quociente, por empregar um quociente na forma funcional.

O modelo Cabrera apresenta duas fases, mas não estima o tempo de meia vida diretamente. Tal modelo foi estudado por Pereira et al. (2005) e, portanto, neste trabalho, será trabalhada uma reparametrização desse modelo para que se estime diretamente o tempo de meia vida. Operando com a derivada primeira no modelo de Stanford-Smith podemos isolar o parâmetro c e aplicar a reparametrização conveniente. Seja

$$\underbrace{\frac{dK_l}{dt}}_{\text{taxa}} = \frac{d}{dt} [A (1 - e^{-ct})] = c \cdot \underbrace{K_l \cdot e^{-ct}}_{\text{remanescente}},$$

e portanto, c pode ser entendido como a razão entre a taxa instantânea de liberação pelo conteúdo remanescente de K a ser liberado no tempo t . Para obter o tempo de meia vida, precisamos conhecer a função quando o conteúdo remanescente for

a metade do conteúdo total,

$$\begin{aligned}\frac{A}{2} &= A(1 - e^{-ct}) \\ \Rightarrow \frac{1}{2} &= e^{-ct} \\ \Rightarrow t_{tmv} &= \frac{\ln(2)}{c}.\end{aligned}$$

Assim, o tempo necessário para que metade do conteúdo total seja liberado é estimado por $t_{tmv} = \ln(2)/c$. Inserindo essa função para o tempo de meia vida no modelo Cabrera e denominando de V o tempo de meia vida, tem-se

$$K_l = A(1 - e^{-\ln(2) \cdot t/V}) + D \cdot t, \quad (3.6)$$

em que V , como se desejava, é o tempo de meia-vida do conteúdo total de fácil liberação de potássio. O estudo dessa reparametrização se justifica tanto pelo interesse em se conhecer o comportamento da nova reparametrização como para ter um modelo parametricamente equivalente, em termos de interpretação, ao modelo quociente obtido a partir do modelo Michaelis-Menten. Portanto, ambos os modelos são de interpretação equivalente, pois estimam os mesmos parâmetros, sendo que um envolve o quociente e outro o exponencial dos parâmetros. O modelo da equação 3.6 será denominado, nesse trabalho, de exponencial.

Em termos de restrição paramétrica, uma vez que a liberação de potássio é uma quantidade de matéria, tem-se que o parâmetro A está restrito a $A \in \mathbb{R}^+$. Para o parâmetro V , de forma geral, devido à interpretação, está também restrito a $V \in \mathbb{R}^+$. De forma mais detalhada e sob a ótica de relações matemáticas, os modelos quociente e exponencial diferem ligeiramente quanto a restrição ao parâmetro V . Para o modelo exponencial, V está restrito a $V \neq 0$, enquanto, para o modelo quociente, $V \neq -t$, sendo $t \geq 0$. Tal diferença permite que o modelo

quociente se especialize na equação da reta a medida que $V \rightarrow 0$ pela direita,

$$\lim_{V \rightarrow 0^+} \left(\frac{A \cdot t}{V + t} + D \cdot t \right) = A + D \cdot t. \quad (3.7)$$

Tal situação sugere que o conteúdo de fácil liberação é instantaneamente liberado. Em ambos os modelos não há restrição matemática aos valores assumidos por D , entretando, devido ao fato de a liberação de potássio ser um processo irreversível e não reciclável em ambiente fechado, tem-se que os valores de D estão restritos a $D \geq 0$.

Para um mesmo valor dos parâmetros pode-se observar (Figura 4) que o modelo exponencial alcança mais rapidamente a assíntota. Essas pequenas diferenças

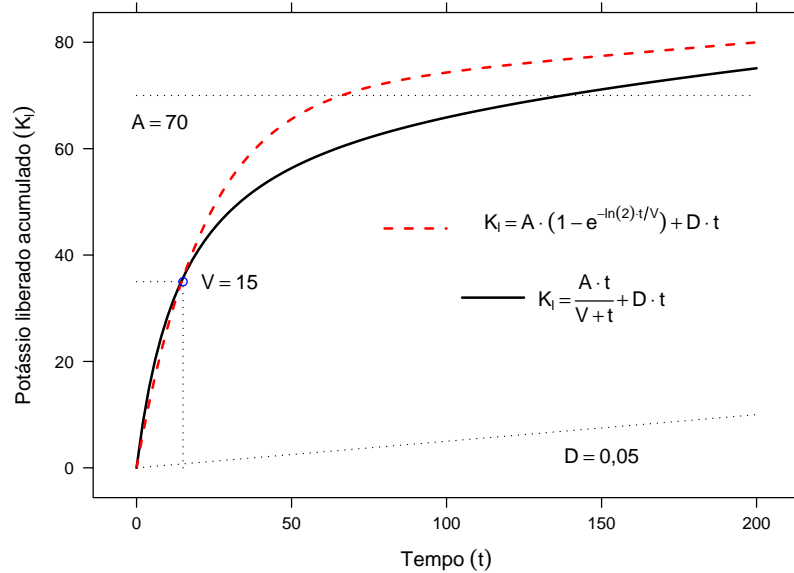


FIGURA 4 Comportamento dos modelos quociente e exponencial, para um mesmo vetor de parâmetros.

desempenham papel importante no processo de convergência, aproximação linear, e interação com o delineamento experimental e, com base nessas características e nas medidas da qualidade de ajuste, é que serão feitas inspeções sobre qual modelo é mais adequado na descrição da cinética de liberação de potássio de resíduos orgânicos.

3.4 Estimação e inferência

O processo de estimação de parâmetros em regressão não linear é um problema de solução numérica, obtida pelo emprego de algoritmos iterativos. Tais procedimentos necessitam de valores iniciais para a estimação dos parâmetros que foram fornecidos por meio da inspeção gráfica do conteúdo de K liberado em função do tempo. Foi tomado como valor inicial para assíntota (A) um valor de liberação de K entre o máximo e 0,9 do máximo observado. Para o tempo de meia vida foi tomado um valor no eixo das abcissas, correspondente ao valor $A/2$ no eixo das coordenadas. Finalmente, o valor inicial para a taxa de lenta liberação foi estabelecido em 0,05, que foi um valor médio baseado na inclinação da porção estável da liberação de K ao longo do tempo.

A obtenção das estimativas e todos os procedimentos numéricos e gráficos foram desenvolvidos no programa R versão 9.2.1, no sistema operacional Linux, distribuição Ubuntu 9.04. Foi empregado o procedimento iterativo Gauss–Newton para a obtenção das estimativas e demais estatísticas, definido como padrão da função *nls* desenvolvida para o ajuste de modelos não lineares.

Os intervalos de confiança para resposta esperada foram obtidos a partir das estatísticas fornecidas pelo procedimento de estimação, por meio de funções lineares

específicas, de modo que

$$\text{IC}_{0,95}(f(x_i, \hat{\boldsymbol{\theta}})) = f(x_i, \hat{\boldsymbol{\theta}}) \pm t_{1-\alpha/2; n-p} \times \text{diag} \left(\sqrt{\mathbf{F}_i (\hat{\sigma}^2 \mathbf{F}^\top \mathbf{F}) \mathbf{F}_i^\top} \right), \quad (3.8)$$

em que n é o número de observações, p o número de parâmetros estimados, $\text{diag}(\cdot)$ é o operador que vetoriza os elementos da diagonal de uma matriz e $\mathbf{F}_{n \times p}$ é a matriz em que cada coluna é a derivada do modelo em função de cada parâmetro. O nível nominal de significância α foi estabelecido em 0,05.

Devido ao fato de o experimento possuir repetições, foi possível aplicar o teste da falta de ajuste aos modelos estudados. O procedimento é, de forma simplificada, um teste sobre o excesso da variância dos erros do modelo de regressão não linear com relação ao modelo ajustado para a média de cada tempo observado. Em outras palavras, julga a adequabilidade do modelo de regressão diante de um modelo de médias de caselas (Neill, 1988).

Tal teste é obtido a partir da estatística F_{fa} , definida como

$$F_{fa} = \frac{\|\bar{\mathbf{Y}} - f(\mathbf{x}, \hat{\boldsymbol{\theta}})\|^2 / (n - m)}{\|\mathbf{Y} - \bar{\mathbf{Y}}\|^2 / (m - p)}, \quad (3.9)$$

em que m , n e p representam, respectivamente, o número de tempos, o número de observações e o número de parâmetros estimados no modelo não linear. Sob H_0 , a estatística F_{fa} tem assintoticamente distribuição central F , de forma que a hipótese da falta de ajuste deve ser rejeitada, sob um nível nominal prefixado α , se $F_{fa} > F_{\alpha; m-p; n-p}$ (Gallant, 1987).

O coeficiente de determinação (R^2) foi obtido pelo complemento da razão entre a soma de quadrados dos resíduo do ajuste do modelo de regressão e a soma

de quadrados do modelo ajustado para a média geral,

$$R^2 = 1 - \frac{\|\mathbf{y} - f(\mathbf{x}, \hat{\boldsymbol{\theta}})\|^2}{\|\mathbf{y} - \bar{\mathbf{y}}\|^2}. \quad (3.10)$$

Para a obtenção das curvaturas médias (γ_{rms}) de Bates e Watts e do vício de Box foi necessário definir a matriz de primeira derivadas (\mathbf{F}),

$$\mathbf{F}_{n \times p} = \frac{\partial f(\mathbf{x}, \hat{\boldsymbol{\theta}})}{\partial \hat{\boldsymbol{\theta}}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f(x_1, \hat{\boldsymbol{\theta}})}{\partial \hat{\theta}_1} & \dots & \frac{\partial f(x_1, \hat{\boldsymbol{\theta}})}{\partial \hat{\theta}_p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f(x_n, \hat{\boldsymbol{\theta}})}{\partial \hat{\theta}_1} & \dots & \frac{\partial f(x_n, \hat{\boldsymbol{\theta}})}{\partial \hat{\theta}_p} \end{bmatrix}, \quad (3.11)$$

e o arranjo de segundas derivadas (\mathbf{H}),

$$\mathbf{H}_{n \times p \times p} = \frac{\partial^2 f(\mathbf{x}, \hat{\boldsymbol{\theta}})}{\partial \hat{\boldsymbol{\theta}} \partial \hat{\boldsymbol{\theta}}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f(\mathbf{x}, \hat{\boldsymbol{\theta}})}{\partial \hat{\theta}_1 \partial \hat{\theta}_1} & \dots & \frac{\partial^2 f(\mathbf{x}, \hat{\boldsymbol{\theta}})}{\partial \hat{\theta}_p \partial \hat{\theta}_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f(\mathbf{x}, \hat{\boldsymbol{\theta}})}{\partial \hat{\theta}_1 \partial \hat{\theta}_p} & \dots & \frac{\partial^2 f(\mathbf{x}, \hat{\boldsymbol{\theta}})}{\partial \hat{\theta}_p \partial \hat{\theta}_p} \end{bmatrix}, \quad (3.12)$$

em que a última matriz apresentada é uma face ($p \times p$) das n faces do arranjo. Cada face é a derivada em um ponto $x_i, i = 1, \dots, n$, do modelo em relação a cada par possível de parâmetros. Note que ambas as matrizes são definidas no ponto de solução, $\hat{\boldsymbol{\theta}}$.

De posse da matriz Jacobiana \mathbf{F} (ou matriz de vetores velocidade) e do arranjo Hessiano \mathbf{H} (arranjo de matrizes de aceleração) obtém-se a matriz $\mathbf{D}_{n \times k}$ com todos os vetores únicos $n \times 1$, linearmente independentes. Dessa forma, o máximo valor de k é quando \mathbf{D} contém as p colunas de \mathbf{F} e as $p(p+1)/2$ colunas distintas de \mathbf{H} . O valor de k será menor que $p(p+3)/2$ quando houver parâmetros que

aparecem de forma linear no modelo. Dessa forma

$$\mathbf{D}_{n \times p(p+3)/2} = \left[\mathbf{F}_{n \times p} \mid \mathbf{H}_{n \times p(p+1)/2} \right]. \quad (3.13)$$

A matriz \mathbf{D} é fatorada pela decomposição QR. Da matriz $\mathbf{Q}_{n \times n}$ da fatoração   isolada em \mathbf{Q}_1 os k vetores que constituem uma base ortogonal,

$$\mathbf{D}_{n \times k} = \mathbf{Q}_{n \times n} \mathbf{R}_{n \times k} = \left[\overbrace{\mathbf{Q}_{n \times k}}^{\text{base}} \mid \mathbf{Q}_{n \times n-k} \right] \mathbf{R}_{n \times k}. \quad (3.14)$$

Cada uma das p faces $k \times p$ de um novo arranjo $\mathbf{C}_{k \times p \times p}$ é obtida pelo produto matricial

$$\mathbf{C}_{k \times p \times p} = \mathbf{Q}_{n \times k}^\top \mathbf{H}_{n \times p \times p}. \quad (3.15)$$

A seguir define-se a matriz $\mathbf{L}_{p \times p} = \mathbf{R}_{p \times p}^{-1}$, sendo a matriz $\mathbf{R}_{p \times p}$ a partição da matriz $\mathbf{R}_{n \times k}$ obtida da decomposição QR que considera apenas os primeiros p vetores de tamanho p . Para a seguinte operação, o arranjo $\mathbf{C}_{k \times p \times p^*}$ permutado que resulta em $\mathbf{C}_{p \times p^* \times k}$. Assim,

$$\mathbf{C}_{p \times p^* \times k}^\gamma = \mathbf{L}_{p \times p}^\top \mathbf{C}_{p \times p \times k} \mathbf{L}_{p \times p} \cdot \rho \quad (3.16)$$

em que $\rho = s\sqrt{p}$ é o raio padrão. As curvaturas médias definidas por Bates e Watts são então obtidas, finalmente, por

$$\gamma_{rms}^{ep} = \frac{1}{p(p+2)} \sum_{i=1}^p \left[2 \sum_{j=1}^p \sum_{m=1}^p c_{ijm}^2 + \left(\sum_{j=1}^p c_{ijj} \right)^2 \right], \quad (3.17)$$

$$\gamma_{rms}^{in} = \frac{1}{p(p+2)} \sum_{i=p+1}^k \left[2 \sum_{j=1}^p \sum_{m=1}^p c_{ijm}^2 + \left(\sum_{j=1}^p c_{ijj} \right)^2 \right], \quad (3.18)$$

em que c_{ijm} e c_{ijj} são elementos do arranjo C^γ , k é um número inteiro que pode assumir o valor máximo $p(p+3)/2$ e em que γ_{rms}^{ep} é a curvatura média devido ao efeito de parâmetros e γ_{rms}^{in} é a curvatura intrínseca média.

Os valores de curvatura foram comparadas com o raio do disco de confiança $100(1-\alpha)$, portanto, uma curvatura será considerada pequena se $\gamma_{rms} \cdot \sqrt{F} < 1/2$, em que $F = F_{\alpha,p,n-p}$.

A obtenção da medida de vício de Box também envolve \mathbf{F} e \mathbf{H} , pode ser obtida diretamente pela equação 2.27. O vício relativo assintótico (VR_a) foi definido em relação ao erro padrão da estimativa (ep), calculado por

$$VR_a(\theta_i) = 100 \times \frac{B(\hat{\theta}_i)}{ep(\hat{\theta}_i)}, \quad (3.19)$$

em que $ep(\theta_i)$ é o erro padrão de θ_i

Estudos de simulação foram conduzidos para investigar as propriedades dos estimadores de mínimos quadrados dos parâmetros sob os modelos em estudo. Foram gerados $N = 1000$ experimentos aleatórios, assumindo como verdadeiros os modelos quociente e exponencial, sendo a distribuição dos erros considerada independente, normal e de variância constante. O valor dos parâmetros usados em simulação e da variância foram obtidos pelo ajuste de mínimos quadrados dos modelos aos dados, ou seja, $\hat{\theta}$ e $\hat{\sigma}^2$.

Tomando cada parâmetro separadamente, calcularam-se os primeiros quatro momentos amostrais, obtendo-se a média amostral (m_1), a variância amostral (m_2), o coeficiente de assimetria ($m_3/m_2^{3/2}$) e de curtose (m_4/m_2^2), em que m_i é o i -ésimo momento amostral dado por

$$m_i = \frac{\sum_{j=1}^N (\theta_j - \bar{\theta})^i}{N}, \quad (3.20)$$

em que $\bar{\theta}$ é a média amostral das N estimativas.

