

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**Daise de Fátima Moreira**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ESTATÍSTICOS,  
MATEMÁTICOS E NUMÉRICOS DE ESTIMAÇÃO DA INCERTEZA  
DE MEDIÇÕES QUÍMICAS**

**Belo Horizonte  
2012**

**UFMG /ICE<sub>x</sub> / DQ 882<sup>a</sup>  
T. 383<sup>a</sup>**

**DAISE DE FÁTIMA MOREIRA**

**Desenvolvimento de Métodos Estatísticos, Matemáticos e Numéricos de  
Estimação da Incerteza de Medições Químicas**

Tese apresentada ao Departamento de  
Química do Instituto de Ciências Exatas  
da Universidade Federal de Minas  
Gerais como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em Ciências  
- Química.

**BELO HORIZONTE  
2012**

M835d  
2012  
T

Moreira, Daise de Fátima,  
Desenvolvimento de métodos estatísticos,  
matemáticos e numéricos de estimação da incerteza de  
medições químicas / Daise de Fátima Moreira. 2012.  
145 f. : il.

Orientador: Wellington Ferreira de Magalhães.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais. Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Medição - Teses 3.  
Análise de erros (Matemática) - Teses 4. Estatística  
matemática - Teses I. Magalhães, Wellington Ferreira  
de, Orientador II. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX  
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG  
TEL.: 031 - 3499-5732  
FAX: 031 - 3499-5700  
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

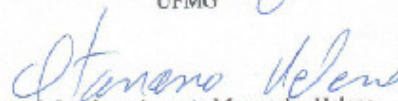


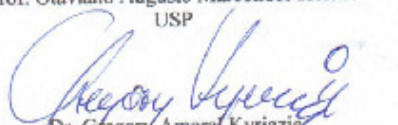
**"Desenvolvimento de Métodos Estatísticos, Matemáticos e Numéricos de  
Estimação da Incerteza de Medições Químicas."**

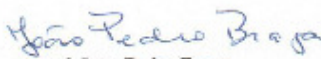
**Daise de Fátima Moreira**

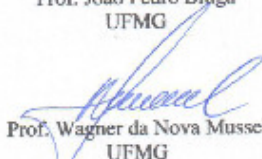
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Wellington Ferreira de Magalhães - Orientador  
UFMG

  
Prof. Otaviano Augusto Marcondes Helene  
USP

  
Dr. Gregory Amaral Kyriazis  
INMETRO

  
Prof. João Pedro Braga  
UFMG

  
Prof. Wagner da Nova Mussel  
UFMG

Belo Horizonte, 13 de fevereiro de 2012.

## AGRADECIMENTOS

Ao bom Deus, pelo dom da vida, pela orientação e por tanto amor. Eu não merecia tanto, pois muito recebi e pouco dei;

Aos meus pais, por colaborarem com Ele e cumprirem, de modo maravilhoso, a difícil missão de me preparar para a vida, se preocupando tanto com a minha educação;

Aos demais familiares, pela convivência, aprendizado e crescimento.  
A todos os meus professores, por me ensinarem tanto.

Se eu pude ver um pouco além do senso comum, foi porque estive em ombros de gigantes, como os professores Welington Ferreira de Magalhães (orientador), José Caetano Machado, João Pedro Braga, Wagner da Nova Mussel, Heloísa H. R. Schorr, José Bento Borba da Silva, Rubén D. S. Milán, enfim, todos os meus professores dos Departamentos de Química e Matemática da UFMG.

Um agradecimento muito especial aos queridos professores Clésia Cristina Nascentes e Humberto Osório Stumpf, os coordenadores da pós-graduação. Vocês foram amigos, quando o mundo desabava ao meu redor. Não tenho palavras para agradecer!

Também agradeço ao inesquecível Irwin Valle Guadalupe (primeiro orientador de mestrado), por tanto amor, carinho e amizade, bem como a frau Nilde Maria Köepig, a grande professora de minha vida.

Também desejo agradecer aos colegas e funcionários do Departamento de Química, em especial às secretárias Paulete M. P. Gerken, Kátia Fajardo e Lílian por me ajudar numerosas vezes e demonstrar tanta amizade, interesse, desprendimento. Vocês são muito boas, Deus vos pague por tudo!

À agência financiadora CNPq, pela concessão do auxílio financeiro.

## RESUMO

Quando se busca garantir a qualidade de um resultado de medição, um dos requisitos de maior importância é a estimação da incerteza associada ao seu resultado, bem como a adequada estimação dos parâmetros do método de regressão utilizado no tratamento estatístico dos dados experimentais. Também, deve-se ter conhecimento das condições a serem observadas na escolha do referido método de regressão.

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de novos métodos de regressão a serem usados na estimação da incerteza associada às medições químicas, e também na adequada estimação dos parâmetros do ajuste de um polinômio de grau  $m$  qualquer aos dados experimentais. Interessa-nos também obter estimadores destes parâmetros que possuam boas propriedades estatísticas, como a de ser não tendencioso (não viesado) e possuir mínima variância.

Ao se construir a curva de calibração de um instrumento de medição analítica, deve-se contabilizar as principais fontes de incertezas presentes em ambos os eixos da curva de calibração, isto é, a incerteza associada à quantificação da concentração do analito (eixo das abscissas) e a incerteza da resposta instrumental (eixo das ordenadas).

Inicialmente foi feita uma correção nas equações que aparecem na literatura, obtidas utilizando-se o método dos quadrados mínimos bivariado (MQMB) quando se ajusta uma reta. Posteriormente, tais equações foram generalizadas para um polinômio de grau  $m$  qualquer. O MQMB, a rigor, só poderia ser utilizado para o ajuste bivariado de uma reta (polinômio de grau um), embora seu uso para polinômios de grau superior à unidade tenha se revelado suficientemente adequado. A fim de generalizar o MQMB, corrigimos essa limitação através do método de regressão denominado AJUSTE. Em seguida, foi proposto um novo método de regressão, o método dos elipsóides mínimos (MEM), que fornece parâmetros com menor incerteza associada do que o MQMB.

Também foi estimado o componente de incerteza do analito na amostra de ensaio, devido ao processo de calibração e, em seguida, foi feita a comparação dos resultados utilizando-se as diferentes técnicas de regressão MQMB, MEM e AJUSTE.

Posteriormente, foram construídas as curvas de limite de confiança (CLCA) e de previsão (CLP) do ajuste, e os valores de LD e LQ foram obtidos e comparados para as técnicas de regressão MQMP, MQMB e MEM.

Finalmente, os resultados obtidos para calibração bivariada são generalizados para a situação multivariada, e um exemplo aplicativo de comparação de três métodos analíticos foi abordado. Outro exemplo envolvendo uma comparação interlaboratorial foi colocado para comparação e discussão dos resultados.

**Palavras chave:** metrologia química, técnicas de regressão, estimadores de parâmetros, incertezas na variável preditora e resposta instrumental.

## ABSTRACT

In order to guarantee the quality of a measurement result, one must be correctly estimated the uncertainty associated to its result.

The main objective of this work is the development of new regression methods in order to use them in the estimation of uncertainties associated to chemical measurements.

Also, in order to construct the calibration curve associated to an instrument of analytical measurement, one must to budget the main uncertainties sources present in both axes of the calibration curve.

Firstly, we made a correction in the equations present in the chemical literature, when the OLS, WLS and BLS are used to adjust a straight-line.

After, such equations were generalized to a polynomial of upper degree. Also, we proposed a new method of the estimation parameters, called BELS, which furnishes parameters with least uncertainties than BLS regression method.

In addition, was estimated the component of uncertainty of the analite in the sample essay, because of the calibration process. After this, was made a comparison between the results furnished by the methods BLS, BELS and AJUSTE.

Finally, the results obtained to the bivariate calibration were generalized to a multivariate situation.

**Keywords:** chemistry metrology, uncertainty of a measurement, regression techniques, parameters' estimators, and uncertainty present in both predictor and response variables.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 6.1:** retas comparativas dos métodos de regressão MQMB e MEM.

**Figura 6.2:** comparação de duas técnicas de medição de ângulos, utilizando ambos os métodos de regressão MQMB e MEM.

**Figura 6.3:** estimação da incerteza da resposta instrumental média.

**Figura 6.4:** curvas de calibração, de limite de confiança e de previsão do ajuste, usando o método de regressão MQMO.

**Figura 6.5:** curvas de calibração, de limite de confiança e de previsão do ajuste, usando o método de regressão MQMB.

**Figura 6.6:** curvas de calibração, de limite de confiança e de previsão do ajuste, usando o método de regressão MEM.

**Figura 6.7:** comparação metrológica de três métodos analíticos ELISA, CCD visual e CCD densitométrica na quantificação de aflatoxinas em milho.

**Figura 6.8:** comparação metrológica simultânea de três métodos analíticos ELISA, CCD visual e CCD densitométrica na quantificação de aflatoxinas em milho. Detalhe: o ponto  $P=(0,1,1)$  está fora do sólido.

**Figura 6.9:** coeficiente de variação (CV) em função de cada concentração total encontrada pelos métodos analíticos ELISA e CCD visual e densitométrica.

**Figura 6.10:** Comparação da concentração de cada elemento fornecido pelos laboratórios 1 e 3. Ambos utilizam a técnica analítica ICP-OES.

**Figura 6.11:** Comparação da concentração de cada elemento fornecido pelo laboratório 1 e o valor do certificado de referência.

**Figura 6.12:** Comparação da concentração de cada elemento fornecido pelo laboratório 3 e o valor fornecido pelo certificado de referência.