O viés relativo por simulação bootstrap (VR_b) foi obtido por

$$VR_b(\theta_i) = 100 \times \frac{\bar{\theta}_i - \hat{\theta}_i}{\text{ep}(\hat{\theta}_i)}, \quad (3.21)$$

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

Aplicou-se o teste de normalidade de Shapiro-Wilk ao conjunto de estimativas dos parâmetros obtidos por simulação 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 o intervalo de confiança percentil que consiste em tomar o $N\alpha/2$ -ésimo e o $N(1 - \alpha/2)$ -ésimo elementos da amostra ordenada de estimativas. Para o esse caso, $N = 1000$, tem-se que obter $\theta_{(25)}^*$ e $\theta_{(975)}^*$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Convergência e qualidade de ajuste

Os valores iniciais dos parâmetros, fornecidos para o processo de ajuste dos modelos não lineares, resultaram na convergência de 31 dos 32 tratamentos que apresentaram padrão de liberação assintótico (ou não sigmoidal), para os ambos modelos, em um número fixado de interações igual a 500. Os tratamentos ARES, ARTF e LVdfCO não apresentaram convergência para nenhum dos modelos, mesmo alterando-se os valores iniciais fornecidos por meio da inspeção de um malha de valores de θ do espaço paramétrico (precedimento brute force). Uma inspeção gráfica dos dados observados sugeriu que os modelos sigmodais se ajustariam melhor aos dados provenientes desses tratamentos (Figura 5).

Para Aharoni et al. (1991) realizaram trabalhos com fósforo e constataram que, uma vez que o conteúdo total de nutrientes a ser liberado é baixo, espera-se uma liberação lenta com a presença bem caracterizada de um ponto de inflexão, indicando um comportamento de liberação sigmoidal. Pelo mesmo motivo, em tratamentos que apresentam um maior conteúdo de K, a liberação foi mais intensa e a configuração experimental, ou tempos em que o potássio foi determinado ao longo do experimento, não foram capazes de detectar a presença do ponto de inflexão. O processo de ajuste do modelo exponencial não convergiu para os tratamentos LVAES e LVAL2, isso devido ao fato de esse modelo perder capacidade de ajuste à medida que o valor do parâmetro V tende a zero.

Tomando-se apenas os tratamentos em que foram obtidos ajustes por ambos os modelos (30 tratamentos), observou-se, tanto para raiz do quadrado médio do resíduo (RQMR) quanto para coeficiente de determinação (R^2) e o F_{fa} calculado do teste da falta de ajuste, que os modelos foram equivalentes (Tabela 2), pois, em

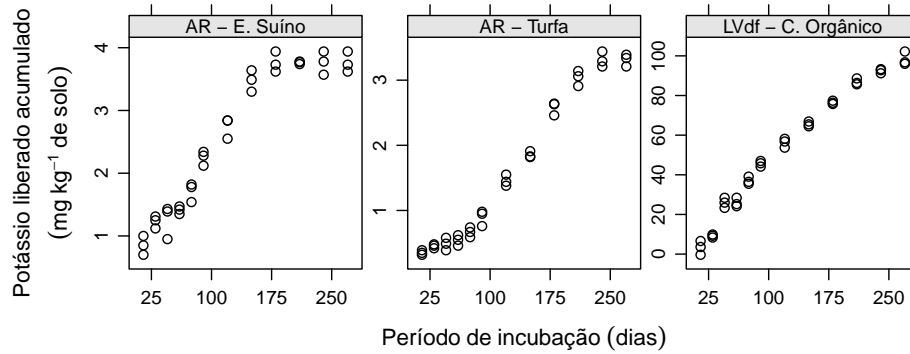


FIGURA 5 Tratamentos que não apresentaram convergência para nenhum dos modelos estudados.

metade dos casos (15 tratamentos), o modelo quociente apresentou melhor ajuste quando comparado (menor RQMR, maior R^2 , menor F_{fa}) ao modelo exponencial. A concordância entre os três critérios é esperada, devido ao fato de serem funções lineares uns dos outros. Para todos os ajustes obtidos, o R^2 observado foi sempre maior que 89%, tendo para 44 das 62 convergências o R^2 sido superior a 99%, indicando ótima qualidade no ajuste de ambos os modelos.

O teste da falta de ajuste rejeitou a hipótese de adequação de ambos os modelos apenas para o tratamento LVACO, e do modelo exponencial apenas para o tratamento LVdfEB. Para o tratamento LVACO, explica-se pelo fato de este apresentar um comportamento de liberação sigmoidal com ponto de inflexão próximo à origem. Nas Figuras 6, 7 e 8 estão apresentados os gráficos dos valores preditos de K para os modelos quociente (\hat{K}_{QUO}) e exponencial (\hat{K}_{EXP}), em função do período de incubação dos resíduos na areia, LVA e LVdf, respectivamente. Observou-se que os modelos apresentaram valores preditos bem próximos, com sobreposição, inclusive, do intervalo de confiança para o valor predito ($IC_{0,95}$). De maneira

geral, o K liberado acumulado médio (pontos) em cada tempo esteve contido no intervalo de confiança de 95% para o valor predito. Por outro lado, nas situações em que o teste da falta de ajuste rejeitou a adequação dos modelos, o K liberado acumulado médio ficou fora do intervalo de confiança em alguns pontos, sendo, portanto, essa uma evidência gráfica da falta de ajuste.

Observou-se pequena tendência de o modelo exponencial se ajustar melhor aos resíduos em que foi aplicada maior quantidade de K (K aplicado $> 150 \text{ mg kg}^{-1}$) e que tinham maior porção de K solúvel em água ($K_{sa}/K_{\text{total}} > 70\%$) (6 em 9 das combinações dos solos com EC, EE e EG), enquanto o modelo quociente mostrou pequena tendência a se ajustar melhor aos tratamentos com baixo conteúdo de K aplicado e baixo teor de K solúvel (12 em 21 dos tratamentos restantes) (Tabela 2). Tal resultado pode estar ligado ao fato de o modelo exponencial alcançar a assíntota mais rapidamente (Figura 4), de forma que se ajuste melhor a tratamentos com maior conteúdo e porção solúvel de K, visto que a sua liberação inicial é mais intensa nessas condições.

Em termos de desvio padrão ($\sigma = \text{RQMR}$) do erro aleatório, observaram-se menores valores para tratamentos com menor conteúdo de K aplicado (Tabela 2). Os solos incubados sem adição de resíduos orgânicos (LVACtle e LVdfCtle) apresentaram menor desvio padrão que qualquer outro resíduo incubado nestes solos. Por sua vez, os maiores desvios padrões foram observados para os resíduos EC, EE e EG, considerando-se suas combinações com LVA e LVdf. Tais resultados indicam que a liberação de K é mais heterogênea à medida que é aplicado ao solo K orgânico, provavelmente devido à complexidade das interações solo-resíduo que influenciam a taxa de liberação ao longo do tempo.

TABELA 2 Estimativa do raiz do quadrado médio do resíduo (RQMR), coeficiente de determinação (R^2), F calculado do teste da falta de ajuste (F_{fa}) para cada tratamento.

Trat.	Exponencial			Quociente		
	RQMR	R^2	F_{fa}	RQMR	R^2	F_{fa}
ARCL	12,497	0,892	0,046 ^{ns}	12,448	0,941	0,025 ^{ns}
ARCO	2,577	0,993	0,287 ^{ns}	2,860	0,978	0,970 ^{ns}
AREB	7,175	0,993	0,006 ^{ns}	7,170	0,997	0,002 ^{ns}
AREC	7,495	0,992	0,012 ^{ns}	7,506	0,986	0,020 ^{ns}
AREE	2,976	0,998	0,056 ^{ns}	3,238	0,980	0,557 ^{ns}
AREG	5,411	0,998	0,006 ^{ns}	5,479	0,971	0,074 ^{ns}
ARL1	0,589	0,897	0,859 ^{ns}	0,583	0,905	0,788 ^{ns}
ARL2	1,257	0,990	0,139 ^{ns}	1,230	0,998	0,020 ^{ns}
ARSO	1,829	0,992	0,181 ^{ns}	1,783	0,998	0,042 ^{ns}
LVACL	6,195	0,995	0,049 ^{ns}	6,173	0,997	0,029 ^{ns}
LVACO	3,501	0,988	2,556*	3,572	0,987	2,771*
LVACtle	0,349	0,997	1,057 ^{ns}	0,356	0,997	1,224 ^{ns}
LVAEB	3,737	0,997	0,055 ^{ns}	3,728	0,998	0,042 ^{ns}
LVAEC	8,871	0,995	0,037 ^{ns}	8,826	0,999	0,009 ^{ns}
LVAEE	6,960	0,995	0,057 ^{ns}	6,972	0,995	0,066 ^{ns}
LVAEG	7,113	0,996	0,031 ^{ns}	7,107	0,996	0,027 ^{ns}
LVAES	—	—	—	1,136	0,993	0,068 ^{ns}
LVAL1	0,547	0,999	0,159 ^{ns}	0,549	0,998	0,173 ^{ns}
LVAL2	—	—	—	0,903	0,999	0,113 ^{ns}
LVASO	1,951	0,998	0,088 ^{ns}	1,958	0,997	0,107 ^{ns}
LVATF	0,758	0,993	0,341 ^{ns}	0,823	0,982	0,884 ^{ns}
LVdfCL	6,326	0,993	0,122 ^{ns}	6,393	0,990	0,182 ^{ns}
LVdfCtle	1,101	0,996	0,395 ^{ns}	1,052	0,999	0,128 ^{ns}
LVdfEB	3,960	0,950	2,504*	3,521	0,972	1,421 ^{ns}
LVdfEC	11,168	0,994	0,120 ^{ns}	11,186	0,993	0,129 ^{ns}
LVdfEE	7,830	0,994	0,367 ^{ns}	7,772	0,995	0,322 ^{ns}
LVdfEG	6,119	0,994	0,209 ^{ns}	6,143	0,993	0,232 ^{ns}
LVdfES	1,947	0,996	0,166 ^{ns}	1,954	0,995	0,186 ^{ns}
LVdfL1	2,392	0,997	0,065 ^{ns}	2,387	0,998	0,054 ^{ns}
LVdfL2	1,950	0,999	0,106 ^{ns}	1,938	0,999	0,072 ^{ns}
LVdfSO	4,930	0,967	1,612 ^{ns}	4,613	0,978	1,080 ^{ns}
LVdfTF	1,930	0,978	2,030 ^{ns}	1,966	0,976	2,207 ^{ns}

* e ** indicam significativo, a 5% e a 1%, pelo teste F e ^{ns} indica não significativo, $F_{(0,05;9;24)} = 2,3002$.

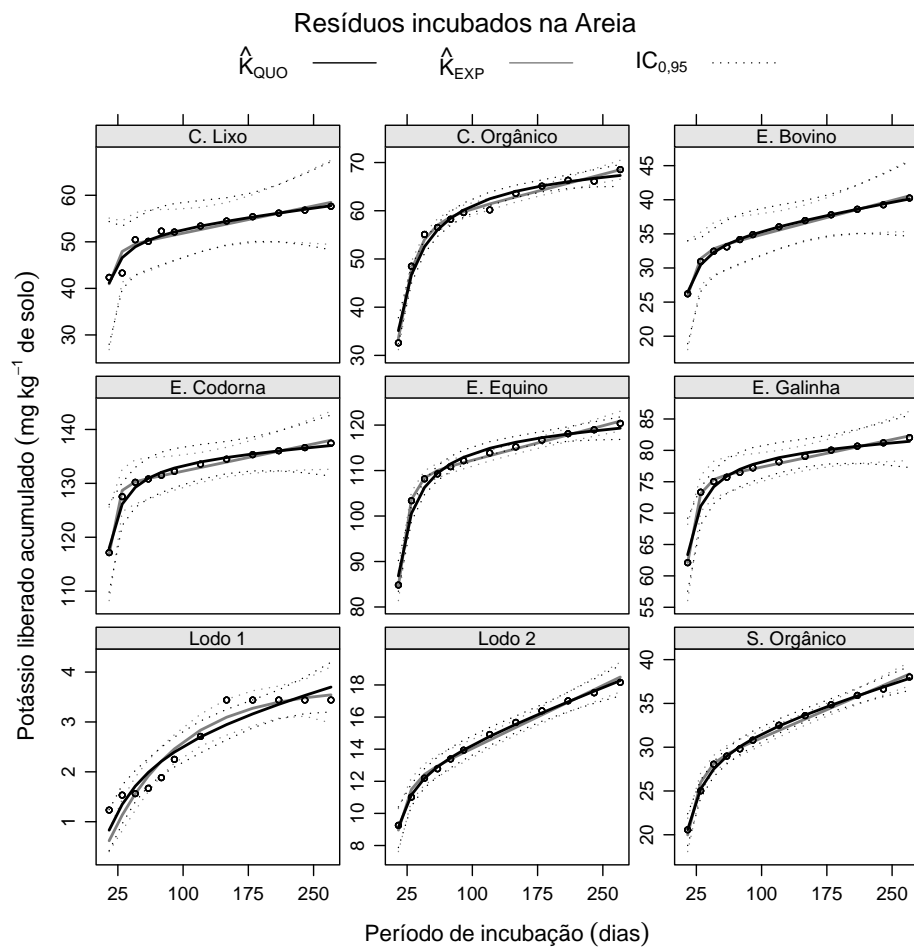


FIGURA 6 Valores preditos de potássio liberado acumulado pelo modelos quociente e exponencial, em função do período de incubação para os resíduos incubados na areia.

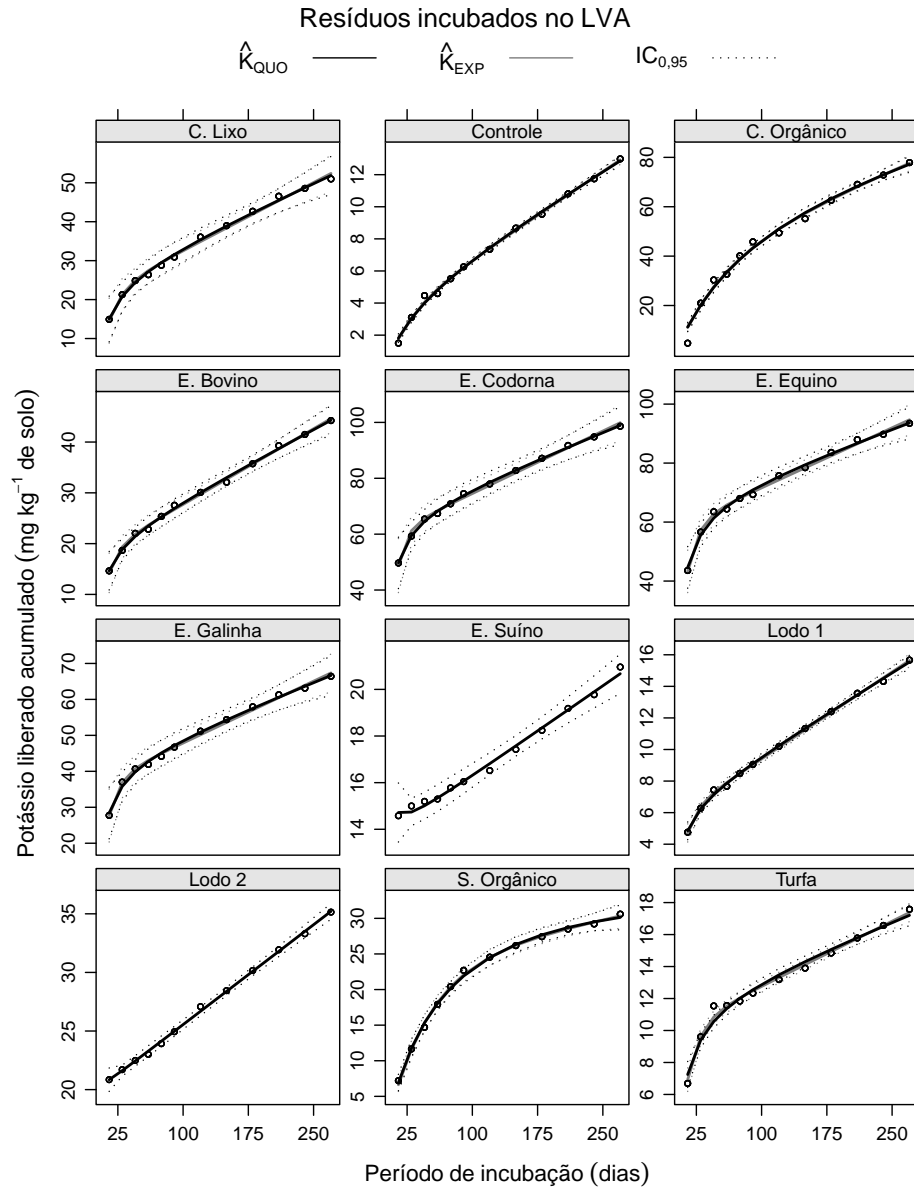


FIGURA 7 Valores preditos de potássio liberado acumulado pelo modelos quociente e exponencial, em função do período de incubação para os resíduos incubados na LVA.