**Figura 6.13:** comparação metrológica dos três métodos analíticos ELISA, CCD visual e CCD densitométrica na quantificação de metais em soro de sangue humano.

**Figura 6.14:** comparação metrológica simultânea de três métodos analíticos ELISA, CCD visual e CCD densitométrica na quantificação de metais em soro de sangue humano. O ponto  $P= (0, 1,1)$  (sinal vermelho) se encontra no interior do sólido.

**Figura a.1.0:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_0$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_0 = 5.7471$ , segundo a técnica de regressão OLS.

**Figura a.1.1:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_1$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_1 = -0.5408$ , segundo a técnica de regressão OLS.



**Figura a.2.0:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_0$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_0 = 5.7471$ , segundo a técnica de regressão WLS.

**Figura a.2.1:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_1$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_1 = -0.5408$ , segundo a técnica de regressão WLS.

**Figura a.3.0:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_0$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_0 = 5.7471$ , segundo a técnica de regressão BLS.

**Figura a.3.1:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_1$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_1 = -0.5408$ , segundo a técnica de regressão BLS.

**Figura a.4.0:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_0$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_0 = 5.7471$ , segundo a técnica de regressão BELS.

**Figura a.4.1:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_1$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_1 = -0.5408$ , segundo a técnica de regressão BELS.

## LISTA DE TABELAS

**TABELA 6.1:** Valores associados à variável preditora  $x$  e respectivas incertezas.

**TABELA 6.2:** Resposta instrumental  $y$  e respectivas incertezas.

**TABELA 6.3:** Valores dos desvios em segundos de arco, associados à variável preditora  $x$  e respectivas incertezas, dos ângulos entre as faces de um dodecaedro medidos com as duas mesas de índices Moore que constituem o instrumento padrão nacional de medição de ângulo da Itália.

**TABELA 6.4:** Valores dos desvios em segundos de arco, associados à variável resposta instrumental  $y$  e respectivas incertezas, dos ângulos entre as faces de um dodecaedro medidos com o goniômetro automático.

**TABELA 6.5:** Dados para a calibração de um AAS – Ajuste de reta.

**TABELA 6.6:** parâmetros obtidos no ajuste de uma reta, segundo cada método de regressão apresentado abaixo.

**TABELA 6.7:** LD e LQ para cada técnica de regressão.

**TABELA 6.8:** Quantificação de aflatoxina total, utilizando os métodos analíticos ELISA, CCD visual e CCD densitométrica.

**TABELA 6.9:** Incerteza combinada  $u_c$  das fontes que contribuem na determinação de cada elemento acima, para cada laboratório participante.

**TABELA 6.10:** Concentração de cada elemento, para cada laboratório participante, e incerteza expandida  $U$ .

**TABELA 6.11:** Valores certificados e as incertezas expandidas  $U$ .

**TABELA a.1:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com uma replicata.

**TABELA a.2:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com três replicatas.

**TABELA a.3:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com cinco replicatas.

**TABELA a.4:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com sete replicatas.

**TABELA a.5:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com dez replicatas.

**TABELA a.6:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com cinquenta replicatas.

**TABELA a.7:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com cem replicatas.

**TABELA a.8:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com duzentas replicatas.

**TABELA a.9:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com trezentas replicatas.

**TABELA a.10:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com 400 replicatas.

**TABELA a.11:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com 430 replicatas.

**Tabela OLS:** Estimação da tendenciosidade (viés ou bias) na estimação dos parâmetros ajustados pela técnica de regressão OLS no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com várias  $n$  “replicatas”.

**Tabela WLS:** Estimação da tendenciosidade (viés ou bias) na estimação dos parâmetros ajustados pela técnica de regressão WLS no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com várias  $n$  “replicatas”.

**Tabela BLS:** Estimação da tendenciosidade (viés ou bias) na estimação dos parâmetros ajustados pela técnica de regressão BLS no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com várias  $n$  “replicatas”.

**Tabela BELS:** Estimação da tendenciosidade (viés ou bias) na estimação dos parâmetros ajustados pela técnica de regressão BELS no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com várias  $n$  “replicatas”.

**TABELA a.12:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com uma replicata.

**TABELA a.13:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com três replicatas.

**TABELA a.14:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com cinco replicatas.

**TABELA a.15:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com sete replicatas.

**TABELA a.16:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com dez replicatas.

**TABELA a.17:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com cinquenta replicatas.

**TABELA a.18:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com cem replicatas.

**TABELA a.19:** Parâmetros obtidos ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da função cúbica  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3$  simulada com uma replicata.

**TABELA a.20:** Parâmetros obtidos ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da função cúbica  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3$  simulada com três replicatas.

**TABELA a.21:** Parâmetros obtidos ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da função cúbica  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3$  simulada com cinco replicatas.

**TABELA a.22:** Parâmetros obtidos ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da função cúbica  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3$  simulada com sete replicatas.

**TABELA a.23:** Parâmetros obtidos ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da função cúbica  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3$  simulada com dez replicatas.

**TABELA a.24:** Parâmetros obtidos ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da função cúbica  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3$  simulada com cinquenta replicatas.

**TABELA a.25:** Parâmetros obtidos ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da função cúbica  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3$  simulada com cem replicatas.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- MQMO: método dos quadrados mínimos ordinário.  
OLS: ordinary least squares (OLS = MQMO).  
MQMP: método dos quadrados mínimos ponderado.  
WLS: weighted least squares (WLS = MQMP).  
MQMB: método dos quadrados mínimos bivariado.  
BLS: bivariate least squares (BLS = MQMB).  
MV: método da máxima verossimilhança.  
ML: maximum likelihood (ML = MV).  
MEM: método dos elipsóides mínimos.  
BELS: bivariate Elliptical least squares (BELS = MEM).  
E: valor esperado de uma dada variável aleatória.  
y: variável resposta.  
x: variável regressora.  
e: erro aleatório.  
 $s(x)$ : incerteza associada à variável x.  
 $s(y)$ : incerteza associada à variável y.  
 $cov(x, y)$ : covariância entre a variável resposta y e a variável regressora x.  
 $d^2$ : distância estatística a ser minimizada.  
 $s^2$ : estimador do (verdadeiro e desconhecido) parâmetro populacional  $\sigma$ .  
 $\hat{b}$ : estimador do (verdadeiro e desconhecido) parâmetro b.  
 $V_{\hat{b}}$ : matriz de variâncias e covariâncias do parâmetro estimado  $\hat{b}$ .  
 $V_y$ : matriz de variâncias e covariâncias da variável resposta instrumental y.  
**X**: matriz de planejamento (matriz design).  
a= intercepto da reta  $y = a + bx$ .  
b= inclinação da reta  $y = a + bx$ .  
 $w_i$ : inverso da variância do erro aleatório  $e_i$ . Peso associado ao i-ésimo ponto experimental.  
 $x_*$ : valor particular assumido pela variável regressora x.  
 $y_*$ : valor particular assumido pela variável resposta y.  
 $\hat{b}_0$  = intercepto da reta  $y = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x$ .  
 $\hat{b}_1$  = inclinação da reta  $y = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x$ .  
 $s^2(y_*)$ : Variância da variável resposta y estimada no ponto  $y = y_*$ .  
 $c_i$ : coeficiente de sensibilidade.  
m = grau do polinômio a ser ajustado.  
 $\alpha$  = nível de significância ou probabilidade associada.  
CLCA: curvas de limite de confiança do ajuste.  
CLP: curvas de limite de previsão do ajuste.  
FDP: função de densidade de probabilidade.  
 $y \sim N(\mu, \sigma)$ : a variável y segue a FDP normal de média  $\mu$  e desvio padrão  $\sigma$ .  
LCA: limites de confiança do ajuste.  
LPA: limites de previsão do ajuste.  
I: matriz identidade de ordem n conhecida.  
R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação.

$E(e)$ : valor esperado do erro aleatório.

$\text{var}(e)$ : variância do erro aleatório.

LPI: lei de propagação de incertezas.

ELISA: Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay.

CCD: cromatografia em camada delgada.

ppb: partes por bilhão.

ICP-OES: Induced coupled plasma optical emission spectroscopy.

MRC: material de referência certificado.

VIM: vocabulário internacional de metrologia.

F-AAS: atomic absorption spectroscopy with flame (espectroscopia de absorção atômica com chama).

## SUMÁRIO

### CAPÍTULO INTRODUTÓRIO

Sobre os objetivos matemáticos e químicos do trabalho.....17

### CAPÍTULO 1

A metrologia química e os vários métodos estatísticos de regressão linear.

1.1	Introdução.....	20
1.2	Modelos de regressão.....	20
1.3	Os métodos de estimação dos parâmetros de regressão linear.....	21
1.3.1	Método dos Quadrados Mínimos Ordinário (MQMO).....	21
1.3.2	Método dos Quadrados Mínimos Ponderado (MQMP).....	23
1.3.3	Método dos Quadrados Mínimos Bivariado (MQMB).....	23
1.3.3.1	O estimador $\hat{\mathbf{B}}$ dos parâmetros ajustados é de mínima variância.....	25
1.3.3.2	Comparação dos métodos MQMB e MV.....	27
1.3.4	Método dos Elipsóides Mínimos (MEM) (Bivariate Elliptical Least Squares – BELS), um novo Método de Regressão Bivariada.....	27
1.3.4.1	O estimador $\hat{\mathbf{B}}$ do MEM para os parâmetros ajustados é de mínima variância.....	32
1.3.4.2	Comparação dos métodos MEM e MV.....	34
1.3.5	Propriedades das matrizes simétricas e idempotentes.....	34
1.4	Desfecho do Capítulo.....	38

### CAPÍTULO 2

Obtenção de um estimador não tendencioso e consistente dos parâmetros (coeficientes), para ajuste polinomial de grau superior à unidade.

2.1	Introdução.....	40
2.2	Modelo e Bases Teóricas.....	40
2.3	Estimativas dos valores verdadeiros.....	41
2.4	A matriz de covariâncias de $\hat{\beta}$ .....	43
2.5	A qualidade do ajuste.....	45

### CAPÍTULO 3

Cálculo de expressões para a estimativa da incerteza de predição nas variáveis preditora e resposta instrumental, nas várias técnicas de regressão.

3.1	Incerteza na previsão do valor da variável regressora, para $k$ medições da resposta instrumental para o ajuste de reta.....	50
3.2	Incerteza na previsão do valor da variável resposta instrumental para o ajuste de reta.....	54
3.3	Generalização para um polinômio de grau superior.....	49
3.4	Conclusões.....	51

### CAPÍTULO 4

Construção das curvas de limite de confiança (CLCA) e de previsão (CLP) do ajuste.

4.1	Construção das curvas CLCA e CLP.....	52
4.2	Conclusões.....	53

## **CAPÍTULO 5**

Análise Multivariada.

5.1	Introdução.....	54
5.2	Análise de Regressão Linear Múltipla.....	55
5.3	Regressão Linear Múltipla Univariada Ordinária.....	55
5.4	Regressão Linear Múltipla Multivariada Ponderada.....	57
5.5	Conclusões.....	59

## **CAPÍTULO 6**

Aplicações da teoria desenvolvida à Química e à Metrologia.

6.1	Aplicação Comparativa entre MQMB e MEM: dados de Pearson e York.....	60
6.2	Comparação Metrológica de Dois Instrumentos de Medição de Ângulo Entre as faces de um Sólido.....	62
6.3	A calibração de um espectrômetro de absorção atômica (AAS).....	64
6.4	Construção das curvas de limite do limite de confiança do ajuste (CLCA) e do limite de previsão (CLP) de um exemplo particular.....	65
6.5	Comparação de três métodos analíticos.....	69
6.6	Comparações Interlaboratoriais.....	74

## **APÊNDICE**

Primeira simulação: dados de Pearson e York.....	81
Segunda simulação: Ajuste de polinômio de grau dois (parábola).....	97
Terceira simulação: Ajuste de polinômio de grau três (curva cúbica).....	108

<b>CONCLUSÃO FINAL SOBRE AS VÁRIAS TÉCNICAS DE REGRESSÃO (OLS, WLS, AJUSTE, BLS, BELS) ABORDADAS NESTE TRABALHO.....</b>	<b>123</b>
--	------------

<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>127</b>
-------------------------	------------

<b>FONTES DE PROGRAMAS.....</b>	<b>130</b>
---------------------------------	------------



## CAPÍTULO INTRODUTÓRIO

### Sobre os objetivos matemáticos e químicos do trabalho.

Este trabalho se propõe ao desenvolvimento de novos métodos estatísticos e matemáticos a ser utilizados no tratamento dos dados das medições químicas, uma vez que resultados de análises químicas são decisivos nos processos envolvendo disputas, inclusive entre nações ou blocos econômicos, quando tais resultados são utilizados para se estabelecer judicialmente a culpa e a inocência entre as partes envolvidas no litígio.

Sendo assim, é natural a exigência de que um dado resultado analítico possua um grau de confiança adequado ao uso pretendido.

Esses novos métodos matemáticos e estatísticos desenvolvidos nesse trabalho se constituem, no momento, a melhor alternativa para a interpretação dos dados químicos e para a aquisição segura do máximo de informação a ser extraída do sistema sob medição [1].

Os métodos matemáticos e estatísticos desenvolvidos no trabalho se propõem a obter estimadores dos parâmetros verdadeiros (e desconhecidos!) quando se busca desenvolver novos métodos de regressão conceitualmente corretos, que devem levar em consideração o comportamento das incertezas da grandeza controlada, a concentração dos padrões, o comportamento das incertezas das respostas instrumentais, de modo a garantir a qualidade da análise química.

Neste processo de se garantir a qualidade do resultado analítico, é consenso mundial que o resultado de uma medição não estará completo se não vier acompanhado de alguma estimativa de sua incerteza [1,32].

Também, a concentração do analito e o componente de incerteza somente serão corretamente estimados se o método de regressão conceitualmente correto for utilizado na obtenção dos parâmetros ajustados da curva de calibração. Finalmente, deve-se estimar o componente de incerteza do analito na amostra de ensaio devido à calibração.

A escolha do método de regressão conceitualmente correto depende do comportamento das incertezas da grandeza controlada, em calibrações de métodos químicos, a concentração dos padrões, e do comportamento das incertezas das respostas instrumentais na faixa de calibração. É, portanto, imprescindível que se conheça os fundamentos conceituais, as vantagens e as restrições de cada método de regressão a fim de se fazer a escolha correta, de modo a garantir a qualidade do resultado da medição, isto é, a análise química.

Atualmente, utiliza-se quase que indiscriminadamente a técnica de regressão denominada “método dos quadrados mínimos ordinário (OLS – ordinary least squares)” [2-12], quando as hipóteses estatísticas desta técnica nem sempre são satisfeitas pelas condições experimentais. Em verdade, de um modo geral, muitos usuários de softwares sequer conhecem as condições exigidas para seu uso. Tais exigências são colocadas nesse trabalho, e vários exemplos aplicativos mostram claramente a obtenção dos parâmetros de regressão contendo erros sistemáticos. Tais exemplos são mostrados no capítulo 6 e no apêndice.

Outro método de regressão, um pouco melhor, é denominado “método dos quadrados mínimos ponderado (WLS – weighted least squares)” [2-4, 9, 12, 13, 22], mas que também pode levar à obtenção de parâmetros contendo erro sistemático, quando supõe a ausência de incertezas na variável preditora (variável controlada, ou concentração do padrão de calibração). Vários exemplos envolvendo simulação apresentados no apêndice mostram claramente a obtenção de parâmetros da regressão contendo erros sistemáticos.

Este trabalho vem, finalmente, propor novos métodos de regressão que superam as limitações dos métodos de regressão atualmente disponíveis.

O primeiro destes novos métodos é chamado de “método dos quadrados mínimos bivariado (MQMB)”. Este método de regressão é superior aos outros anteriores a ele por levar em consideração as incertezas de ambas variáveis regressora e de resposta. O caso particular do ajuste de reta foi inicialmente desenvolvido pelo Grupo de Quimiometria e Qualidade da Universidade de Rovira i Virgili [5-6]. Neste trabalho, corrigimos os erros encontrados no trabalho deste grupo.

O Método dos Quadrados Mínimos Bivariado (MQMB) [BLS] proposto por Sprent, P. [27] e desenvolvido por Lisý, J. M. [28] e pelo Grupo de Tarragona [5-6] representou uma significativa melhoria, relativamente aos métodos disponíveis na época, no sentido de que ele levava em consideração as incertezas presentes nas duas variáveis sem nenhuma hipótese adicional, ao contrário dos demais, que eram considerados restritivos.

O Método dos Elipsóides Mínimos – MEM (Bivariate Elliptical Least Squares – BELS), um novo método de regressão bivariada, consiste em uma técnica inédita para a aplicação de métodos estatísticos e matemáticos de regressão aos problemas relacionados à Química e à Metrologia (ciência da medição).

O MEM também leva em consideração as estimativas das incertezas nos dois eixos oriundas das medições realizadas das variáveis regressora e resposta, porém possui uma grande vantagem sobre o MQMB: a de fornecer parâmetros que possuem menor incerteza associada.

Os resultados confirmam o melhor desempenho do MEM relativamente ao MQMB. O Capítulo 6 disponibiliza as aplicações da teoria desenvolvida, bem como o Apêndice. Vemos que os parâmetros obtidos na técnica MEM possuem incerteza associada menor do que os parâmetros obtidos no MQMB, para um mesmo número de medições realizadas. Isso significa uma redução de custos e uma melhoria na obtenção dos valores dos parâmetros estimados (que são desconhecidos!) ao se optar pela técnica MEM.

---

Um pouco de história: como tudo começou, com Gauss.

O Teorema de Gauss dos mínimos quadrados [22,32] e um pouco da vida deste gênio.

Friedrich Karl Gauss nasceu no Principado de Brunswick-Wolfenbuttel, em um lar bastante carente. Sua mãe, analfabeta, sequer o registrou ao nascer. Ela só se lembrou de que ele nascera numa quarta-feira, oito dias antes da Ascensão, que acontece 40 dias após a Páscoa. Em 1792, o duque de Brunswick, percebendo sua grande inteligência, resolveu lhe conceder uma bolsa de estudos, a fim de que Gauss prosseguisse em sua educação. Ele foi enviado para a conclusão do ensino secundário no ano de 1792, tendo concluído o curso em 1795. Durante este período ele formulou o método dos mínimos quadrados (clássico ou ordinário). Sua escola lhe concedeu uma bolsa de estudos, e ele ingressou no ensino superior na Universidade de Gottingen entre 1795 e 1798. Em agosto de 1799, ele obteve o título de doutor na Universidade de Helmstad, enunciando e provando o teorema fundamental da álgebra. Foi eleito em 12/04/1804 Membro da Royal Society. Em 1807, ele finalmente optou por um lugar na astronomia. Foi nomeado professor de astronomia e diretor do observatório de Gottingen, apesar de não gostar de ensinar.