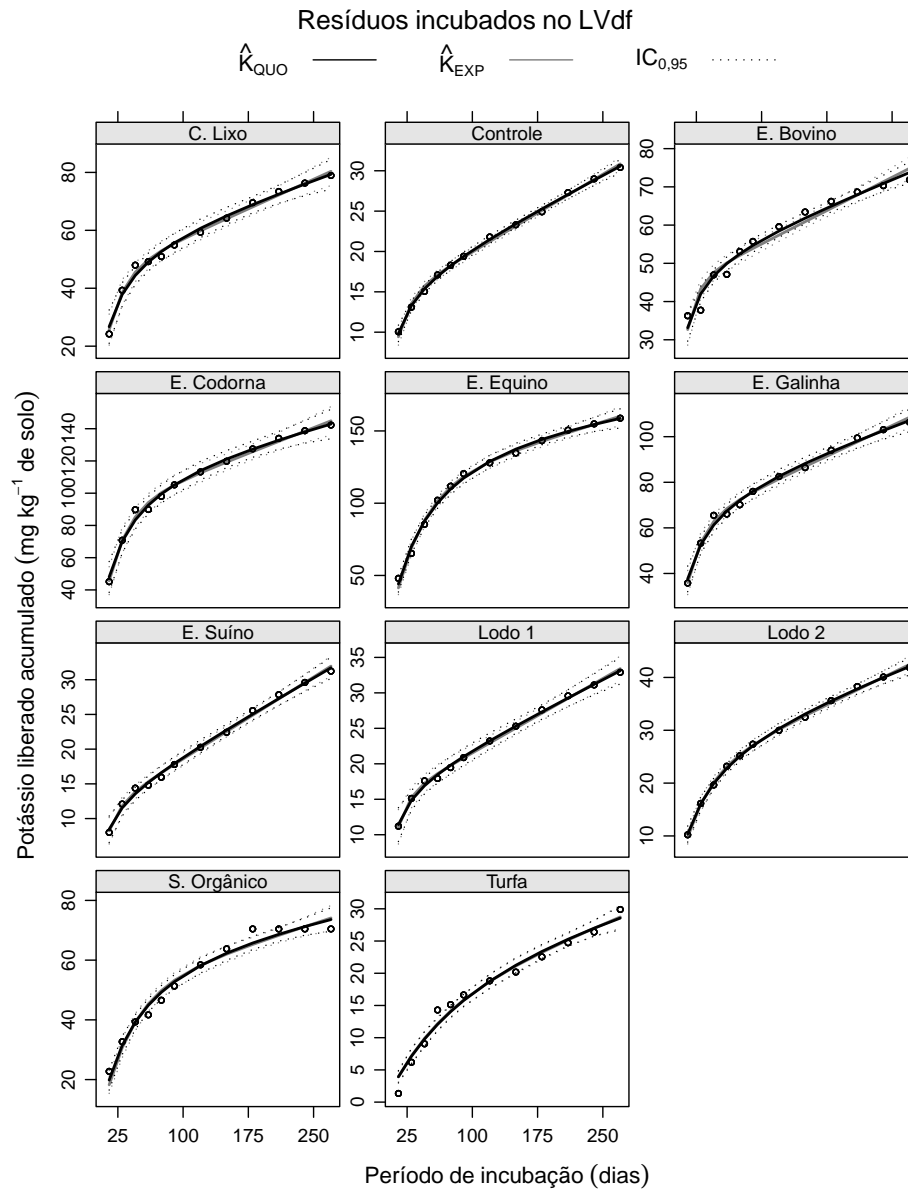


FIGURA 8 Valores preditos de potássio liberado acumulado pelo modelos quociente e exponencial, em função do período de incubação para os resíduos incubados na LVdf.

4.2 Resultados inferenciais sobre os parâmetros

Observou-se, para o modelo quociente, uma tendência de apresentar estimativas de maior valor e com intervalo de confiança mais amplo, para o K prontamente liberável (A), se comparado ao modelo exponencial (Figura 9). Entretanto, os intervalos de confiança para a estimativa de A se sobrepuseram para a maioria dos tratamentos, o que indica não haver diferença significativa para valor estimado entre os modelos.

A diferença pontual observada na estimação de A pode estar relacionada ao fato de que o modelo exponencial alcança a assíntota mais rapidamente quando em ambos os modelos os valores paramétricos são iguais. Assim, ao serem ajustados a um mesmo conjunto de dados, o modelo quociente deve estimar um valor maior para A , para apresentar o mesmo valor de K predito com o modelo exponencial. O intervalo de confiança mais amplo, além de estar relacionado às características da superfície esperada, é função da configuração experimental que favoreceu a precisão na estimação de A no modelo exponencial, pois, por alcançar a assíntota mais rapidamente, envolveu um maior número de pontos experimentais, quando comparado com a estimação de A no modelo quociente.

Santos & Santos (2008) afirmam que a precisão da estimativa de um parâmetro em modelo não linear depende do número de pontos experimentais contidos na região de interpretação do parâmetro. Em outras palavras, um maior número de pontos experimentais na região final tende a tornar mais precisa a estimação de A . Murphy et al. (2002) argumentam que a distribuição dos pontos experimentais ao longo da região explorada é crucial para a precisão das estimativas e conclui que, para o modelo Michaelis-Menten, numa situação de planejamento experimental, 60% dos pontos devem estar abaixo do que se espera ser o tempo de meia vida.

Os tratamentos que apresentaram maior conteúdo de K prontamente liberável

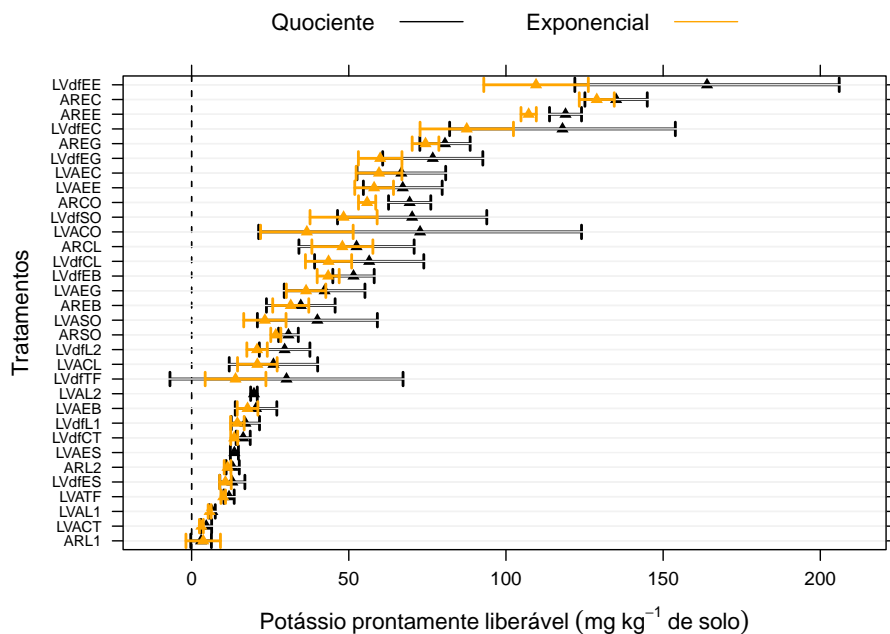


FIGURA 9 Sobreposição das estimativas para o K prontamente liberável (A), com intervalos de confiança obtidos assintoticamente, para os modelos ao longo dos tratamentos.

(A) foram aqueles compostos por esterco (EC, EE e EG) que forneceram mais K (K aplicado $> 150 \text{ mg kg}^{-1}$) e do qual boa porção era solúvel em água ($K_{sa}/K_{total} > 70\%$) (Figura 9). Os menores conteúdos de K prontamente liberável foram obtidos para resíduos com baixa quantidade de K aplicado (Ctle, L1, TF e ES $\leq 6 \text{ mg kg}^{-1}$). Tratamentos compostos por resíduos com características intermediárias (L2, CL, EB, SO e CO) tiveram, nesse aspecto, comportamento intermediário.

A estimação do parâmetro A pelo modelo quociente, via simulação bootstrap, superestimou o valor obtido assintoticamente e o intervalo de confiança foi deslocado na mesma quantidade (Figura 10). Para o modelo exponencial, entretanto, a divergência entre a estimação assintótica e por simulação foi menor que no mo-

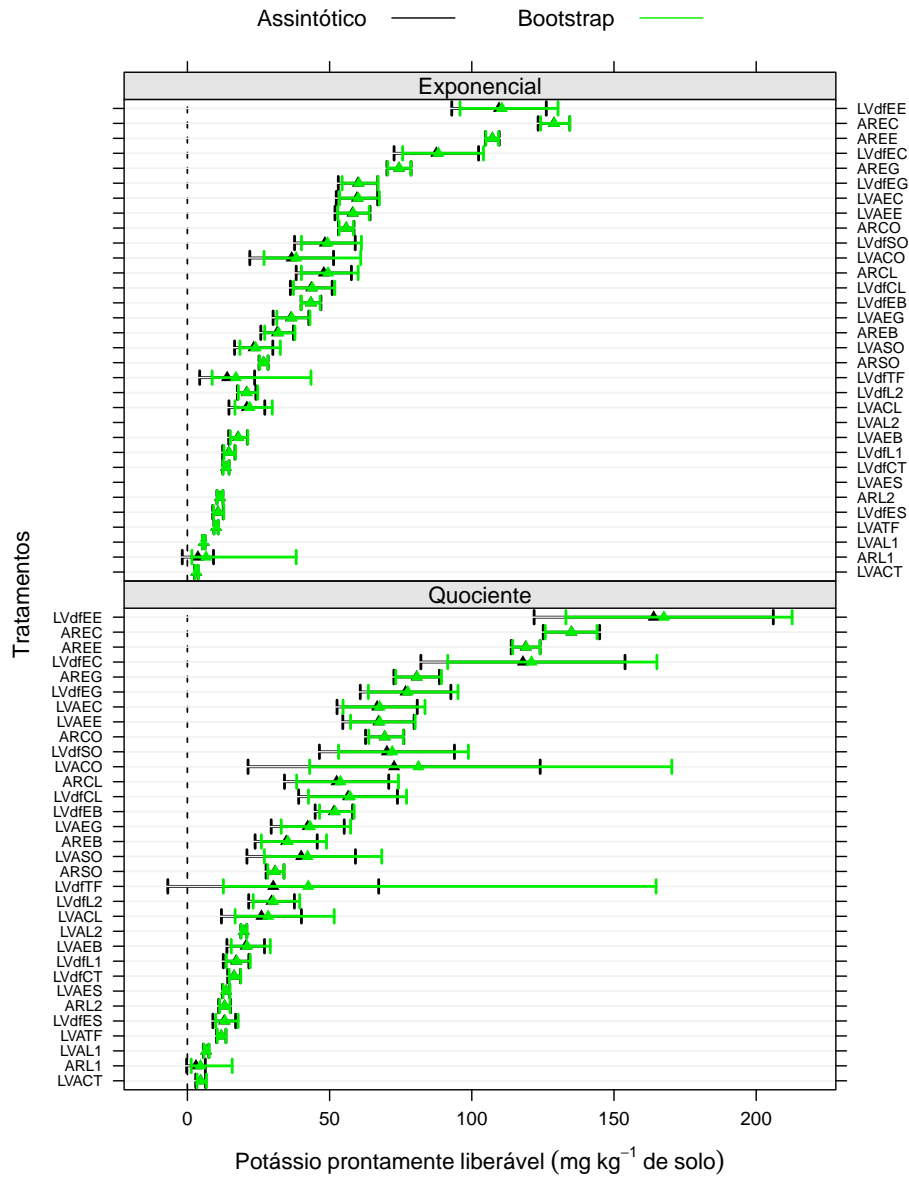


FIGURA 10 Sobreposição das estimativas assintóticas e bootstrap para o K prontamente liberável (A), com intervalos de confiança, para os modelos ao longo dos tratamentos.

delo quociente. Gills & Ratkowsky (1978) apontam que a concordância entre a estimação assintótica e bootstrap podem ser consideradas como uma medida de linearidade do parâmetro com relação ao modelo, uma vez que esse é o resultado esperado quando se trabalha com modelos lineares. Por esse resultado, o estimador de A no modelo exponencial está mais próximo de ter as características de um estimador de parâmetro quando modelo é linear.

Para o modelo exponencial, houve uma tendência de o tempo de meia vida (V) apresentar valor inferior quando comparado ao modelo quociente (Figura 11). Os intervalos de confiança para a estimativa de V , assim como para A , foram mais amplos no modelo quociente. Entretanto, essas diferenças são apenas em valor pontual, uma vez que observou-se a sobreposição dos intervalos de confiança, o que indica que os valores estimados não são significativamente diferentes. A diferença entre modelos quanto à estimação do valor pontual de V segue a mesma lógica discutida para A , de que o modelo exponencial alcança a assíntota mais rapidamente e que, para uma mesma predição, o valor de V estimado é sempre menor. Por outro lado, a diferença em precisão de V parece depender mais das características da superfície esperada que propriamente da configuração experimental. Haja vista que, no modelo quociente, V assume maior valor, era de se esperar que, por haver mais pontos experimentais nessa vizinhança, sua estimativa tivesse maior precisão.

Os resíduos incubados na areia apresentaram menor tempo de meia vida, seguidos pelo resíduos incubados no LVA e LVdf. Tal resultado pode estar relacionado ao teor de argila, à capacidade de troca catiônica (CTC), à microporosidade e ao conteúdo de K desses solos, em que para todas as características, a areia apresenta menores valores que o LVA e o LVdf. Maiores teores de argila e CTC tendem a reter mais K pelo solo, enquanto a microporosidade diminui a velocidade

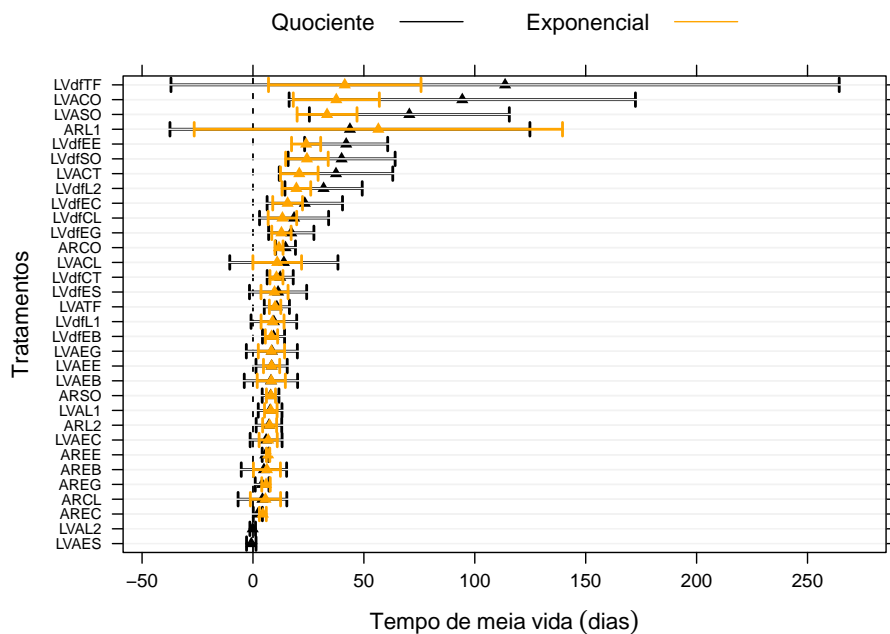


FIGURA 11 Sobreposição das estimativas para o tempo de meia vida (V), com intervalos de confiança obtidos assintoticamente, para os modelos ao longo dos tratamentos.

de passagem de água que retira os íons livres (lixiviação).