Em 1809, ele publicou um trabalho de grande importância para o movimento dos corpos celestes que contém o desenvolvimento do método dos quadrados mínimos (ordinário), um procedimento que tem sido utilizado em todas as ciências, para minimizar o impacto do erro de medição .

Em 1818, Gauss iniciou um levantamento geodésico do estado de Hanover, obra que levou ao desenvolvimento de distribuições normais para descrever os erros de medição e inclui um interesse em geometria diferencial. Seu Egregium Theorema permitiu estabelecer uma propriedade importante da noção de curvatura.

No dia 23 de fevereiro de 1855, Gauss morreu em Gottingen no reino de Hanover. Mas, e o teorema dos mínimos quadrados (clássico ou ordinário)? Ei-lo!

Teorema dos quadrados mínimos, de Gauss: Seja  $\mathbf{Y} = \mathbf{Z}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon}$ , onde  $E(\boldsymbol{\varepsilon}) = 0$ ,

$$\text{cov}(\boldsymbol{\varepsilon}) \equiv E(\boldsymbol{\varepsilon}\boldsymbol{\varepsilon}') = \sigma^2 \mathbf{I} \quad \text{e} \quad \text{posto}(\mathbf{Z}) = m+1 \quad \text{completo.}$$

O estimador  $\hat{\boldsymbol{\beta}} = (\mathbf{Z}'\mathbf{Z})^{-1} \mathbf{Z}'\mathbf{Y}$  de  $\boldsymbol{\beta}$  satisfaz:

$$(i) \quad E(\hat{\boldsymbol{\beta}}) = \boldsymbol{\beta}, \quad \text{cov}(\hat{\boldsymbol{\beta}}) = \sigma^2 (\mathbf{Z}'\mathbf{Z})^{-1}, \quad \text{onde } s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n-m-1}, \quad E(s^2) = \sigma^2$$

(ii) Também, para qualquer  $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^m$ , o estimador  $\mathbf{c}'\hat{\boldsymbol{\beta}}$  de  $\mathbf{c}'\boldsymbol{\beta}$  dado por  $\mathbf{c}'\hat{\boldsymbol{\beta}} = c_0\hat{\beta}_0 + c_1\hat{\beta}_1 + \dots + c_m\hat{\beta}_m$

Possui a menor variância possível dentre todos os estimadores lineares não tendenciosos da forma  $\mathbf{a}'\mathbf{Y} = a_1Y_1 + a_2Y_2 + \dots + a_nY_n$ .

# CAPÍTULO 1

## A Metrologia Química e os Vários Métodos Estatísticos de Regressão Linear.

### 1.1 Introdução

O desenvolvimento tecnológico tem permitido uma sofisticação crescente das técnicas de medição. Esse fato, impulsionado pela proliferação de computadores nos laboratórios químicos, teve como consequência a necessidade de tratamentos de dados mais complexos do ponto de vista matemático e estatístico, buscando relacionar os sinais obtidos com os resultados desejados.

Em inúmeras técnicas de medição, não se obtém uma informação direta do resultado, mas sim uma grande quantidade de sinais que podem ser tratados para uma possível quantificação da grandeza de interesse. Em sistemas desse tipo, a conversão da resposta instrumental no dado químico de interesse exige a utilização de técnicas de inferência estatística, álgebra linear e análise numérica. Essas técnicas se constituem, no momento, a melhor alternativa para a interpretação dos dados e para a aquisição segura do máximo de informação sobre o sistema sob medição.

Essas técnicas estatísticas e matemáticas constituem ferramenta fundamental para a metrologia, “a ciência da medição” (cf. definição 2.1 em [1]), a qual abrange todos os aspectos técnicos e práticos relacionados às medições. Sua principal finalidade é garantir a confiável e segura comparabilidade de resultados obtidos em locais e momentos diferentes.

A utilização desse ferramental é imprescindível para o tratamento dos dados das medições químicas e fazem parte do arcabouço conceitual da metrologia química.

Atualmente, é prática comum entre os diferentes países estabelecer a exigência legal da introdução de medidas de garantia da qualidade nos laboratórios de química analítica e de critérios mínimos de desempenho dos métodos analíticos. Essa exigência é ainda mais importante nos blocos econômicos.

A fim de que um resultado de medição possa ser comparável a outro resultado em qualquer tempo e lugar, esse resultado deve ser rastreável aos padrões internacionais, ser exato e preciso o suficiente para o propósito de seu uso. Para garantir sua rastreabilidade, as incertezas dos padrões de calibração dos níveis superiores da cadeia de rastreabilidade devem ser adequadamente transferidas ao resultado da medição. Portanto, ao se construir a curva de calibração de um instrumento de medição analítica, deve-se levar em conta todas as fontes de incertezas presentes nos dois eixos da curva de calibração.

### 1.2 Modelos de Regressão

Um modelo de regressão é um modelo estatístico no qual se supõe que o valor esperado de uma variável depende do valor observado de outras variáveis, através de uma relação funcional com uma forma específica. É um modelo que se desenvolve a partir de uma equação da forma

$$E(Y|X = x) = g(x), \quad \text{com } x \in \mathbb{R}^n, \quad n \geq 1$$

A essa equação dá-se o nome de equação de regressão ou de superfície de resposta. A variável  $X$  é denominada de variável regressora, enquanto que  $Y$  é chamada de variável resposta. Trata-se de uma variável aleatória, observável, cujo valor esperado condicionado pelo valor de  $x$  é expresso como uma função  $g(x)$ .

A natureza aleatória da variável  $Y$  é formalizada considerando os erros aleatórios (cf. definição 3.13 em [1]) que a variável pode assumir em relação ao valor médio. Assim, o modelo de regressão é também caracterizado pela equação:

$$y = g(x) + e, \text{ com } E(e) = 0$$

Acima,  $E$  denota o valor esperado (esperança matemática) da variável aleatória em questão.

A função de regressão  $g(x)$  é especificada através de um conjunto de parâmetros. Se estivermos ajustando um polinômio de grau  $m$  aos  $n$  pares de medições realizadas  $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ , então a equação de regressão é dada por:

$$y_i = b_0 + b_1 x_i + \dots + b_m x_i^m + e_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.1)$$

Note-se que a função de regressão é linear apenas nos parâmetros  $b_i$  a se ajustar, não o sendo nas variáveis  $x_i$ . Tais parâmetros (desconhecidos) serão estimados com base nas  $n$  medições realizadas. No caso de ajuste de uma reta, devemos ter  $m = 1$ .

### 1.3 Os métodos de estimação dos parâmetros de regressão linear

#### 1.3.1 Método dos Quadrados Mínimos Ordinário – MQMO

Rigorosamente, este método só pode ser usado caso sejam obedecidas às seguintes condições [2-4]:

(i) As incertezas de  $x_i$  devem ser todas nulas:  $s(x_i) = 0, i = 1, 2, \dots, n$  (1.1)

(ii) As covariâncias entre  $x_i$  e  $y_i$  devem ser todas iguais a zero:

$$\text{cov}(x_i, y_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.2)$$

(iii) As incertezas de  $y$  devem ser estatisticamente iguais para todos os pontos:

$$s(y_i) = s(y_j) = \sigma, \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (1.3)$$

Esta é a chamada condição de homoscedasticidade.

As covariâncias entre diferentes valores da variável resposta instrumental  $y$  não precisam ser nulas. Caso isso se verifique, a matriz  $\mathbf{V}_y$  de variâncias e covariâncias da variável resposta instrumental será uma matriz do tipo diagonal, e os cálculos se simplificam.

Do ponto de vista experimental, a condição (i) acima não pode ser estritamente obedecida, pois a variável regressora é uma grandeza mensurável (cf. definição 1.1 em [1]) e, portanto, apresenta incertezas em seus valores. Toleram-se, no entanto, o uso do MQMO quando as incertezas da variável regressora são desprezíveis, quando

comparadas com as incertezas de  $y$ . Para o caso do ajuste da reta  $y_i = b_0 + b_1 x_i$ , devemos ter:

$$|b_1|s(x_i) \ll s(y_i) \quad (1.4)$$

O objetivo de cada método de regressão, particularmente o método dos quadrados mínimos ordinário, é encontrar o polinômio “mais próximo” do conjunto das observações, determinando os estimadores dos coeficientes de regressão

$\hat{\mathbf{b}} = [\hat{b}_0 \quad \hat{b}_1 \quad \dots \quad \hat{b}_m]^t$  que minimizam a soma dos quadrados das distâncias entre os pontos observados e o polinômio ajustado, medindo as distâncias, no caso, verticais.

Então, os estimadores de quadrados mínimos são obtidos como solução do problema:

$$d = \min \sum_{i=1}^n (e_i^2) = \min \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{b}_0 - \hat{b}_1 x_i - \dots - \hat{b}_m x_i^m)^2 \quad (1.5)$$

Tais estimadores são dados por [2-12]:

$$\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y} \quad (1.6)$$

Onde

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & \dots & x_1^m \\ 1 & x_2 & \dots & x_2^m \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_n & \dots & x_n^m \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

A matriz  $\mathbf{X}$  é chamada de “matriz planejamento”, pois está relacionada aos valores pré-escolhidos da grandeza controlada  $\mathbf{X}$  (e.g., padrões de calibração). Os valores da variável resposta, previstos pelo polinômio ajustado, são estimados por  $\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}\hat{\mathbf{b}}$ , enquanto que a matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros,  $\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{b}}}$ , é dada por:

$$\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{b}}} = s^2 (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \quad (1.8)$$

Onde  $s^2$ , estimador de  $\sigma^2$ , é dado por:

$$s^2(\hat{\mathbf{y}}) = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - m - 1}, \quad E(s^2) = \sigma^2 \quad (1.9)$$

Note-se que as hipóteses estatísticas desta técnica de regressão nem sempre são satisfeitas. Seu uso indiscriminado pode levar a uma má estimativa dos parâmetros, que por sua vez levará a previsões erradas na grandeza de interesse, conduzindo a erros sistemáticos (cf. definição 3.14 em [1]), estimativa incorreta da incerteza, perda de rastreabilidade (cf. definição 6.10 em [1]) e confiabilidade metrológica, além de prejuízos materiais e econômicos.

### 1.3.2 Método dos Quadrados Mínimos Ponderado – MQMP

Outro método de regressão, um pouco melhor, é o denominado Método dos Quadrados Mínimos Ponderado – MQMP (Weighted Least Squares – WLS) que leva em consideração a heteroscedasticidade presente na variável resposta, mas ainda pressupõe ausência de incertezas na variável regressora.

A estatística a ser minimizada é dada por:

$$d = \min(\mathbf{e}'\mathbf{V}_y^{-1}\mathbf{e}) = \min\left[(\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}})' \mathbf{V}_y^{-1} (\mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}})\right] \quad (1.10)$$

$$\mathbf{V}_y = \begin{bmatrix} s^2(y_1) & \text{cov}(y_1, y_2) & \cdots & \text{cov}(y_1, y_n) \\ \text{cov}(y_2, y_1) & s^2(y_2) & \cdots & \text{cov}(y_2, y_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}(y_n, y_1) & \text{cov}(y_n, y_2) & \cdots & s^2(y_n) \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

$\mathbf{V}_y$  é a matriz das variâncias e covariâncias das respostas instrumentais ou variável dependente  $y$ .

Tais estimadores são dados por [2-4, 9, 12, 13, 22]:

$$\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}'\mathbf{V}_y^{-1}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{V}_y^{-1}\mathbf{y} \quad (1.12)$$

No caso particular em que não haja covariância entre os diversos níveis da variável resposta, i.e.,  $\text{cov}(y_i, y_j) = 0$ , se  $i \neq j$ , a estatística a minimizar se reduz a:

$$d = \min(\mathbf{e}'\mathbf{V}_y^{-1}\mathbf{e}) = \min \sum_{i=1}^n \left( (y_i - \hat{y}_i)^2 s^{-2}(y_i) \right) = \min \sum_{i=1}^n \left( y_i - \hat{b}_0 - \hat{b}_1 x_i - \cdots - \hat{b}_m x_i^m \right)^2 s^{-2}(y_i) \quad (1.13)$$

Onde  $\mathbf{V}_y = \text{diag} [s^2(y_1) \quad s^2(y_2) \quad \cdots \quad s^2(y_n)]$ . As matrizes  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{y}$  são definidas na eq. (1.7). A matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros,  $\mathbf{V}_{\hat{b}}$ , é dada por:

$$\mathbf{V}_{\hat{b}} = (\mathbf{X}'\mathbf{V}_y^{-1}\mathbf{X})^{-1} \quad (1.14)$$

### 1.3.3 Método dos Quadrados Mínimos Bivariado – MQMB

Apresentaremos agora a regressão linear dos coeficientes (parâmetros) de um polinômio, levando em consideração as incertezas de ambas variáveis regressora e de resposta. O caso particular do ajuste de uma reta foi inicialmente desenvolvido pelo Grupo de Quimiometria e Qualidade da Universidade de Rovira i Virgili [5-6].

O ajuste é feito levando-se em consideração as incertezas de ambas as variáveis (grandezas) da ordenada e abscissa, bem como possíveis correlações entre elas, através da Lei de Propagação de Incertezas [7]:

$$s^2(e_i) = s^2(y_i) + \left( \sum_{k=1}^m k \hat{b}_k x_i^{k-1} \right)^2 s^2(x_i) + 2 \left( \sum_{k=1}^m k \hat{b}_k x_i^{k-1} \right) \text{cov}(x_i, y_i) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.15)$$

Note que, na hipótese de o modelo matemático ajustado ser o verdadeiro modelo associado à população dos pontos, a variância do erro aleatório  $e_i$ ,

$\text{var}(e_i) = s^2(e_i)$ , dada pela eq. (1.15), pode ser particionada em duas parcelas ou

contribuições. A primeira contribuição é aquela devida ao erro aleatório experimental da real medição da resposta experimental,  $\text{var}(e_i, y_i) = s^2(y_i)$ . Essa contribuição está associada à incerteza da medição da resposta experimental  $u(y_i)$ . A segunda

contribuição para a variância do erro experimental,  $\text{var}(e_i, x_i)$ , é aquela devida ao erro aleatório (incerteza) da medição da variável regressora e sua correlação com a variável resposta. Essa contribuição é dada pelas duas últimas parcelas da eq. (1.15).

Vamos então definir uma função distância estatística  $d$ , onde cada ponto  $(x_i, y_i)$  seja ponderado por uma função de sua incerteza. Tais incertezas serão denotadas por  $s(x_i)$  e  $s(y_i)$ , respectivamente. Seja

$$\hat{y}_i = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_i + \hat{b}_2 x_i^2 + \dots + \hat{b}_m x_i^m \quad i = 1, 2, \dots, n$$

O erro de regressão  $e_i$ , cujo valor esperado é nulo, é dado por:

$$e_i \equiv y_i - \hat{y}_i = y_i - (\hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_i + \hat{b}_2 x_i^2 + \dots + \hat{b}_m x_i^m) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

A estatística  $d$  é definida como sendo:

$$d = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{s^2(e_i)} = \sum_{i=1}^n e_i^2 w_i \quad (1.16)$$

Onde  $w_i \equiv (s^2(e_i))^{-1} = s^{-2}(e_i)$  (1.17)

A fim de se estimar os parâmetros  $\hat{b}_0, \hat{b}_1, \dots, \hat{b}_m$  para os quais  $d$  atinge o ponto de mínimo, deve-se calcular as derivadas parciais de  $d$  com relação a cada um dos parâmetros e igualar cada uma delas a zero, resolvendo-se o sistema de equações resultante.

$$\frac{\partial d}{\partial \hat{b}_k} = \sum_{i=1}^n \left\{ 2e_i w_i \left( \frac{\partial e_i}{\partial \hat{b}_k} \right) + e_i^2 \left( \frac{\partial w_i}{\partial \hat{b}_k} \right) \right\}$$

$$\left( \frac{\partial e_i}{\partial \hat{b}_k} \right) = -x_i^k, \quad \left( \frac{\partial w_i}{\partial \hat{b}_k} \right) = -w_i^2 \left( \frac{\partial w_i^{-1}}{\partial \hat{b}_k} \right) \quad k = 0, 1, \dots, m$$

$$\frac{\partial d}{\partial \hat{b}_k} = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n e_i w_i x_i^k = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial w_i^{-1}}{\partial \hat{b}_k} \right) (e_i w_i)^2 \quad k = 0, 1, \dots, m \quad (1.18)$$

Escrevendo o conjunto de equações (1.18) na forma matricial:

$$\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{e} = -\left( \frac{1}{2} \right) (\mathbf{W} \mathbf{e})' (\mathbf{W} \mathbf{e}) \left( \frac{\partial \mathbf{W}^{-1}}{\partial \hat{\mathbf{b}}} \right) \quad (1.19)$$

Usando o fato de que  $\mathbf{e} = \mathbf{y} - \mathbf{X} \hat{\mathbf{b}}$ , a matriz à esquerda da eq. (1.19) pode ser aberta, dando origem à seguinte expressão:

$$\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{e} = \mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{y} - (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X}) \hat{\mathbf{b}}$$

Substituindo esse resultado na eq. (1.19) obtemos a equação do estimador dos parâmetros ajustados de acordo com o MQMB:

$$(\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X}) \hat{\mathbf{b}} = \mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{y} + \frac{1}{2} (\mathbf{W} \mathbf{e})' (\mathbf{W} \mathbf{e}) \left( \frac{\partial \mathbf{W}^{-1}}{\partial \hat{\mathbf{b}}} \right) \quad (1.20)$$

A eq.(1.20) também pode ser escrita como:

$$\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \left\{ \mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{y} + (1/2) (\mathbf{W} \mathbf{e})' (\mathbf{W} \mathbf{e}) \left( \frac{\partial \mathbf{W}^{-1}}{\partial \hat{\mathbf{b}}} \right) \right\} = (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \{ \mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{y} - \mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{e} \} \quad (1.21)$$

Onde a última igualdade se deve à eq.(1.19) e



$$\mathbf{W} = \text{diag} [w_1 \quad w_2 \quad \cdots \quad w_n] \quad (1.22)$$

$\mathbf{X}$  e  $\mathbf{y}$  definidos na eq. (1.7).