Para LVAES e LVAL2, a estimativa pontual de V foi negativa e obtida somente para o modelo quociente. Apesar de a estimativa ter sido negativa, os intervalos de confiança contiveram o valor zero. Tal fato evidencia a perda de capacidade do modelo exponencial de se ajustar a situações em que há liberação instantânea do K prontamente liberável ($V \rightarrow 0$).

O tempo de meia vida estimado assintoticamente foi sempre menor que a estimativa bootstrap, portanto, indicando um vício negativo, com translação do intervalo de confiança quase que na mesma quantidade (Figura 12). Novamente, maior aproximação entre as estimativas assintóticas e bootstrap foram obtidas para o mo-

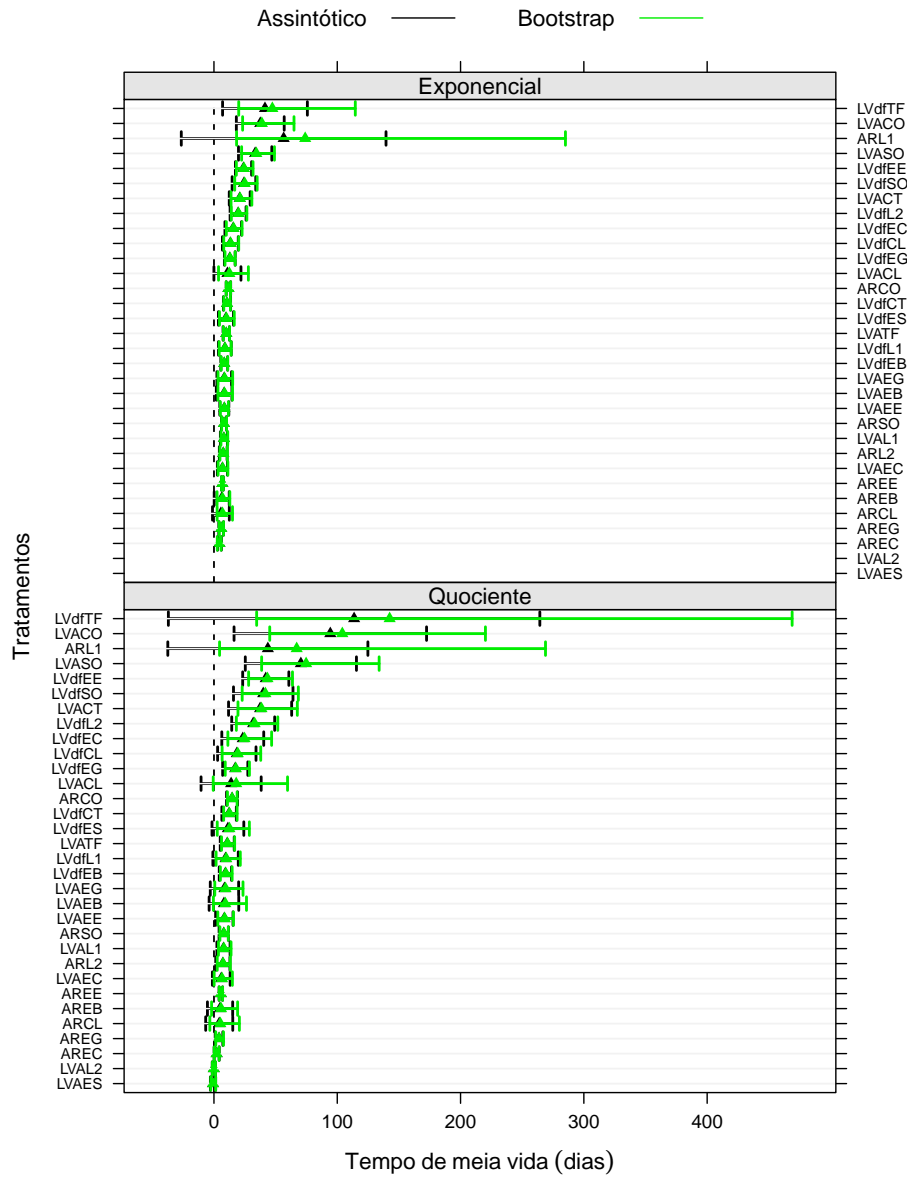


FIGURA 12 Sobreposição das estimativas assintóticas e bootstrap para o tempo de meia vida (V), com intervalos de confiança, para os modelos ao longo dos tratamentos.

delo exponencial, que pode ser entendida como uma medida de “linearidade”. Os intervalos de confiança bootstrap para V contiveram o valor zero apenas pelo modelo quociente.

Para o parâmetro taxa de lenta liberação (D), o modelo exponencial, em geral, apresentou estimativas de maior valor e com intervalos de confiança de menor amplitude (Figura 13). Observou-se tendência para valor de D que aumentou no sentido areia < LVA < LVdf, ou seja, em média, menores valores de D foram observados para resíduos incubados na areia e os maiores no LVdf. Foram estimados valores negativos para D para a situação exponencial-ARL1 e quociente-LVASO. Tais resultados podem ser entendidos como uma subestimação de um

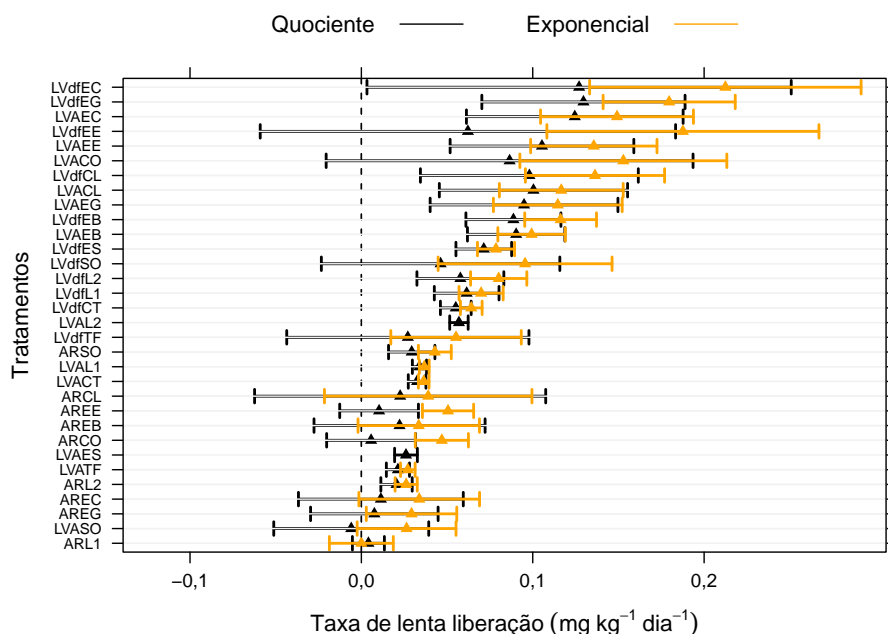


FIGURA 13 Sobreposição das estimativas para a taxa de lenta liberação (D), com intervalos de confiança, obtidos assintoticamente, para os modelos ao longo dos tratamentos.

valor paramétrico zero. O intervalo de confiança para D conteve o valor zero para cinco tratamentos em ambos os modelos (ARL1, LVASO, AREC, AREB e ARCL), tendo o modelo quociente o feito isso para mais sete tratamentos (AREG, ARCO, AREE, LVdfTF, LVdfSO, LVACO e LVdfEE). Esses resultados parecem indicar, com maior evidência para o modelo quociente, que o padrão de liberação de resíduos incubados na areia não apresenta a porção de K de lenta liberação, o que é esperado devido à sua reduzida CTC e microporosidade.

As estimativas bootstrap de D foram sempre menores que as assintóticas, com proporcional translação do intervalo de confiança (Figura 14). O intervalo de confiança bootstrap conteve o valor zero para as situações exponencial-LVTF e quociente-LVEC e para todas as outras situações apontadas pelo intervalo de confiança assintótico. Diferente do que aconteceu com os outros parâmetros, os resultados bootstrap para D foram muito próximos dos assintóticos, para os ambos modelos. Provavelmente, isso deve-se ao fato de o parâmetro D aparecer linearmente em ambos modelos. De forma geral, os intervalos bootstrap foram simétricos e com o mesmo tamanho dos assintóticos, apenas deslocados na quantidade viesada. Box (1971) afirma que, para modelos lineares, o arranjo Hessiano (H) é zero, ou da mesma forma, que as derivadas de segunda ordem da resposta em relação aos parâmetros é zero, mas que o aparecimento de apenas um parâmetro na forma não linear (pelo menos a existência de uma derivada segunda não nula) implica que todas as estimativas serão viesadas.

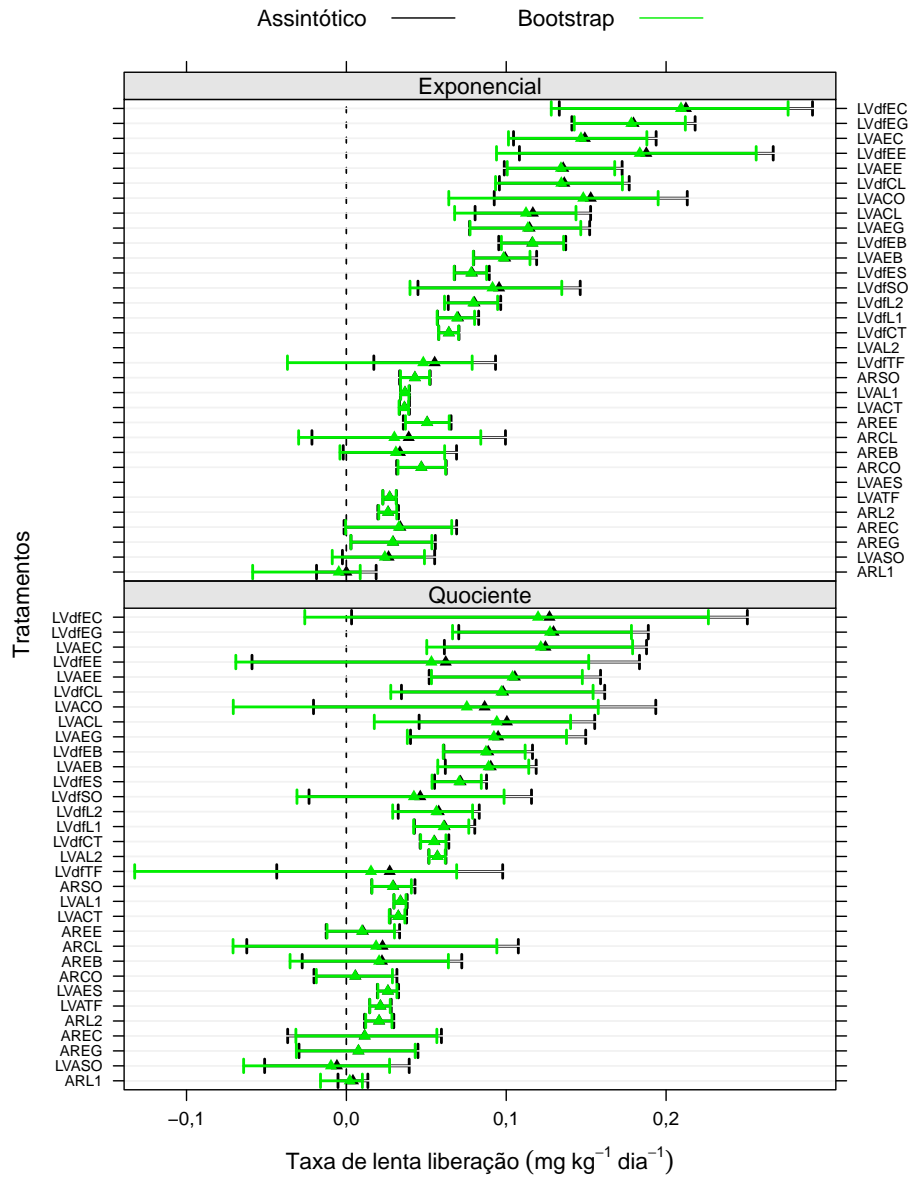


FIGURA 14 Sobreposição das estimativas assintóticas e bootstrap para a taxa de difícil liberação (D), com intervalos de confiança, para os modelos ao longo dos tratamentos.

4.3 Avaliação da não linearidade

As estimativas bootstrap dos parâmetros obtidas apresentaram menores desvios de normalidade para o modelo exponencial que para o modelo quociente. Para o parâmetro A , obtiveram-se 3 e 9 tratamentos que não rejeitaram a hipótese de normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk para os modelos quociente e exponencial, enquanto para V obtiveram-se 2 e 6 e para D , 7 e 13, respectivamente (Figura 15). Tais resultados indicam que a distribuição amostral das estimativas parâmetros (ou dos estimadores de mínimos quadrados ordinários) para o modelo exponencial converge em distribuição para o modelo Normal mais rapidamente, uma vez que, para o mesmo tamanho de amostra ($N = 1000$), rejeitou-se menos a hipótese de normalidade para esse modelo. A convergência em distribuição dos estimadores de mínimos quadrados para o modelo Normal, em pequenas amostras, é um indicativo de linearidade do modelo (Ratkowsky, 1983).

As estimativas bootstrap para parâmetro D apresentaram menor rejeição da hipótese de normalidade, se comparadas com A e V . Tal resultado explica-se pelo fato de D aparecer linearmente no modelo, o que acarreta um comportamento mais próximo daquele observado para modelos lineares. Apenas 2 e 6 tratamentos apresentaram normalidade para os três parâmetros sob o modelo quociente (AREC, AREE) e exponencial (ARCO, AREE, ARSO, AREG, LVAEE e LVdfClte), respectivamente. De forma geral, tais resultados parecem não apresentar ligação com valor paramétrico ($\hat{\theta}$).

Os testes para desvios de assimetria e de curtose, aplicados às estimativas bootstrap, apontaram que a falta de normalidade esteve mais associada a desvio de assimetria que a desvio de curtose. Para o parâmetro A , em 12 das 62 situações observou-se somente desvio de assimetria, contra nenhum desvio de curtose, tendo, em 32, ambos sido encontrados (Figura 15). Para V , esses valores foram

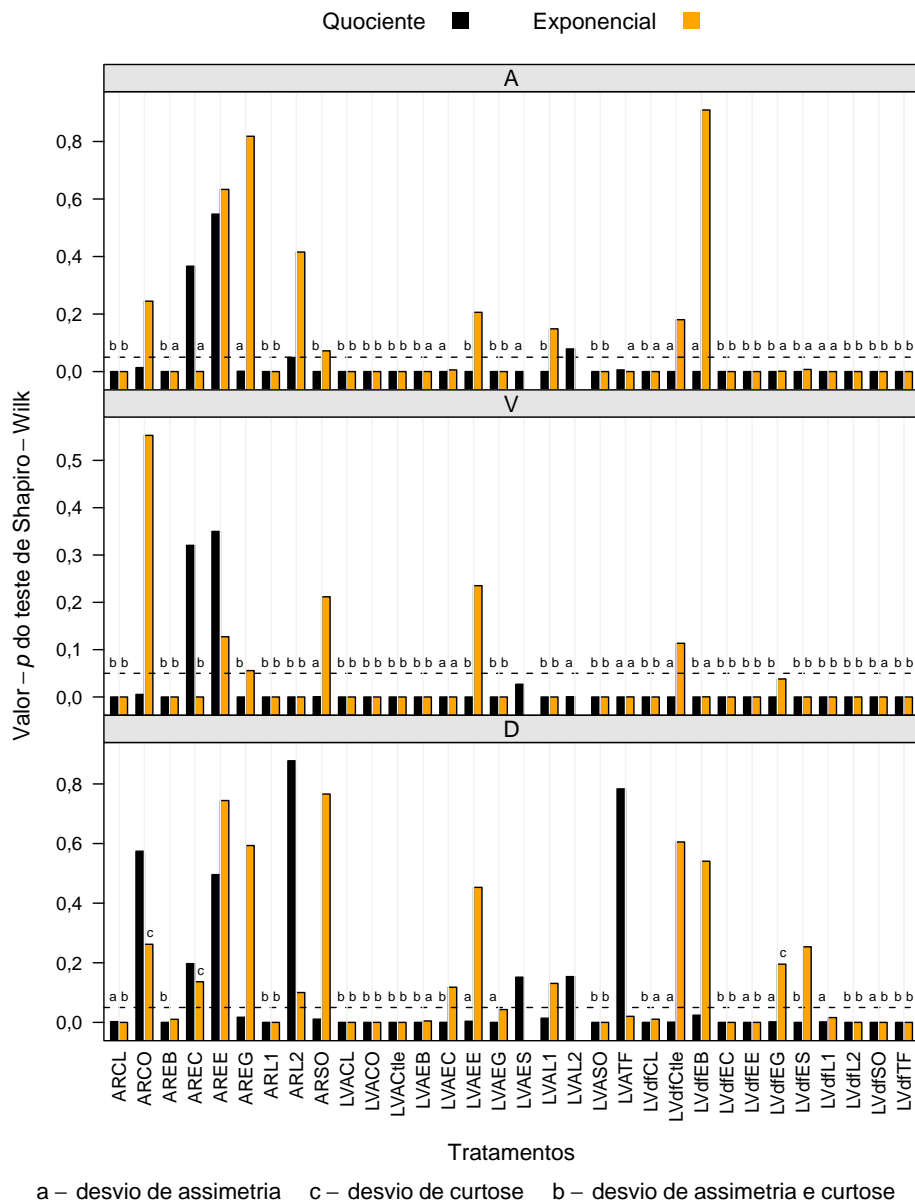


FIGURA 15 Valor-p do teste de Shapiro-Wilk aplicado as estimativas bootstrap dos parâmetros para cada modelo ao longo dos tratamentos. Letras sobre as barras indicam desvios significativos de assimetria e/ou curtose. Na linha tracejada valor-p = 0,05

6, 0 e 42, enquanto para D foram 10, 3, e 24, respectivamente. Tais resultados também apontaram maior “linearidade” para o parâmetro D que para os demais.

No geral, para os casos em que não observou-se normalidade, o parâmetro A e V apresentaram assimetria à direita e D à esquerda, tendo, para todos eles, a distribuição amostral sido leptocúrtica. Na Figura 16 observa-se a matriz de dispersão conjunta das estimativas bootstrap para 4 das 62 combinações. Tais combinações de modelo-tratamento servem para representar os padrões de assimetria e curtose observados. Na Figura 16 (A), as estimativas bootstrap dos três parâmetros apresentaram normalidade, enquanto que em (B), (C) e (D) nenhum parâmetro apresentou normalidade para as estimativas.

As correlações, tanto amostrais quanto assintóticas, para ambos os modelos, de D com os demais parâmetros foi negativa, mas positiva entre A e V , tendo todas elas sido mais intensas para o modelo quociente. Tais resultados indicam que o aumento do K prontamente liberável está associado ao aumento do tempo de meia vida e que o aumento na taxa de difícil liberação está associado à diminuição do conteúdo de K prontamente liberável e à redução do tempo de meia vida.

O vício, tanto assintótico (vício de Box) quanto bootstrap, nas estimativas para qualquer parâmetro, em média, foi maior para modelo quociente (Figura 17). Para os parâmetros A , V e D , o vício assintótico foi maior que 1,96% (vício significativo), respectivamente, em 31, 32 e 30 dos 32 tratamentos em que se obteve ajuste para o modelo quociente, enquanto para o modelo exponencial obtiveram-se 29, 26 e 29, num total de 30 tratamentos.

O vício bootstrap, de maneira geral, foi superior ao vício de assintótico (Figura 17). Box (1971) afirma que isso é esperado, haja vista que o vício 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

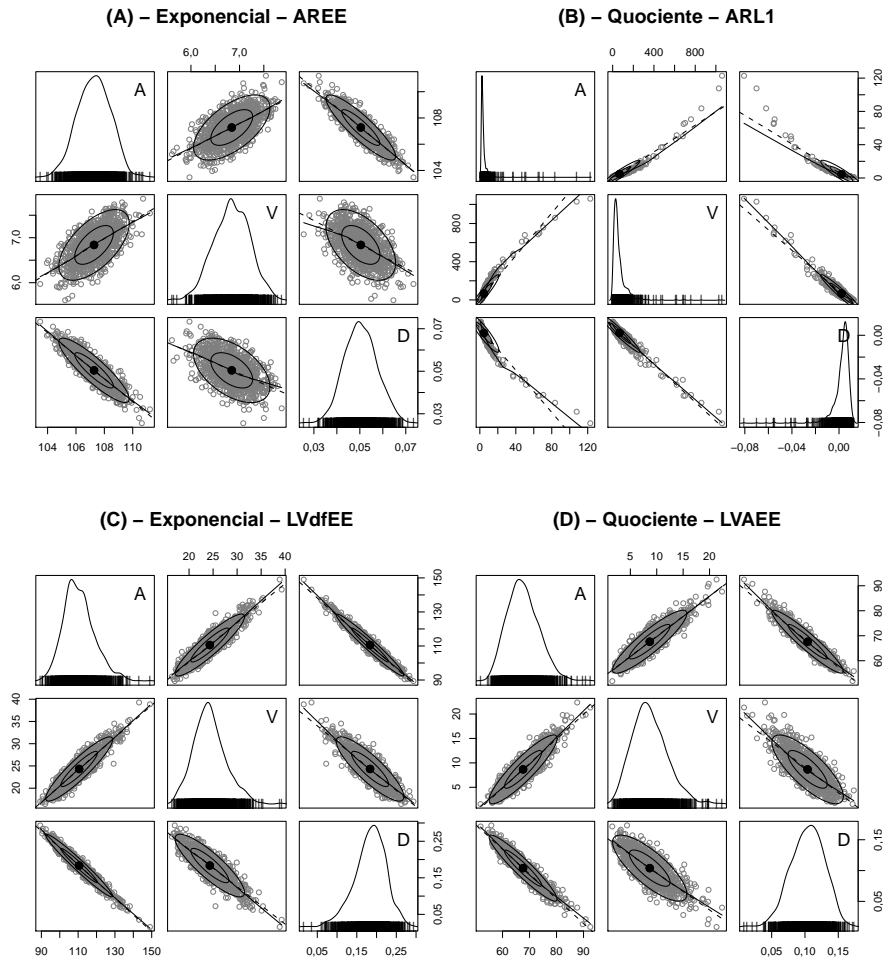


FIGURA 16 Matriz de diagramas de dispersão conjunta de estimativas bootstrap dos parâmetros para alguns tratamentos, com os histogramas de frequência na diagonal. Em (A) não se rejeitou a hipótese de normalidade marginal das estimativas dos parâmetros; em (B) foi rejeitada; (C) e (D) são casos intermediários.

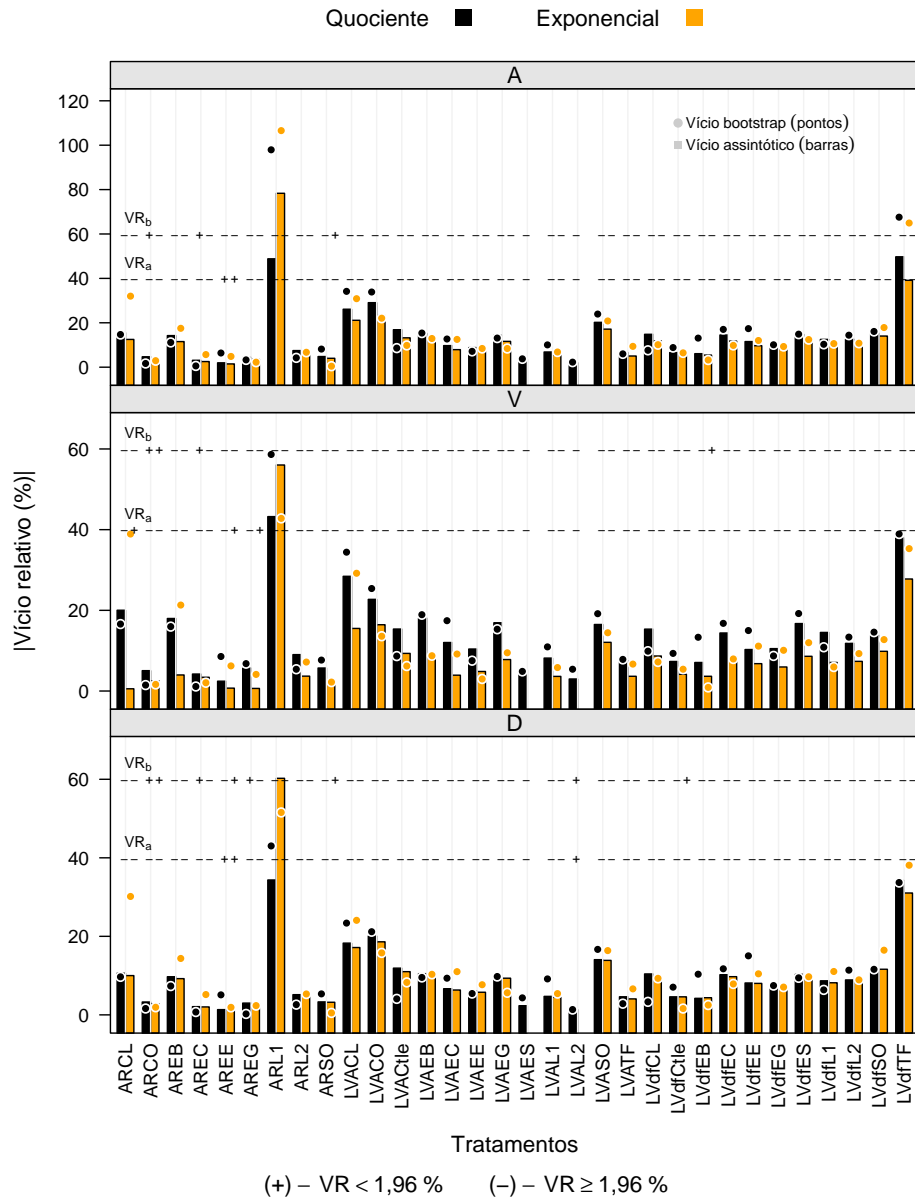


FIGURA 17 Vício absoluto relativo assintótico (VR_a , barras) e bootstrap (VR_b , pontos) para os parâmetros em cada modelo, ao longo dos tratamentos. Os sinais indicam a significância do vício.

a fornecer estimativas de vício mais próximas daquelas obtidas por simulação. O autor ainda considera que, mesmo o vício assintótico não sendo tão exato, pelo menos é melhor conhecê-lo que afirmar a não existência de viés.

Para curvatura intrínseca, nenhuma das combinações modelo-tratamento excedeu a cota 0,5 (Figura 18). Isso ignifica que a pressuposição de planicidade é satisfeita. Ao comparar os modelos, observa-se que a curvatura intrínseca para o modelo quociente apresentou menores valores (27 em 30) que para o modelo exponencial. 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.

Por outro lado, a curvatura devido ao efeito de parâmetros apresentou 16 e 6 valores que excederam a cota 0,5, para os modelos quociente e exponencial, respectivamente. De forma geral, os valores obtidos por tratamento para o modelo quociente foram maiores que os obtidos com o exponencial (Figura 18). 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).

A curvatura intrínseca mostrou estar associada ao valor paramétrico, de forma que foi maior à medida que os valores desses parâmetros foram menores (Figura 19). Essa associação, porém, foi menos evidente para o parâmetro D , provavelmente porque este aparece de forma linear em ambos os modelos. Isso significa que a superfície esperada é mais curvada na região de baixos valores dos parâmetros e ganha planicidade à medida que os valores crescem, sendo essa curvatura pouco dependente dos valores de D . A significância da curvatura, entretanto, é dependente do valor de $\hat{\sigma}^2$.

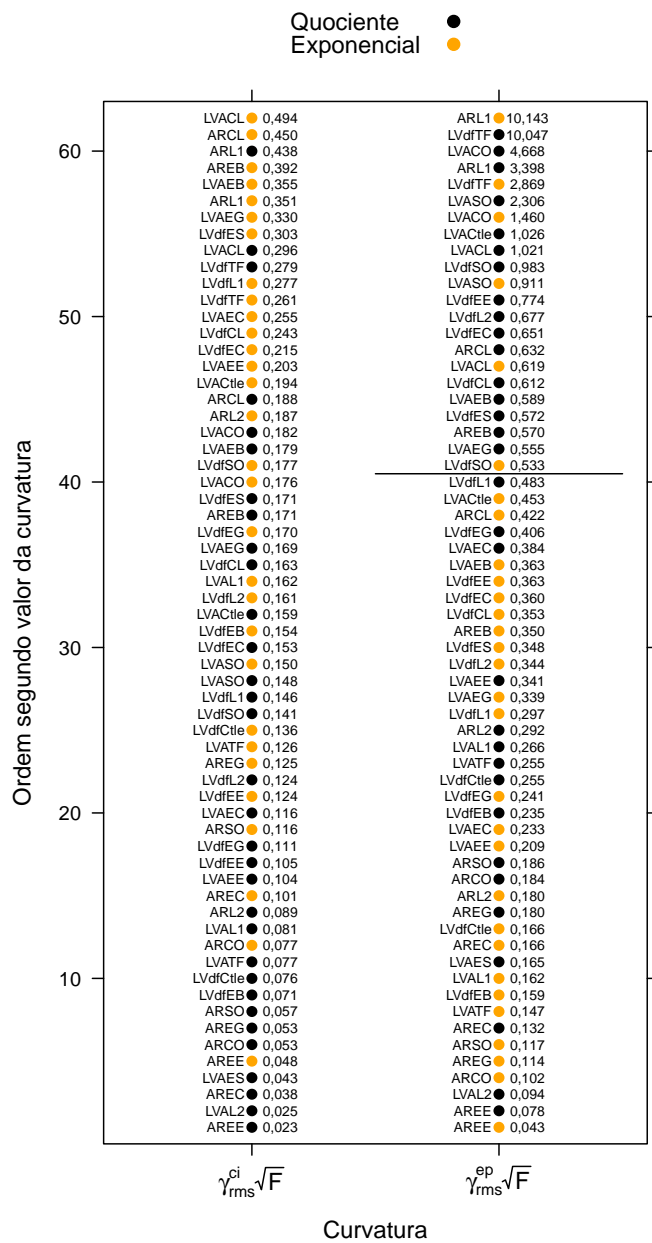


FIGURA 18 Tratamentos ordenados pelos valores da curvatura devido ao efeito de parâmetros ($\gamma_{rms}^{ep}\sqrt{F}$) e da curvatura intrínseca ($\gamma_{rms}^{ci}\sqrt{F}$), classificados por modelo.

Ao contrário do que ocorre com a curvatura intrínseca, altos valores de curvatura devido ao efeito de parâmetros estão associados a altos valores do parâmetro V (Figura 19). Isso significa que, à medida que V aumenta o afastamento da suposição de coordenadas paralelas e uniformes é mais intenso, ou, em outras palavras, isso quer dizer que uma progressão aritmética de valores de V não produzirá uma linha em progressão aritmética na superfície esperada no local da solução.

Considerando essas informações, pode-se dizer que reparametrizações que considerem função do parâmetro V são capazes de minimizar a curvatura devido ao efeito de parâmetros. Entretanto, Bates & Watts (1980) constataram que modificações na função esperança são dependentes do conjunto de dados e que, portanto, uma reparametrização particular é necessária para cada caso, o que torna o processo de busca por transformações inviável quando se têm casos muito distintos.

Observou-se que as situações que apresentaram curvatura devido ao efeito de parâmetros (EP) significativa ($> 0,5$) não apresentaram normalidade para a distribuição amostral de nenhum dos parâmetros e que as situações com distribuição amostral normal das estimativas (quociente com AREC e AREE e exponencial com ARCO, AREE, AREG, ARSO, LVAEE e LVdfClte) obtiveram baixos valores para curvatura EP ($< 0,21$). Tais resultados indicam que a não linearidade da superfície esperada está associada à distribuição amostral normal dos estimadores de mínimos quadrados. Esses resultados reforçam que os estimadores de mínimos quadrados em modelos não lineares têm comportamento amostral de lineares, à medida que a superfície esperada se torna plana e uniforme.