O vetor  $\mathbf{e}$  dos erros aleatórios é definido como sendo:

$$\mathbf{e} = [e_1 \quad e_2 \quad \cdots \quad e_n]^t = \mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}} = \mathbf{y} - \mathbf{X}\hat{\mathbf{b}} \quad (1.23)$$

O sistema de equações (1.20) fornece como estimador dos parâmetros a expressão:

$$\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \{ \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{y} - \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{e} \} \quad (1.21)$$

Nesse ponto, vamos propor de se usar como novo estimador dos parâmetros de regressão, o estimador de MQMB mais simples dado pela eq. (1.21):

$$\hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{y} \quad (1.24)$$

Onde os vetores e matrizes da eq.(1.24) são definidos como antes.

O valor de cada parâmetro ajustado  $\hat{b}_i$  é obtido resolvendo-se o conjunto de equações (1.24) iterativamente, uma vez que os valores de  $w_i$  dependem funcionalmente dos valores ajustados dos parâmetros  $\hat{b}_i \quad i=1,2,\dots,n$  através da equação (1.15) abaixo:

$$w_i^{-1} = s^2(y_i) + \left( \sum_{k=1}^m k \hat{b}_k x_i^{k-1} \right)^2 s^2(x_i) + 2 \left( \sum_{k=1}^m k \hat{b}_k x_i^{k-1} \right) \text{cov}(x_i, y_i) \quad i=1,2,\dots,n \quad (1.15)$$

Vamos agora estimar a matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros, segundo o estimador definido na eq. (1.24).

A matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros,  $\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}}$ , é dada por:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} &= E \left[ (\mathbf{B} - E(\hat{\mathbf{B}})) (\mathbf{B} - E(\hat{\mathbf{B}}))^T \right] \\ \mathbf{e} &= \mathbf{y} - \hat{\mathbf{y}}, \quad E(\mathbf{e}) = 0, \quad \text{var}(\mathbf{e}) = E(\mathbf{e}\mathbf{e}^t) = \mathbf{W}^{-1}, \quad \hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{y} \\ \hat{\mathbf{B}} &= (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{y} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}(\mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{e}) = \mathbf{b} + (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{e} \\ \text{cov}(\hat{\mathbf{B}}) &\equiv \mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W} \text{var}(\mathbf{e}) \mathbf{W}\mathbf{X} (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \\ \text{cov}(\hat{\mathbf{B}}) &\equiv \mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{W}^{-1}\mathbf{W}\mathbf{X} (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \\ \mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} &= (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{I}_n \mathbf{W}\mathbf{X} (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \\ \mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} &= (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X} (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \\ \mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} &= (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \end{aligned} \quad (1.26)$$

Acima, mostramos que a matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros,  $\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}}$ , é dada pela igualdade  $\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1}$ .

### 1.3.3.1 O estimador $\hat{\mathbf{B}}$ dos parâmetros ajustados é de mínima variância

Seja  $\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{e}$ , onde  $E(\mathbf{e}) = 0$ ,  $\text{var}(\mathbf{e}) \equiv E(\mathbf{e}\mathbf{e}^t) = \mathbf{W}^{-1}$ ,  $\text{posto}(\mathbf{X}) = m+1$  completo.

Seja  $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^{m+1}$  um vetor qualquer. Afirmamos que o estimador

$\mathbf{c}'\hat{\mathbf{B}} = c_0\hat{b}_0 + c_1\hat{b}_1 + \cdots + c_m\hat{b}_m$  de  $c'b$  tem a menor variância possível entre todos os

estimadores lineares não tendenciosos de  $c'b$  da forma  $\mathbf{a}'\mathbf{y} = a_1y_1 + a_2y_2 + \cdots + a_ny_n$ .

Prova: Seja  $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^{m+1}$  vetor fixo qualquer, e  $\mathbf{a}'\mathbf{y}$  qualquer estimador não tendencioso de  $\mathbf{c}'\mathbf{b}$ . Então:

$$E(\mathbf{a}'\mathbf{y}) = \mathbf{c}'\mathbf{b} \quad (1.27)$$

$$E(\mathbf{a}'\mathbf{y}) = E(\mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{a}'\mathbf{e}) = \mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b}$$

(1.28)

$$(1.27) = (1.28) \Rightarrow \mathbf{c}'\mathbf{b} = \mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b} \Rightarrow (\mathbf{c}' - \mathbf{a}'\mathbf{X})\mathbf{b} = 0, \text{ incluindo a escolha } \mathbf{b} = (\mathbf{c}' - \mathbf{a}'\mathbf{X})'$$

Isso implica em  $\mathbf{c}' = \mathbf{a}'\mathbf{X}$ .

(1.29)

Para qualquer estimador não tendencioso de  $\mathbf{c}'\mathbf{b}$ .

$$\hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{y}$$

Já foi mostrado que  $E(\hat{\mathbf{B}}) = \mathbf{b}$ ,  $\text{var}(\hat{\mathbf{B}}) = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1}$

$$\mathbf{c}'\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{c}'(\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{y} = (\mathbf{a}^*)' \mathbf{y}, \text{ onde } \mathbf{a}^* = \mathbf{W}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{c} \quad (1.30)$$

Como  $E(\hat{\mathbf{B}}) = \mathbf{b}$ , então  $\mathbf{c}'\hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{a}^*)' \mathbf{y}$  é um estimador não tendencioso de  $\mathbf{c}'\mathbf{b}$ .

Portanto, para qualquer  $\mathbf{a}$  satisfazendo a exigência da não tendenciosidade  $\mathbf{c}' = \mathbf{a}'\mathbf{X}$ :

$$\text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{y}) = \text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{a}'\mathbf{e}) = \text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b}) + \text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{e}) + 2\text{cov}(\mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b}, \mathbf{a}'\mathbf{e})$$

$$\text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b}) = 0$$

$$\text{cov}(\mathbf{U}, \mathbf{V}) = E[(\mathbf{U} - E(\mathbf{U}))(\mathbf{V} - E(\mathbf{V}))]$$

$$\text{cov}(\mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b}, \mathbf{a}'\mathbf{e}) = E[\mathbf{a}'\mathbf{X}(\mathbf{b} - E(\mathbf{b}))\mathbf{a}'(\mathbf{e} - E(\mathbf{e}))] = 0$$

$$\text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{y}) = \text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{e}) = \mathbf{a}' \text{var}(\mathbf{e})\mathbf{a} = \mathbf{a}'\mathbf{W}^{-1}\mathbf{a}$$

$$= (\mathbf{a} - \mathbf{a}^* + \mathbf{a}^*)' \mathbf{W}^{-1} (\mathbf{a} - \mathbf{a}^* + \mathbf{a}^*)$$

$$= (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{W}^{-1} (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*) + (\mathbf{a}^*)' \mathbf{W}^{-1} (\mathbf{a}^*) + 2(\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{W}^{-1} (\mathbf{a}^*)$$

$$(\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{W}^{-1} (\mathbf{a}^*) = (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{W}^{-1} \mathbf{W}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{c} = (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{c} = (\mathbf{a}'\mathbf{X} - \mathbf{a}^{*\prime}\mathbf{X})(\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{c} \quad (1.31)$$

$\mathbf{a}'\mathbf{X} = \mathbf{c}'$ , por (1.29). Também:  $(\mathbf{a}^*)' \mathbf{X} = \mathbf{c}'(\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X} = \mathbf{c}'$ . Então, (1.31) = 0.

$$\text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{y}) = (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{W}^{-1} (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*) + (\mathbf{a}^*)' \mathbf{W}^{-1} (\mathbf{a}^*)$$

Como  $\mathbf{a}^*$  é fixo e  $(\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{W}^{-1} (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)$  é positivo, a menos que  $\mathbf{a} = \mathbf{a}^*$ , então  $\text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{y})$

é minimizada pela escolha de  $\mathbf{a} = \mathbf{a}^*$ :  $\text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{y}) \geq \text{var}((\mathbf{a}^*)' \mathbf{y})$ .

$$(\mathbf{a}^*)' \mathbf{y} = \mathbf{c}'\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{c}'(\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{y}$$

$$\text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{y}) \geq \text{var}((\mathbf{a}^*)' \mathbf{y})$$

$$\text{var}((\mathbf{a}^*)' \mathbf{y}) = (\mathbf{a}^*)' \mathbf{W}^{-1} (\mathbf{a}^*)$$

$$= (\mathbf{c}'(\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}) \mathbf{W}^{-1} (\mathbf{W}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{c})$$

$$= \mathbf{c}'(\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{c}$$

$$= \mathbf{c}' (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{c}$$

$$= \mathbf{c}' \text{var}(\hat{\mathbf{B}}) \mathbf{c}$$

Seja  $\mathbf{c} = [1 \ 1 \ \dots \ 1] \in \mathbb{R}^{m+1}$ . Então,  $\text{var}(\mathbf{a}' \mathbf{y}) \geq \text{var}((\mathbf{a}^*)' \mathbf{y}) = \mathbf{c}' \text{var}(\hat{\mathbf{B}}) \mathbf{c} = \sum_{k=0}^m \hat{b}_k^2$ .

Portanto, mostramos que de todos os estimadores lineares da forma  $\mathbf{a}' \mathbf{y} = a_1 y_1 + a_2 y_2 + \dots + a_n y_n$  de  $\mathbf{c}' \hat{\mathbf{B}} = c_0 \hat{b}_0 + c_1 \hat{b}_1 + \dots + c_m \hat{b}_m$ , o estimador de  $\mathbf{b}$  dado por  $\hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{y}$  é o de menor variância na classe destes estimadores.

### 1.3.3.2 Comparação dos métodos MQMB e da máxima verossimilhança (MV)

Seja  $\mathbf{y} = \mathbf{X} \mathbf{b} + \mathbf{e}$ , posto  $(\mathbf{X}) = m+1$  completo e  $\mathbf{e} \in N(0, \mathbf{W}^{-1})$ .