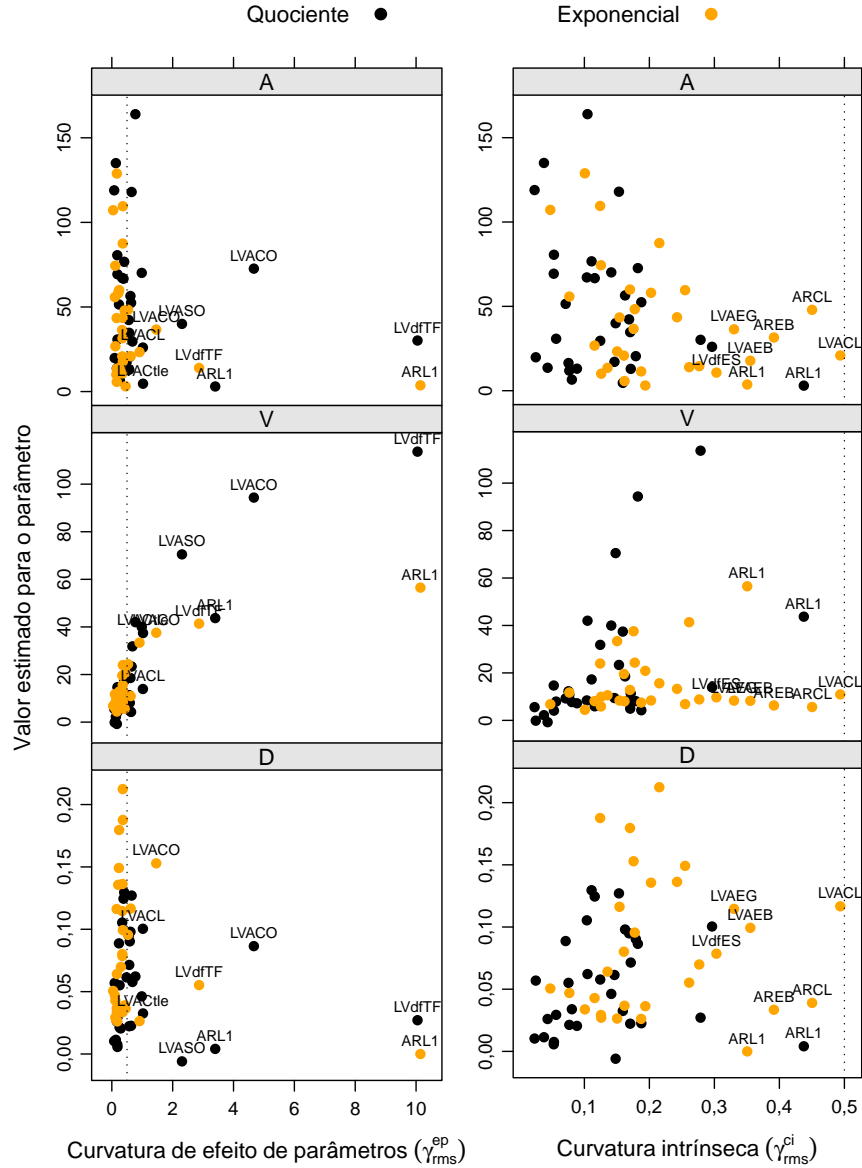


FIGURA 19 Valores estimados dos parâmetros, em função da curvatura devido ao efeito de parâmetros ($\gamma_{rms}^{ep}\sqrt{F}$) e da curvatura intrínseca ($\gamma_{rms}^{ci}\sqrt{F}$).

5 CONCLUSÕES

Ambos os modelos apresentaram ótima qualidade de ajuste. O modelo exponencial apresentou-se ligeiramente mais adequado a tratamentos com rápida liberação de K .

O modelo exponencial não apresentou convergência para situações de instantânea liberação de K . O modelo quociente apresentou convergência para todos os tratamentos com padrão de liberação assintótico.

O modelo exponencial apresentou estimativas mais precisas para os parâmetros, comparado ao modelo quociente.

Os resultados assintóticos e bootstrap apresentaram maior similaridade para o modelo exponencial que para o modelo quociente.

O vício, tanto assintótico quanto bootstrap, foi positivo para A e V e negativo para D .

O vício bootsatrap, para as estimativas dos parâmetros, em geral, foi maior que o vício de Box.

Os estimadores de mínimos quadrados para o modelo exponencial apresentaram distribuição amostral mais próxima da normal.

Para os dois modelos, os desvios de normalidade estiveram associados mais à assimetria que à curtose.

Os desvios de assimetria para A e V foram à direita e à esquerda para D , enquanto os desvios de curtose indicaram distribuição amostral leptocúrtica para os três parâmetros.

A curvatura intrínseca foi inferior a cota para ambos os modelos e menores valores foram observados para o modelo Quociente.

A curvatura devido ao efeito de parâmetros foi maior que à cota para dois

terços das situações. Maiores valores foram observados para o modelo quociente.

Todas as medidas de não linearidade aplicadas apontaram que o modelo exponencial tem comportamento mais próximo do linear e que esse modelo é, portanto, mais adequado para aplicações, uma vez que as inferências para este são mais seguras que para o modelo quociente.

Estudos futuros devem ser desenvolvidos para estudar a influência da configuração experimental e de reparametrizações desses modelos sobre as medidas de não linearidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHARONI, C.; SPARKS, D. L. Kinetics of soil chemical reactions: a theoretical treatment. In: SPARKS, D. L.; SUAREZ, D. L. (Ed.). **Rates of Soil Chemical Processes**. Madison: Soil science society of america, 1991. p. 1–18.

AHARONI, C.; SPARKS, D. L.; LEVINSON, S.; RAVINA, I. Kinetics of soil chemical reactions: relationships between empirical equations and diffusion models. **Soil science society of american journal**, Madison, v. 55, n. 5, p. 1307–1312, Sept./Oct. 1991.

AHARONI, C.; TOMPKINS, F. C. Kinetics of adsorption and desorption and the Elovich equation. In: ELEY, D. D.; PINES, H.; WEISZ, P. B. (Ed.). **Advances in catalysis and related subjects**. New York: Academic, 1970. p. 1–49.

AITA, C. **Couplage des cycles du carbone et de l'azote dans les sols cultivés: étude, au champ, des processus de décomposition après apport de matière organique fraîche**. 1996. 196 p. Tese (Doctorat en Sciences de la Terre) - Université de Paris VI, Paris.

BATES, D. M.; WATTS, D. G. Relative curvature measures of nonlinearity. **Journal of the royal statistical society**. Serie B. Methodological, London, v. 42, n. 1, p. 1–25, Jan. 1980.

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, Jan. 1960.

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

CABRERA, M. L. Modelling the flush of nitrogen mineralization caused by drying and rewetting soils. **Soil science society of american journal**, Madison, v. 57, n. 1, p. 63–66, Feb. 1993.

CAO, J.; TAO, S.; LI, B. G. Leaching kinetics of water soluble organic carbon from upland soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 39, n. 11, p.1771–1780, Nov. 1999.

CONNORS, K. A. **Chemical Kinetics: the study of reaction rates in solution**. New York: VCH, 1990.

COOK, R. D.; TSAI, C. L.; WEI, B. C. Bias in nonlinear regression. **Biometrika**, London, v. 73, n. 3, p. 615–623, Dec. 1986.

CORDEIRO, G. M.; VASCONCELLOS, K. L. P. Bias correction for a class of multivariate nonlinear regression models. **Statistics and probability letters**, Amsterdam, v. 35, n. 3/4, p. 155–164, Sept. 1997.

DHILLON, S. K.; DHILLON, K. S. Kinetics release of non-exchangeable potassium by cation-saturated from red (Alfisols), black (Vertisols) and alluvial (Incepti-sols) soils of India. **Geoderma**, Amsterdam, v. 47, n. 3/4, p. 283–300, Sept. 1990.

DODGE, Y. **The concise encyclopedia of statistics**. 2. ed. London: Springer, 2008. 616 p.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. New York: J. Wiley, 1998. 706 p.

ERNANI, P. R.; ALMEIDA, J. A.; SANTOS, F. C. Potássio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade brasileira de ciência do solo, 2007. p. 551–594.

GALLANT, A. R. **Nonlinear statistical models**. New York: J. Wiley, 1987. 610 p.

GARG, P.; GUPTA, A.; SATYA, S. Vermicomposting of different types of waste using *Eisenia foetida*: a comparative study. **Bioresource technology**, Essex, v. 97, n. 3, p. 391–395, Feb. 2006.

GÉRARD-MARCHANT, P.; WALTER, M. T.; STEENHUIS, T. S. Simple models for phosphorus loss from manure during rainfall. **Journal of environmental quality**, Madison, v. 34, n. 3, p. 872–876, May 2005.

GHOSH, B. N.; SINGH, R. D. Potassium release characteristics of some soils of Uttar Pradesh hills varying in altitude and their relationship with forms of soil K and clay mineralogy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 104, n. 1/2, p. 135–144, Nov. 2001.

GIACOMINI, S. J.; AITA, C.; HUBNER, A. P.; LUNKES, A.; GUIDINI, E.; AMARAL, E. B. Liberação de fósforo e potássio durante a decomposição de resíduos culturais em plantio direto. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v. 38, n. 9, p. 1097–1104, set. 2003.

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

GUTTMAN, I.; MEETER, D. A. On Beale's measure of nonlinearity. **Technometrics**, Washington, v. 7, n. 4, p. 623–637, Nov. 1965.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process safety and environmental protection**, Rugby, v. 76, n. 4, p. 332–340, Nov. 1998.

JALALI, M. Effect of sodium and magnesium on kinetics of potassium release in some calcareous soils of western Iran. **Geoderma**, Amsterdam, v. 145, n. 3/4, p. 207–215, June 2008.

JALALI, M. Kinetics of non-exchangeable potassium release and availability in some calcareous soils of western Iran. **Geoderma**, Amsterdam, v. 135, p. 63–71, Nov. 2006.

JALALI, M. Release kinetics of non-exchangeable potassium in calcareous soils. **Communications in soil science and plant analysis**, New York, v. 36, n. 13/14, p. 1903–1917, 2005.

JUMA, N. G.; PAUL, E. A.; MARY, B. Kinetics analysis of net mineralization in soil. **Soil science society of american journal**, Madison, v. 48, n. 3, p. 465–472, May 1984.

KAISER, K.; ZECH, W. Rates of dissolved organic matter release and sorption in forest soils. **Soil science**, Baltimore, v. 163, n. 9, p. 714–725, Sept. 1998.

KHURI, A. I. **Advanced calculus with applications in statistics**. 2. ed. Hoboken: J. Wiley, 2003.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 136, n. 3, p. 721–726, Aug. 2006.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of american chemical society**, Easton, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, Sept. 1918.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ceres, 1980. 251 p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of high plants**. California: Academic, 1995. 340 p.

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

MCLAUGHLAN, R. G.; AL-MASHAQBEH, O. Simple models for the release kinetics of dissolved organic carbon from woody filtration media. **Bioresource technology**, Essex, v. 100, n. 9, p. 2588–2593, May 2009.

MELO, L. C. A. **Caracterização físico-química e comparação de métodos de digestão de resíduos orgânicos**. 2007. 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

MICHAELIS, L.; MENTEN, M. L. Kinetics for interface action. **Biochemische zeitung**, Berlin, v. 49, p. 333–369, 1913.

MURPHY, E. F.; GILMOUR, S. G.; CRABBE, M. J. C. Effective experimental design: enzyme kinetics in the bioinformatics era. **Information biotechnology supplement**, Kidlington, v. 7, n. 20, p. 187–191, Oct. 2002.

NACHTIGALL, G. R.; RAIJ, B. Análise e interpretação de potássio no solo. In: YAMADA, T.; ROBERTS, T. L. (Ed.). **Potássio na agricultura brasileira**. Piracicaba: Potafós, 2005. p. 21–32.

NCIBI, M. C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 153, n. 1/2, p. 207–212, May 2008.

NEILL, J. W. Testing for lack of fit in nonlinear regression. **The annals of statistics**, Hayward, v. 16, n. 2, p. 733–740, June 1988.

O'CONNELL, M.; BALDWIN, D. S.; ROBERTSON, A. I.; REES, G. Release and bioavailability of dissolved organic matter from floodplain litter: influence of origin and oxygen levels. **Freshwater biology**, Oxford, v. 45, n. 3, p. 333–342, Nov. 2000.

OLIVEIRA, W. S. J. **Liberação de potássio em latossolos tratados com resíduos orgânicos**. 2008. 45 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

PEREIRA, J. M.; MUNIZ, J. A.; SILVA, C. A. Nonlinear models to predict nitrogen mineralization in an Oxisol. **Scientia agricolae**, Piracicaba, v. 62, n. 4, p. 395–400, jul./ago. 2005.

RATKOWSKY, D. A. **Nonlinear regression modeling**. New York: M. Dekker, 1983.

RATKOWSKY, D. A. **Handbook of nonlinear regression models**. New York: M. Dekker, 1990.

REEMTSMA, T.; BREDOW, A.; GEHRING, M. The nature and kinetics of organic matter release from soil by salt solutions. **European journal of soil science**, Oxford, v. 50, n. 1, p. 53–64, Mar. 1999.

RENCHER, A. C.; SCHAALJE, G. B. **Linear models in statistics**. 2. ed. Hoboken: J. Wiley, 2008.

SANTOS, M. I. R.; SANTOS, P. M. R. Sequential experimental designs for nonlinear regression meta-models in simulation. **Simulation modelling practice and theory**, Amsterdam, v. 16, n. 9, p. 1365–1378, Oct. 2008.

SCHAUMANN, G. E.; SIEWART, C.; MARSCHNER, B. Kinetic of the release of dissolved organic matter from air-dried and pre-moistened soil material. **Journal of plant nutrition and soil science**, Weinheim, v. 163, n. 1, p. 1–5, Feb. 2000.

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

SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2006. 729 p.

SNEDEDOR, G. W.; COCHRAN, W. G. **Statistical methods**. 7. ed. Ames: Iowa State University, 1980.

STANFORD, G.; SMITH, S. J. Nitrogen mineralization potentials of soils. **Soil science of american journal**, Madison, v. 36, n. 3, p. 465–472, May 1972.

STEFFENS, D.; SPARKS, D. L. Kinetics of nonexchangeable ammonium release from soils. **Soil science society of american journal**, Madison, v. 61, n. 2, p. 455–462, Mar./Apr. 1997.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 719 p.

TEDESCO, M. J.; GIANELO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: UFRGS, 1995. (Boletim Técnico, 5).

WALLACE, T. A.; GANF, G. G.; BROOKES, J. D. A comparison of phosphorus and DOC leachates from different types of leaf litter in a urban environment. **Freshwater biology**, Oxford, v. 53, n. 9, p. 1902–1913, Sept. 2008.

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

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, J. S. Characteristics of elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical engineering journal**, Lausanne, v. 150, n. 2/3, p. 366–373, Aug. 2009.

ANEXOS

ANEXO A 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]
  F\Fi <- t(F)%*%F
  d <- -(sig^2/2)*sapply(1:n, function(x){
    sum(diag(solve(F\Fi)%*%H[x, , ]))})
  bias <- as.vector(solve(F\Fi)%*%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))
}#function
```

ANEXO B Procedimentos para ajuste e simulação com os modelos considerados.