Então, o estimador de máxima verossimilhança de  $\mathbf{b}$  é o mesmo que o obtido pelo método dos quadrados mínimos bivariado.

Prova:  $\mathbf{W} = \text{diag}[w_1 \ w_2 \ \dots \ w_n]$ .

A função verossimilhança para  $\mathbf{b}$  e  $w_i$  é dada por

$$L = L(\mathbf{b}, w_i) = \prod_{i=1}^n \frac{1}{w_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} e_i^2 w_i\right) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2} |\mathbf{W}|} \exp\left[-\frac{1}{2} (\mathbf{y} - \mathbf{X} \mathbf{b})' \mathbf{W} (\mathbf{y} - \mathbf{X} \mathbf{b})\right]$$

A função verossimilhança  $L$  é maximizada quando

$$(\mathbf{y} - \mathbf{X} \mathbf{b})' \mathbf{W} (\mathbf{y} - \mathbf{X} \mathbf{b}) = \sum_{i=1}^n e_i^2 w_i = d \text{ atinge seu ponto de mínimo. Ora, essa}$$

minimização de  $d$  nos leva ao estimador da eq. (1.21):

$$\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \{\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{y} - \mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{e}\} \quad (1.21)$$

Portanto, sob a hipótese da normalidade, os métodos MQMB e MV fornecem o mesmo estimador. Como  $\hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{y}$  é, dentre todos os estimadores desta classe, o estimador não tendencioso de mínima variância, então este estimador possui melhores características estatísticas de desempenho do que qualquer um dos dois acima. Concluimos dizendo que o estimador  $\hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{y}$  é o melhor estimador dos parâmetros  $\mathbf{b}$  dentre todos os demais citados nesse trabalho. Sendo um estimador de mínima variância,  $\hat{\mathbf{B}}$  converge para o valor verdadeiro dos parâmetros mais rapidamente, isto é, com um menor número de pontos experimentais e menor número de replicatas. Isso representa uma redução de custo quando do uso desse estimador para o processo de ajuste de calibrações instrumentais e por consequência de ensaios físicos, químicos, etc.

### 1.3.4 Método dos Elipsóides Mínimos – MEM (Bivariate Elliptical Least Squares – BELS), um Novo Método de Regressão Bivariada.

Nessa seção propomos uma técnica inédita para a aplicação de métodos estatísticos e matemáticos de regressão aos problemas relacionados à ciência da medição (metrologia), levando-se em consideração as estimativas das incertezas nos dois eixos oriundas das medições realizadas das grandezas regressora e resposta. Desenvolveremos aqui a teoria desse novo método de regressão para o ajuste de um polinômio de grau  $m$  aos  $n$  pares de dados experimentais:

$$f(x_i) \equiv \hat{y}_i = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_i + \dots + \hat{b}_m x_i^m \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.1)$$

O ajuste é feito levando-se em consideração as cruces de incertezas de ambas as variáveis (grandezas) da abscissa e da ordenada, bem como possíveis correlações entre elas, a saber, variável preditora e resposta instrumental, através da área  $A_{eui}$ .

Essa área pode ser interpretada como sendo aquela de uma espécie de elipse expandida devida às incertezas e a correlação entre as variáveis controlada e independente, que chamaremos de “elipse das incertezas”:

$$A_{eui} \equiv s(x_i)s(y_i) + \text{cov}(x_i, y_i) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.32)$$

Os coeficientes  $b_i$  do verdadeiro polinômio associado aos pontos experimentais  $(x_i, y_i)$  são estimados por  $\hat{b}_i$  utilizando-se uma nova técnica de regressão denominada Método dos Elipsóides Mínimos (MEM).

Esta técnica minimiza a soma ponderada dos quadrados dos erros  $e_i$  obtidos como o produto ponderado dos erros na direção Y e na direção X,  $e_i = \left| w_i e_{y_i} e_{x_i} \right|^{1/2}$ , onde

$$w_i = A_{eui}^{-1} = \left[ s(x_i)s(y_i) + \text{cov}(x_i, y_i) \right]^{-1} \quad (1.33)$$

Os métodos de regressão MQMP (WLS) e MQMB (BLS) minimizam a soma das áreas de quadrados, onde cada quadrado possui lado  $l_i$  dado por:

$$l_i = 2 \left[ s(y_i) + |c_i^{-1}| s(x_i) \right], \quad \text{onde} \quad c_i^{-1} = \sum_{k=1}^m k \hat{b}_k x_i^{k-1}$$

No caso do MQMP todos os  $c_i$  são nulos. As áreas  $A_i$  destes quadrados de lado  $l_i$  são dadas por:

$$A_i = l_i^2 = 4 \left[ s(y_i) + |c_i^{-1}| s(x_i) \right]^2 = 4 \left[ s^2(y_i) + 2 |c_i^{-1}| s(x_i)s(y_i) + c_i^{-2} s^2(x_i) \right]$$

Sendo assim, a técnica MQMB não considera, de fato, uma cruz de incertezas associada a cada medição, mas sim uma barra de erro na variável resposta instrumental, acrescida da contribuição de incerteza presente na variável preditora. Tal método é de certa forma o método dos quadrados mínimos ponderado (MQMP) melhorado.

No entanto, considerando-se uma elipse de semi-eixos  $s(y_i)$  e  $|c_i^{-1}| s(x_i)$ , sua área  $A_e$  será dada por:

$$A_e = \pi s(y_i) |c_i^{-1}| s(x_i) = \pi |c_i^{-1}| s(y_i) s(x_i).$$

Como  $\frac{A_i}{A_e} > 5 \quad \forall c_i \neq 0$ , então um estimador não tendencioso de mínima variância nesta

nova classe de estimadores fornecerá parâmetros com menores incertezas do que aqueles obtidos pelo MQMB. Adicionalmente, um quadrado não pode ser a seção transversal de nenhuma FDP bidimensional, uma vez que a FDP não possuiria derivadas nos pontos de quina do quadrado. O Método dos Elipsóides Mínimos (MEM) é de fato inovador na atualidade, uma vez que uma elipse (ou círculo, como caso particular) pode ser a seção transversal de uma FDP bidimensional, como a normal bivariada, por exemplo. Este fato ocorre devido ao critério adotado na escolha da função a ser minimizada, ou seja, devido ao fato de se levar em consideração uma cruz de incerteza associada a cada ponto, onde uma de suas componentes está associada à variável preditora e a outra associada à resposta instrumental, bem como possíveis correlações entre essas variáveis. Utilizando essa nova técnica de regressão, serão estimados os coeficientes do ajuste, levando em consideração as incertezas presentes nas duas variáveis, bem como possíveis correlações entre elas,

para cada ponto experimental, obtendo assim parâmetros com menores incertezas associadas do que nas outras técnicas de regressão citadas anteriormente. Suponha que tenham sido feitas  $n$  medidas e obtidos os seguintes pares de dados experimentais:

$$(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$$

Suponha também que se deseja ajustar um polinômio de grau  $m$  qualquer a esses dados. Vamos então definir uma função distância estatística  $d$ , onde cada ponto  $(x_i, y_i)$  seja ponderado pelas suas incertezas. Tais incertezas serão denotadas por  $s(x_i)$  e  $s(y_i)$ , onde:

$$s(x_i) = \sqrt{\text{var}(x_i)} \text{ e } s(y_i) = \sqrt{\text{var}(y_i)}, \text{ respectivamente.}$$

Seja  $f$  esse polinômio a ser ajustado, dado por:

$$f(x_i) \equiv \hat{y}_i = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_i + \dots + \hat{b}_m x_i^m \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1.1)$$

O erro de regressão na variável  $y_i$ , denotado por  $e_{y_i}$ , cujo valor esperado é nulo, é dado por:

$$e_{y_i} \equiv |y_i - f(x_i)| = \left| y_i - (\hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_i + \dots + \hat{b}_m x_i^m) \right| \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.34)$$

O erro de regressão na variável  $x_i$ , denotado por  $e_{x_i}$ , cujo valor esperado é nulo, é dado por:

$$e_{x_i} \equiv |x_i - f^{-1}(y_i)| \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.35)$$

O erro de regressão  $e_i$ , cujo valor esperado é zero, é definido como sendo:

$$e_i^2 = |e_{y_i} e_{x_i}| = \left| (y_i - f(x_i))(x_i - f^{-1}(y_i)) \right| \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.36)$$

O erro  $e$ , definido como  $e \equiv (e_x)^{1/2} (e_y)^{1/2}$  possui valor esperado nulo. Vejamos por que.

Seja  $a \equiv e_y^{1/2}$ ,  $b \equiv e_x^{1/2}$ . Então  $a, b \geq 0$ . Também:

$$(a - b)^2 \geq 0 \Rightarrow a^2 - 2ab + b^2 \geq 0 \Rightarrow 2ab \leq a^2 + b^2 \Rightarrow 0 \leq ab \leq \frac{1}{2}(a^2 + b^2)$$

$$\text{Portanto: } 0 = E(0) \leq E(ab) \leq \frac{1}{2} \{E(a^2) + E(b^2)\}$$

$$\text{Logo: } 0 \leq E(e_y^{1/2} e_x^{1/2}) \leq \frac{1}{2} \{E(e_y) + E(e_x)\} = 0 \Rightarrow E(e_y^{1/2} e_x^{1/2}) = E(e) = 0$$

A menos da constante  $\pi$ , a eq. (1.36) define a área de uma elipse de semi-eixos iguais às distâncias, nas direções vertical e horizontal, do ponto experimental à função  $f(x)$  ajustada. Podemos chamá-las de “elipses do ajuste” ou “elipses dos erros” ou “elipses da regressão”.