```
# pacotes necessários para as análises -----
require(lattice)
require(nlstools)
require(MASS)
require(moments)
require(car)

# potássio liberado acumulado para o esterco de codorna ----
klib <- c( 51.03, 57.76, 26.60, 60.65, 87.07, 64.67,
          91.28, 105.22, 72.74, 81.88, 97.62, 90.14,
          89.88, 113.22, 90.91, 115.39, 112.63, 87.51,
          104.69, 120.58, 114.32, 130.07, 117.65, 111.69,
          128.54, 126.88, 127.00, 134.17, 149.66, 118.25,
          132.67, 154.48, 129.11, 151.83, 147.66, 127.30)

# tempo em que foram feitas as coletas -----
tempo <- rep(c(15, 30, 45, 60, 75, 90,
              120, 150, 180, 210, 240, 270), each=3)
```

```

liber <- data.frame(tempo, klib)

xyplot(klib~tempo, type=c("p", "smooth"), col=1,
       xlab="Período de incubação (dias)",
       ylab="Potássio liberado acumulado (mg/kg de solo)")

lmedio <- data.frame(tempo=unique(liber$tempo),
                    kmedio=tapply(liber$klib,
                                   liber$tempo, mean))

# procedimentos para o ajuste do modelo quociente =====
# calcular as derivadas -----
quoc.der <- deriv3(~A*tempo/(V+tempo)+D*tempo,
                  c("A", "V", "D"),
                  function(A, V, D, tempo) NULL)

# ajuste do modelo -----
m0q <- nls(klib~quoc.der(A, V, D, tempo),
          data=liber, start=c(A=120, V=20, D=0.05))
summary(m0q)

# modelo linear de médias -----
m0ql <- lm(klib~factor(tempo), data=liber)

# teste da falta de ajuste -----
anova(m0q, m0ql)

# modelo com as médias de cada tempo -----
m0qm <- nls(kmedio~A*tempo/(V+tempo)+D*tempo,
          data=lmedio, start=c(A=70, V=10, D=0.05))

# coeficiente de determinação -----
m0qR2 <- 1-deviance(m0qm)/
  deviance(lm(kmedio~1, data=lmedio))

# teste das pressuposições da análise -----
shapiro.test(residuals(m0q))
with(liber, bartlett.test(klib, tempo))

xyplot(residuals(m0q)~fitted(m0q), col=1,
       type=c("p", "smooth"))

qqmath(residuals(m0q), col=1,
       prepanel=prepanel.qqmathline,
       panel=function(x, ...){
         panel.qqmathline(x, lty=2, ...)
         panel.qqmath(x, ...)})

# matriz de covariância e correlação das estimativas -----
vc <- vcov(m0q)
cr <- solve(t(diag(sqrt(diag(vc)))))%*%
  vc%*%solve((diag(sqrt(diag(vc))))))

```

```

# intervalo de confiança assintótico -----
sm <- summary(m0q)$coef
cbind(sm[,1]-sm[,2]*qt(0.975, df=df.residual(m0q)),
      sm[,1]+sm[,2]*qt(0.975, df=df.residual(m0q)))

# curvaturas médias de Bates e Watts -----
rms.curv(m0q)

# vício de Box -----
biasbox(m0q)

# gradiente e hessiano no ponto de solução -----
m0qg <- attr(m0q$m$fitted(), "gradient")
m0qh <- attr(m0q$m$fitted(), "hessian")

# bandas de confiança para a média estimada -----
tc <- qt(0.975, df=df.residual(m0q))
liber$fit <- fitted(m0q)
liber$lwr <- fit-tc*diag(sqrt(m0qg%%vc%%t(m0qg)))
liber$upr <- fit+tc*diag(sqrt(m0qg%%vc%%t(m0qg)))

xyplot(fit+lwr+upr+klib~tempo, data=liber,
       distribute.type=TRUE, lty=c(1,2,2),
       type=c("l","l","l","p"), col=c(2,3,3,1),
       xlab="Período de incubação (dias)",
       ylab="Potássio liberado acumulado (mg/kg de solo)")

# simulação bootstrap -----
m0q.sim <- nlsBoot(m0q, niter=1000)

# estatísticas de posição, dispersão e associação -----
summary(m0q.sim)$coef[,1]
dim(m0q.sim$coefboot)
apply(m0q.sim$coefboot, 2, mean)
var(m0q.sim$coefboot)
sd(m0q.sim$coefboot)
cor(m0q.sim$coefboot)

# vício bootstrap bruto -----
apply(m0q.sim$coefboot, 2, mean)-c(sm[,1])

# vício bootstrap relativo à estimativa -----
100*(apply(m0q.sim$coefboot, 2, mean)-c(sm[,1]))/c(sm[,1])

# vício bootstrap relativo ao erro padrão da estimativa ----
100*(apply(m0q.sim$coefboot, 2, mean)-c(sm[,1]))/c(sm[,2])

# intervalo de confiança bootstrap -----
apply(m0q.sim$coefboot, 2, sort
      )[as.integer(c(0.025,0.975)*
                  dim(m0q.sim$coefboot)[1]),]

```

```

# teste de normalidade -----
apply(m0q.sim$coefboot, 2, function(x){
  data.frame(W=shapiro.test(x)$statistic,
             pval=shapiro.test(x)$p.value)})

# teste de assimetria -----
apply(m0q.sim$coefboot, 2, function(x){
  data.frame(A=agostino.test(x)$statistic[1],
             pval=agostino.test(x)$p.value)})

# teste de curtose -----
apply(m0q.sim$coefboot, 2, function(x){
  data.frame(C=anscombe.test(x)$statistic[1],
             pval=anscombe.test(x)$p.value)})

scatterplot.matrix(m0q.sim$coefboot, diagonal="histogram")

# procedimentos para o ajuste do modelo exponencial =====
# calcular as derivadas -----
expo.der <- deriv3(~A*(1-exp(-log(2)*tempo/V))+D*tempo,
                  c("A", "V", "D"),
                  function(A, V, D, tempo) NULL)

# ajuste do modelo -----
m0e <- nls(klib~expo.der(A, V, D, tempo), data=liber,
          start=c(A=120, V=20, D=0.05))

# os demais passos são análogos -----

> sessionInfo()
R version 2.9.2 (2009-08-24)
i486-pc-linux-gnu

attached base packages:
[1] stats    graphics  grDevices  utils      datasets
[6] methods  base

other attached packages:
[1] car_1.2-9      moments_0.11  MASS_7.2-49
[4] nlstools_0.0-8 lattice_0.17-26

loaded via a namespace (and not attached):
[1] gdata_2.4.2    gmodels_2.14.1 grid_2.9.2
[4] gtools_2.5.0

```

ANEXO C Estimativa dos parâmetros com erro padrão para o modelo Exponencial.

Trat.	A	V	D
ARCL	52,462 (9,007)**	4,273 (5,397) ^{ns}	0,023 (0,042) ^{ns}
ARCO	69,365 (3,302)**	14,696 (2,194)**	0,006 (0,013) ^{ns}
AREB	34,726 (5,367)**	4,947 (5,026) ^{ns}	0,022 (0,025) ^{ns}
AREC	135,034 (4,875)**	2,199 (1,010)*	0,011 (0,024) ^{ns}
AREE	118,946 (2,502)**	5,585 (0,705)**	0,010 (0,011) ^{ns}
AREG	80,604 (3,932)**	4,113 (1,521)*	0,008 (0,018) ^{ns}
ARL1	3,011 (1,614) ^{ns}	43,714 (39,880) ^{ns}	0,004 (0,005) ^{ns}
ARL2	13,072 (1,028)**	7,208 (2,830)*	0,021 (0,004)**
ARSO	30,804 (1,542)**	7,933 (1,854)**	0,029 (0,007)**
LVACL	26,032 (6,913)**	13,924 (11,986) ^{ns}	0,100 (0,027)**
LVACO	72,678 (25,245)**	94,364 (38,370)*	0,086 (0,053) ^{ns}
LVACtle	4,644 (0,845)**	37,428 (12,577)**	0,033 (0,003)**
LVAEB	20,496 (3,248)**	8,101 (5,911) ^{ns}	0,090 (0,014)**
LVAEC	66,719 (6,934)**	5,925 (3,538) ^{ns}	0,125 (0,031)**
LVAEE	67,173 (6,161)**	8,410 (3,462)*	0,105 (0,026)**
LVAEG	42,301 (6,310)**	8,513 (5,652) ^{ns}	0,095 (0,027)**
LVAES	13,605 (0,627)**	-0,758 (1,049) ^{ns}	0,026 (0,003)**
LVAL1	6,572 (0,470)**	7,732 (2,629)**	0,034 (0,002)**
LVAL2	19,832 (0,516)**	-0,118 (0,623) ^{ns}	0,057 (0,003)**
LVASO	40,008 (9,380)**	70,496 (22,153)**	-0,006 (0,022) ^{ns}
LVATF	11,901 (0,808)**	10,767 (2,786)**	0,021 (0,003)**
LVdfCL	56,490 (8,538)**	18,538 (7,650)*	0,098 (0,031)**
LVdfCtle	16,403 (1,101)**	12,274 (2,888)**	0,055 (0,004)**
LVdfEB	51,500 (3,235)**	9,268 (2,448)**	0,089 (0,014)**
LVdfEC	117,982 (17,645)**	23,373 (8,354)**	0,127 (0,061)*
LVdfEE	163,966 (20,670)**	42,014 (9,202)**	0,062 (0,060) ^{ns}
LVdfEG	76,714 (7,829)**	17,264 (5,017)**	0,130 (0,029)**
LVdfES	12,949 (1,964)**	11,319 (6,335) ^{ns}	0,071 (0,008)**
LVdfL1	17,105 (2,209)**	9,423 (5,060) ^{ns}	0,061 (0,009)**
LVdfL2	29,588 (3,952)**	31,833 (8,562)**	0,058 (0,012)**
LVdfSO	70,155 (11,669)**	39,971 (11,856)**	0,046 (0,034) ^{ns}
LVdfTF	30,184 (18,224) ^{ns}	113,665 (74,038) ^{ns}	0,027 (0,035) ^{ns}

estimativa (erro padrão), * e ** indicam significativo, a 5% e a 1%, pelo teste *t*, respectivamente, e ^{ns} indica não significativo.

ANEXO D Estimativa dos parâmetros com erro padrão para o modelo Quociente.

Trat.	A	V	D
ARCL	47,957 (4,771)**	5,632 (3,350) ^{ns}	0,039 (0,030) ^{ns}
ARCO	55,829 (1,347)**	11,734 (0,892)**	0,047 (0,008)**
AREB	31,534 (2,819)**	6,290 (2,990)*	0,033 (0,017) ^{ns}
AREC	128,885 (2,734)**	4,451 (0,765)**	0,034 (0,017) ^{ns}
AREE	107,216 (1,198)**	6,816 (0,375)**	0,051 (0,007)**
AREG	74,407 (2,088)**	5,883 (0,941)**	0,029 (0,013)*
ARL1	3,683 (2,698) ^{ns}	56,526 (40,806) ^{ns}	0,000 (0,009) ^{ns}
ARL2	11,433 (0,523)**	7,511 (1,549)**	0,026 (0,003)**
ARSO	26,778 (0,785)**	8,116 (1,003)**	0,043 (0,005)**
LVACL	20,903 (3,096)**	10,942 (5,390) ^{ns}	0,117 (0,018)**
LVACO	36,662 (7,238)**	37,568 (9,534)**	0,153 (0,030)**
LVACtle	3,104 (0,307)**	20,884 (4,165)**	0,036 (0,002)**
LVAEB	17,790 (1,614)**	8,251 (3,114)*	0,099 (0,010)**
LVAEC	59,616 (3,578)**	6,862 (2,013)**	0,149 (0,022)**
LVAEE	58,057 (3,029)**	8,395 (1,796)**	0,136 (0,018)**
LVAEG	36,413 (3,084)**	8,321 (2,910)**	0,115 (0,018)**
LVAES	—	—	—
LVAL1	5,736 (0,234)**	8,046 (1,394)**	0,037 (0,001)**
LVAL2	—	—	—
LVASO	23,304 (3,307)**	33,405 (6,637)**	0,026 (0,014) ^{ns}
LVATF	10,059 (0,359)**	9,964 (1,270)**	0,027 (0,002)**
LVdfCL	43,557 (3,613)**	13,281 (3,158)**	0,136 (0,020)**
LVdfCtle	13,540 (0,539)**	10,587 (1,439)**	0,064 (0,003)**
LVdfEB	43,443 (1,720)**	8,350 (1,361)**	0,116 (0,010)**
LVdfEC	87,527 (7,302)**	15,621 (3,296)**	0,212 (0,039)**
LVdfEE	109,571 (8,171)**	23,961 (3,228)**	0,188 (0,039)**
LVdfEG	59,984 (3,406)**	12,834 (2,145)**	0,180 (0,019)**
LVdfES	10,745 (0,909)**	9,718 (2,998)**	0,079 (0,005)**
LVdfL1	14,551 (1,065)**	8,831 (2,543)**	0,070 (0,006)**
LVdfL2	20,817 (1,597)**	19,568 (3,182)**	0,080 (0,008)**
LVdfSO	48,343 (5,246)**	24,325 (4,712)**	0,096 (0,025)**
LVdfTF	13,972 (4,749)**	41,385 (16,897)*	0,055 (0,019)**

estimativa (erro padrão), * e ** indicam significativo, a 5% e a 1%, pelo teste *t*, respectivamente, e ^{ns} indica não significativo.

ANEXO E Valor da curvatura intrínseca ($\gamma_{rms}^{ci}\sqrt{F}$) e curvatura devido ao efeito de parâmetros ($\gamma_{rms}^{pe}\sqrt{F}$).

Trat.	Exponencial		Quociente	
	$\gamma_{rms}^{pe}\sqrt{F}$	$\gamma_{rms}^{ci}\sqrt{F}$	$\gamma_{rms}^{pe}\sqrt{F}$	$\gamma_{rms}^{ci}\sqrt{F}$
ARCL	0,422	0,450	0,632	0,188
ARCO	0,102	0,077	0,184	0,053
AREB	0,350	0,392	0,570	0,171
AREC	0,166	0,101	0,132	0,038
AREE	0,043	0,048	0,078	0,023
AREG	0,114	0,125	0,180	0,053
ARL1	10,143	0,351	3,398	0,438
ARL2	0,180	0,187	0,292	0,089
ARSO	0,117	0,116	0,186	0,057
LVACL	0,619	0,494	1,021	0,296
LVACO	1,460	0,176	4,668	0,182
LVACtle	0,453	0,194	1,026	0,159
LVAEB	0,363	0,355	0,589	0,179
LVAEC	0,233	0,255	0,384	0,116
LVAEE	0,209	0,203	0,341	0,104
LVAEG	0,339	0,330	0,555	0,169
LVAES	–	–	0,165	0,043
LVAL1	0,162	0,162	0,266	0,081
LVAL2	–	–	0,094	0,025
LVASO	0,911	0,150	2,306	0,148
LVATF	0,147	0,126	0,255	0,077
LVdfCL	0,353	0,243	0,612	0,163
LVdfCtle	0,166	0,136	0,255	0,076
LVdfEB	0,159	0,154	0,235	0,071
LVdfEC	0,360	0,215	0,651	0,153
LVdfEE	0,363	0,124	0,774	0,105
LVdfEG	0,241	0,170	0,406	0,111
LVdfES	0,348	0,303	0,572	0,171
LVdfL1	0,297	0,277	0,483	0,146
LVdfL2	0,344	0,161	0,677	0,124
LVdfSO	0,533	0,177	0,983	0,141
LVdfTF	2,869	0,261	10,047	0,279

$$\sqrt{F}_{(0,05;3;33)} = 1,7004.$$

ANEXO F Estatística W do teste de normalidade de Shapiro-Wilk, estimativa e teste sobre a assimetria ($\sqrt{b_1}$) e estimativa e teste sobre a curtose (b_1) aplicados aos resultados bootstrap para o parâmetro A .

Trat.	Exponencial			Quociente		
	W	$\sqrt{b_1}$	b_2	W	$\sqrt{b_1}$	b_2
ARCL	0,977**	0,657**	4,644**	0,973**	0,720**	4,140**
ARCO	0,998 ^{ns}	0,106 ^{ns}	3,194 ^{ns}	0,996*	0,200 ^{ns}	2,944 ^{ns}
AREB	0,991**	0,368**	3,154 ^{ns}	0,932**	1,457**	10,973**
AREC	0,994**	0,299*	3,323 ^{ns}	0,998 ^{ns}	-0,041 ^{ns}	3,042 ^{ns}
AREE	0,999 ^{ns}	-0,035 ^{ns}	2,868 ^{ns}	0,998 ^{ns}	-0,032 ^{ns}	3,187 ^{ns}
AREG	0,999 ^{ns}	0,064 ^{ns}	3,070 ^{ns}	0,994**	0,284*	3,245 ^{ns}
ARL1	0,479**	4,818**	34,930**	0,291**	9,440**	113,498**
ARL2	0,998 ^{ns}	0,123 ^{ns}	3,151 ^{ns}	0,997*	0,177 ^{ns}	2,921 ^{ns}
ARSO	0,997 ^{ns}	0,160 ^{ns}	2,964 ^{ns}	0,993**	0,351**	3,337*
LVACL	0,921**	1,487**	8,599**	0,800**	3,398**	33,631**
LVACO	0,844**	2,252**	12,672**	0,835**	2,062**	9,639**
LVACtle	0,972**	0,742**	4,164**	0,958**	0,916**	4,497**
LVAEB	0,993**	0,343**	3,330 ^{ns}	0,957**	0,933**	4,558**
LVAEC	0,996**	0,209 ^{ns}	3,072 ^{ns}	0,990**	0,401**	3,312 ^{ns}
LVAEE	0,998 ^{ns}	0,125 ^{ns}	2,792 ^{ns}	0,986**	0,485**	3,406*
LVAEG	0,983**	0,551**	3,613**	0,975**	0,637**	3,392*
LVAES	—	—	—	0,991**	0,367**	3,103 ^{ns}
LVAL1	0,998 ^{ns}	0,101 ^{ns}	3,118 ^{ns}	0,990**	0,402**	3,345*
LVAL2	—	—	—	0,997 ^{ns}	0,177 ^{ns}	2,885 ^{ns}
LVASO	0,959**	0,858**	3,986**	0,906**	1,501**	7,100**
LVATF	0,992**	0,330**	3,032 ^{ns}	0,996**	0,215 ^{ns}	2,850 ^{ns}
LVdfCL	0,989**	0,433**	3,328 ^{ns}	0,967**	0,806**	4,361**
LVdfCtle	0,998 ^{ns}	0,149 ^{ns}	2,891 ^{ns}	0,991**	0,376**	3,034 ^{ns}
LVdfEB	0,999 ^{ns}	0,009 ^{ns}	2,891 ^{ns}	0,992**	0,337**	3,207 ^{ns}
LVdfEC	0,983**	0,552**	4,195**	0,944**	1,126**	5,642**
LVdfEE	0,981**	0,586**	3,641**	0,979**	0,638**	3,826**
LVdfEG	0,995**	0,259*	2,924 ^{ns}	0,985**	0,508**	3,347*
LVdfES	0,996**	0,237*	3,057 ^{ns}	0,954**	1,029**	5,911**
LVdfL1	0,990**	0,407**	3,318 ^{ns}	0,980**	0,554**	3,203 ^{ns}
LVdfL2	0,987**	0,470**	3,637**	0,971**	0,749**	4,200**
LVdfSO	0,981**	0,570**	3,488**	0,965**	0,810**	4,011**
LVdfTF	0,419**	7,310**	74,178**	0,556**	4,298**	26,747**

* e ** indicam resultado do teste significativo, a 5% e a 1%, e ^{ns} indica resultado não significativo.

ANEXO G Estatística W do teste de normalidade de Shapiro-Wilk, estimativa e teste sobre a assimetria ($\sqrt{b_1}$) e estimativa e teste sobre a curtose (b_1) aplicados aos resultados bootstrap para o parâmetro V .

Trat.	Exponencial			Quociente		
	W	$\sqrt{b_1}$	b_2	W	$\sqrt{b_1}$	b_2
ARCL	0,891**	1,795**	10,413**	0,923**	1,262**	5,411**
ARCO	0,998 ^{ns}	-0,008 ^{ns}	2,862 ^{ns}	0,996**	0,228 ^{ns}	2,910 ^{ns}
AREB	0,964**	0,779**	3,797**	0,832**	3,205**	33,458**
AREC	0,981**	-0,603**	3,964**	0,998 ^{ns}	-0,137 ^{ns}	2,971 ^{ns}
AREE	0,997 ^{ns}	-0,132 ^{ns}	2,836 ^{ns}	0,998 ^{ns}	0,038 ^{ns}	2,924 ^{ns}
AREG	0,997 ^{ns}	0,171 ^{ns}	2,796 ^{ns}	0,981**	0,562**	3,390*
ARL1	0,722**	2,569**	11,025**	0,531**	5,527**	46,113**
ARL2	0,989**	0,418**	3,675**	0,984**	0,518**	3,407*
ARSO	0,998 ^{ns}	0,141 ^{ns}	2,979 ^{ns}	0,994**	0,303*	3,096 ^{ns}
LVACL	0,903**	1,517**	7,059**	0,799**	3,060**	26,558**
LVACO	0,917**	1,436**	7,205**	0,901**	1,436**	5,961**
LVACtle	0,976**	0,678**	3,969**	0,959**	0,887**	4,396**
LVAEB	0,985**	0,504**	3,392*	0,935**	1,110**	4,714**
LVAEC	0,990**	0,399**	3,169 ^{ns}	0,981**	0,549**	3,298 ^{ns}
LVAEE	0,998 ^{ns}	0,040 ^{ns}	3,008 ^{ns}	0,980**	0,582**	3,503**
LVAEG	0,982**	0,566**	3,709**	0,950**	0,908**	3,878**
LVAES	-	-	-	0,997*	0,204 ^{ns}	2,934 ^{ns}
LVAL1	0,985**	0,510**	3,370*	0,975**	0,662**	3,709**
LVAL2	-	-	-	0,994**	0,286*	2,927 ^{ns}
LVASO	0,979**	0,604**	3,509**	0,939**	1,133**	5,286**
LVATF	0,993**	0,310**	3,113 ^{ns}	0,992**	0,274*	2,743 ^{ns}
LVdfCL	0,988**	0,453**	3,589**	0,963**	0,847**	4,294**
LVdfCtle	0,997 ^{ns}	0,122 ^{ns}	2,838 ^{ns}	0,984**	0,495**	3,168 ^{ns}
LVdfEB	0,994**	0,267*	3,073 ^{ns}	0,983**	0,552**	3,974**
LVdfEC	0,987**	0,482**	3,579**	0,941**	1,166**	6,030**
LVdfEE	0,984**	0,522**	3,593**	0,978**	0,627**	3,638**
LVdfEG	0,997*	0,191 ^{ns}	3,014 ^{ns}	0,984**	0,524**	3,413*
LVdfES	0,988**	0,459**	3,537**	0,937**	1,222**	6,676**
LVdfL1	0,990**	0,396**	3,534**	0,971**	0,693**	3,492**
LVdfL2	0,992**	0,373**	3,431*	0,975**	0,703**	4,152**
LVdfSO	0,988**	0,438**	3,152 ^{ns}	0,963**	0,820**	3,983**
LVdfTF	0,649**	4,326**	31,603**	0,742**	2,703**	12,890**

* e ** indicam resultado do teste significativo, a 5% e a 1%, e ^{ns} indica resultado não significativo.

ANEXO H Estatística W do teste de normalidade de Shapiro-Wilk, estimativa e teste sobre a assimetria ($\sqrt{b_1}$) e estimativa e teste sobre a curtose (b_1) aplicados aos resultados bootstrap para o parâmetro D .

Trat.	Exponencial			Quociente		
	W	$\sqrt{b_1}$	b_2	W	$\sqrt{b_1}$	b_2
ARCL	0,988**	-0,428**	3,838**	0,995**	-0,257*	3,221 ^{ns}
ARCO	0,998 ^{ns}	0,068 ^{ns}	3,336*	0,999 ^{ns}	-0,046 ^{ns}	2,833 ^{ns}
AREB	0,996*	-0,232 ^{ns}	2,906 ^{ns}	0,985**	-0,516**	4,161**
AREC	0,998 ^{ns}	-0,083 ^{ns}	3,347*	0,998 ^{ns}	0,124 ^{ns}	3,118 ^{ns}
AREE	0,999 ^{ns}	0,061 ^{ns}	2,913 ^{ns}	0,998 ^{ns}	0,041 ^{ns}	3,095 ^{ns}
AREG	0,999 ^{ns}	-0,105 ^{ns}	2,954 ^{ns}	0,996*	-0,213 ^{ns}	3,065 ^{ns}
ARL1	0,706**	-2,841**	14,099**	0,651**	-4,359**	32,259**
ARL2	0,997 ^{ns}	-0,148 ^{ns}	2,976 ^{ns}	0,999 ^{ns}	0,002 ^{ns}	2,876 ^{ns}
ARSO	0,999 ^{ns}	-0,058 ^{ns}	3,020 ^{ns}	0,996*	-0,226 ^{ns}	3,134 ^{ns}
LVACL	0,962**	-0,923**	5,655**	0,940**	-1,216**	6,966**
LVACO	0,911**	-1,508**	7,621**	0,925**	-1,241**	5,360**
LVACtle	0,985**	-0,499**	3,749**	0,987**	-0,468**	3,374*
LVAEB	0,995**	-0,251*	3,094 ^{ns}	0,987**	-0,464**	3,613**
LVAEC	0,997 ^{ns}	-0,139 ^{ns}	3,239 ^{ns}	0,993**	-0,262*	3,361*
LVAEE	0,998 ^{ns}	-0,025 ^{ns}	2,784 ^{ns}	0,995**	-0,239*	2,974 ^{ns}
LVAEG	0,997*	-0,209 ^{ns}	3,066 ^{ns}	0,989**	-0,394**	3,009 ^{ns}
LVAES	-	-	-	0,998 ^{ns}	-0,155 ^{ns}	2,900 ^{ns}
LVAL1	0,998 ^{ns}	-0,165 ^{ns}	2,936 ^{ns}	0,996*	-0,218 ^{ns}	2,962 ^{ns}
LVAL2	-	-	-	0,998 ^{ns}	-0,160 ^{ns}	2,959 ^{ns}
LVASO	0,980**	-0,575**	3,380*	0,963**	-0,857**	4,375**
LVATF	0,996*	-0,147 ^{ns}	2,868 ^{ns}	0,999 ^{ns}	-0,068 ^{ns}	2,916 ^{ns}
LVdfCL	0,996*	-0,233*	3,227 ^{ns}	0,992**	-0,328**	3,342*
LVdfCtle	0,999 ^{ns}	-0,103 ^{ns}	2,968 ^{ns}	0,994**	-0,267*	3,063 ^{ns}
LVdfEB	0,998 ^{ns}	-0,023 ^{ns}	2,892 ^{ns}	0,996*	-0,205 ^{ns}	3,014 ^{ns}
LVdfEC	0,991**	-0,365**	3,463*	0,975**	-0,688**	4,057**
LVdfEE	0,987**	-0,467**	3,463*	0,991**	-0,384**	3,298 ^{ns}
LVdfEG	0,998 ^{ns}	-0,051 ^{ns}	2,718*	0,995**	-0,247*	2,902 ^{ns}
LVdfES	0,998 ^{ns}	-0,127 ^{ns}	2,833 ^{ns}	0,986**	-0,502**	3,660**
LVdfL1	0,996*	-0,209 ^{ns}	3,065 ^{ns}	0,995**	-0,246*	2,825 ^{ns}
LVdfL2	0,993**	-0,341**	3,333*	0,989**	-0,440**	3,506**
LVdfSO	0,987**	-0,489**	3,493**	0,988**	-0,448**	3,199 ^{ns}
LVdfTF	0,699**	-3,661**	24,000**	0,796**	-2,318**	10,470**

* e ** indicam resultado do teste significativo, a 5% e a 1%, e ^{ns} indica resultado não significativo.

ANEXO I Estimativa do vício relativo assintótico (VR_a) para os parâmetros segundo cada modelo para cada tratamento.

Trat.	Exponencial			Quociente		
	$VR_a(A)$	$VR_a(V)$	$VR_a(D)$	$VR_a(A)$	$VR_a(V)$	$VR_a(D)$
ARCL	12,497	0,560	-10,007	15,601	20,028	-10,617
ARCO	3,451	2,541	-2,814	4,683	5,054	-3,282
AREB	11,527	3,985	-9,232	14,229	17,985	-9,711
AREC	2,528	-3,412	-2,026	3,112	4,214	-2,097
AREE	1,468	0,716	-1,176	1,957	2,440	-1,339
AREG	3,561	0,646	-2,852	4,418	5,693	-3,004
ARL1	78,333	56,028	-60,251	48,817	43,236	-34,358
ARL2	6,149	3,691	-4,932	7,479	9,024	-5,149
ARSO	4,000	2,631	-3,214	4,794	5,707	-3,308
LVACL	21,112	15,518	-17,153	26,113	28,442	-18,276
LVACO	23,231	16,435	-18,607	29,059	22,727	-20,087
LVACtle	13,225	9,331	-11,012	16,875	15,370	-11,903
LVAEB	12,430	8,292	-9,989	15,204	18,046	-10,497
LVAEC	7,899	3,927	-6,330	9,721	12,031	-6,661
LVAEE	7,171	4,848	-5,765	8,824	10,416	-6,098
LVAEG	11,620	7,804	-9,340	14,362	16,924	-9,928
LVAES	-	-	-	3,521	5,239	-2,333
LVAL1	5,561	3,628	-4,467	6,838	8,170	-4,716
LVAL2	-	-	-	2,053	2,988	-1,366
LVASO	17,135	12,075	-13,880	20,195	16,495	-14,063
LVATF	5,035	3,658	-4,072	6,626	7,532	-4,609
LVdfCL	11,855	8,682	-9,736	14,816	15,345	-10,429
LVdfCtle	5,663	4,151	-4,593	6,583	7,325	-4,594
LVdfEB	5,435	3,659	-4,369	6,082	7,077	-4,214
LVdfEC	11,746	8,481	-9,729	14,491	14,390	-10,230
LVdfEE	9,667	6,788	-8,018	11,534	10,288	-8,123
LVdfEG	8,124	5,964	-6,659	10,024	10,515	-7,047
LVdfES	11,911	8,607	-9,624	14,834	16,726	-10,330
LVdfL1	10,154	7,082	-8,175	12,516	14,526	-8,675
LVdfL2	10,383	7,354	-8,648	12,602	11,822	-8,901
LVdfSO	14,023	9,843	-11,623	15,306	13,776	-10,788
LVdfTF	39,126	27,771	-31,039	49,723	37,944	-34,219

ANEXO J Estimativa do vício relativo bootstrap (VR_b) para os parâmetros segundo cada modelo para cada tratamento.

Trat.	Exponencial			Quociente		
	$VR_b(A)$	$VR_b(V)$	$VR_b(D)$	$VR_b(A)$	$VR_b(V)$	$VR_b(D)$
ARCL	31,998	38,919	-30,161	14,717	16,598	-9,688
ARCO	2,933	1,642	-1,939	1,664	1,473	-1,623
AREB	17,513	21,312	-14,370	11,148	15,969	-7,342
AREC	5,683	-2,061	-5,174	0,568	1,124	0,727
AREE	4,851	6,229	-1,916	6,386	8,559	-5,097
AREG	2,252	4,118	-2,362	3,288	6,792	-0,243
ARL1	106,570	42,802	-51,560	97,929	58,638	-43,024
ARL2	6,717	7,180	-5,322	4,207	5,398	-2,612
ARSO	0,447	2,216	0,503	8,155	7,672	-5,342
LVACL	30,861	29,194	-24,079	34,165	34,417	-23,373
LVACO	22,062	13,585	-15,786	33,861	25,408	-21,182
LVACtle	9,809	6,197	-8,269	8,595	8,662	-4,078
LVAEB	12,926	8,750	-10,330	15,377	18,922	-9,534
LVAEC	12,516	9,170	-11,010	12,691	17,433	-9,339
LVAEE	8,432	2,989	-7,681	7,135	7,524	-5,436
LVAEG	8,417	9,481	-5,633	13,115	15,313	-9,775
LVAES	-	-	-	3,765	4,870	-4,332
LVAL1	6,838	5,816	-5,419	10,048	10,944	-9,159
LVAL2	-	-	-	2,272	5,403	1,359
LVASO	20,827	14,450	-16,373	23,925	19,165	-16,677
LVATF	9,379	6,673	-6,621	6,010	7,841	-2,853
LVdfCL	10,140	7,209	-9,307	7,602	9,874	-3,320
LVdfCtle	6,458	5,404	-1,610	8,841	9,328	-7,053
LVdfEB	-3,240	-0,899	2,505	13,102	13,324	-10,357
LVdfEC	9,804	7,952	-7,875	17,020	16,773	-11,736
LVdfEE	12,020	11,130	-10,455	17,371	14,990	-15,033
LVdfEG	9,318	10,097	-7,075	10,097	8,704	-7,463
LVdfES	12,436	11,981	-9,706	14,877	19,207	-9,438
LVdfL1	10,622	5,958	-11,052	10,306	10,850	-6,367
LVdfL2	10,795	9,275	-8,917	14,411	13,365	-11,383
LVdfSO	17,854	12,747	-16,473	16,099	14,595	-11,600
LVdfTF	64,944	35,295	-38,110	67,580	38,928	-33,706