Associamos a cada ponto experimental  $(x_i, y_i)$  a área  $A_{eui}$  estimada por meio do produto entre a incerteza da variável preditora e a incerteza da variável resposta instrumental, bem como a possível correlação entre elas através da expressão:

$$A_{eui} = s(y_i) s(x_i) + \text{cov}(x_i, y_i) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.32)$$

Essa área  $A_{eui}$  será tanto maior quanto maiores forem as incertezas das medições das variáveis controlada e independente, mas aumenta ou reduz se a correlação entre as variáveis controlada e dependente for positiva ou negativa, respectivamente.  $A_{eui}$  mede a qualidade dos resultados dessas medições.

Usando as definições das equações (1.33) a (1.36), a função distância estatística  $d$  a ser minimizada é definida como sendo:

$$d = \sum_{i=1}^n \frac{\left| (y_i - f(x_i))(x_i - f^{-1}(y_i)) \right|}{s(y_i)s(x_i) + \text{cov}(x_i, y_i)} = \sum_{i=1}^n |e_{y_i} e_{x_i}| w_i = \sum_{i=1}^n e_i^2 w_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.37)$$

A matriz  $\mathbf{W}$  dos pesos é definida como sendo igual a:

$$\mathbf{W} = (\mathbf{W}_x \mathbf{W}_y + \mathbf{W}_{xy})^{-1} \quad (1.38)$$

Onde:

$$\mathbf{W}_x = \text{diag} [s(x_1) \quad s(x_2) \quad \dots \quad s(x_n)] \quad (1.39)$$

$$\mathbf{W}_y = \text{diag} [s(y_1) \quad s(y_2) \quad \dots \quad s(y_n)] \quad (1.40)$$

$$\mathbf{W}_{xy} = \text{diag} [\text{cov}(x_1, y_1) \quad \text{cov}(x_2, y_2) \quad \dots \quad \text{cov}(x_n, y_n)] \quad (1.41)$$

Admitindo-se que a função  $f$  admita inversa, ainda que localmente, podemos escrever:

$f: \square \rightarrow (0 \quad +\infty)$ ,  $f(x_i) = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_i + \hat{b}_2 x_i^2 + \dots + \hat{b}_m x_i^m$  Função.

$$f^{-1}(y_i) \equiv \{z_i \in \square / f(z_i) = y_i\} = \{z_i \in \square / g(z_i) \equiv f(z_i) - y_i = 0\} = g^{-1}(0)$$

Assim,  $f^{-1}(y_i)$  é o conjunto da(s) raiz(es) da função  $g$ , dada por  $g = f - y_i$ . O

polinômio  $g$  possui grau  $m$ , e, portanto, possui  $m$  raízes. Tais raízes podem ser reais ou complexas. As raízes reais podem ser positivas, negativas ou nulas. O  $i$ -ésimo erro na coordenada  $x$ , dado por  $e_{x_i} = |x_i - f^{-1}(y_i)|$ , se refere àquela raiz real para a qual a distância  $|x_i - f^{-1}(y_i)|$  atinge o seu menor valor. Voltemos agora à função distância estatística  $d$  a ser minimizada.

A fim de estimar os parâmetros  $\hat{b}_0, \hat{b}_1, \dots, \hat{b}_m$  para os quais  $d$  atinge o ponto de mínimo, deve-se calcular as derivadas parciais de  $d$  com relação a cada um dos parâmetros e igualar cada uma delas a zero, resolvendo-se o sistema resultante.

$$\frac{\partial d}{\partial \hat{b}_k} = \sum_{i=1}^n \left\{ \left( \frac{\partial e_{y_i}}{\partial \hat{b}_k} \right) w_i e_{x_i} + e_{y_i} w_i \left( \frac{\partial e_{x_i}}{\partial \hat{b}_k} \right) \right\} \quad k = 0, 1, \dots, m \quad (1.42)$$

Primeiramente, suponhamos  $f$  uma função crescente. Assim, devemos ter  $\left( \frac{df}{dx_i} \right) > 0$ .

$$e_{y_i} \equiv y_i - f(x_i) = y_i - (\hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_i + \hat{b}_2 x_i^2 + \dots + \hat{b}_m x_i^m), \quad e_{x_i} \equiv x_i - f^{-1}(y_i)$$

$$\frac{\partial e_{y_i}}{\partial \hat{b}_k} = -\frac{\partial f(x_i)}{\partial \hat{b}_k} = -x_i^k, \quad k = 0, 1, \dots, m \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.43)$$

Pela regra da cadeia, podemos escrever:

$$\frac{\partial e_{x_i}}{\partial \hat{b}_k} = -\frac{\partial f^{-1}(y_i)}{\partial \hat{b}_k} = -\left( \frac{df}{dx_i} \right)^{-1} \left( \frac{\partial f}{\partial \hat{b}_k} \right), \quad k = 0, 1, \dots, m \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$f(x_i) = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_i + \dots + \hat{b}_m x_i^m \Rightarrow \frac{df}{dx_i} = \hat{b}_1 + 2\hat{b}_2 x_i + \dots + m\hat{b}_m x_i^{m-1} = \sum_{k=1}^m k\hat{b}_k x_i^{k-1}, \quad \frac{\partial f}{\partial \hat{b}_k} = x_i^k$$

Portanto:

$$\frac{\partial e_{x_i}}{\partial \hat{b}_k} = -\left( \sum_{k=1}^m k\hat{b}_k x_i^{k-1} \right)^{-1} x_i^k = -c_i x_i^k, \quad \text{onde } c_i = \left( \sum_{k=1}^m k\hat{b}_k x_i^{k-1} \right)^{-1} > 0 \quad (1.44)$$

Inserindo as derivadas (1.43) e (1.44) na eq.(1.42), teremos:

$$-\sum_{i=1}^n x_i^k w_i e_{x_i} = -\sum_{i=1}^n e_{y_i} w_i (-c_i) x_i^k, \quad k = 0, 1, \dots, m \quad (1.45)$$

Escrevendo o sistema (1.45) na sua forma matricial:

$$-\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{e}_x = \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{C}\mathbf{e}_y \quad (1.46)$$

Onde  $\mathbf{C} \equiv \text{diag}[c_1 \quad c_2 \quad \dots \quad c_n]$ ,  $c_i = \left( \sum_{k=1}^m k \hat{b}_k x_i^{k-1} \right)^{-1} > 0$ ,  $i=1,2,\dots,n$ .

Usando o fato de que  $\mathbf{e}_y = \mathbf{y} - \mathbf{X}\hat{\mathbf{b}}$ , a matriz à direita da eq.(1.46) pode ser reescrita, dando origem à seguinte expressão matricial:

$$-\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{e}_x = \mathbf{X}'(\mathbf{W}\mathbf{C})\mathbf{y} - [\mathbf{X}'(\mathbf{W}\mathbf{C})\mathbf{X}]\hat{\mathbf{b}}$$

Portanto:

$$[\mathbf{X}'(\mathbf{W}\mathbf{C})\mathbf{X}]\hat{\mathbf{b}} = \mathbf{X}'(\mathbf{W}\mathbf{C})\mathbf{y} + \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{e}_x \quad (1.47)$$

O valor de cada parâmetro ajustado  $\hat{b}_i$  é obtido resolvendo-se o conjunto de equações (1.47) iterativamente, uma vez que os valores de  $c_i$  dependem dos valores ajustados dos parâmetros  $\hat{b}_i$ . Após esse processo iterativo, os parâmetros ajustados serão dados por:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{b}} &= [\mathbf{X}'(\mathbf{W}\mathbf{C})\mathbf{X}]^{-1} [\mathbf{X}'(\mathbf{W}\mathbf{C})\mathbf{y} + \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{e}_x] \\ &= [\mathbf{X}'(\mathbf{W}\mathbf{C})\mathbf{X}]^{-1} [\mathbf{X}'(\mathbf{W}\mathbf{C})\mathbf{y} + \mathbf{X}'(\mathbf{W}\mathbf{C})\mathbf{e}_y] \end{aligned} \quad (1.48)$$

Onde a última igualdade se deve à eq.(1.46).

Seja  $\mathbf{U} = \mathbf{W}\mathbf{C}$ . Então,  $\mathbf{U} = \text{diag}[u_1 \quad u_2 \quad \dots \quad u_n]$  onde:

$$u_i = w_i c_i = [s(x_i)s(y_i) + \text{cov}(x_i, y_i)]^{-1} \left( \sum_{k=1}^m k \hat{b}_k x_i^{k-1} \right)^{-1} > 0 \quad i=1,2,\dots,n$$

Com esta definição, a eq. (1.48) pode ser reescrita como

$$\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} [\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{y} + \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{e}_x] \quad (1.49)$$

Onde  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{y}$  são definidos na eq. (1.7) e  $\mathbf{W}$  definido na eq. (1.38).

Note a semelhança das eqs. (1.48) e (1.49) com a eq. (1.21) do MQMB. Os resultados anteriores foram obtidos supondo  $f$  função crescente. Eles podem ser facilmente generalizados quando  $f$  for uma função monótona decrescente, isto é, quando

$\left( \frac{df}{dx_i} \right) < 0$ . Os resultados são praticamente os mesmos, com a única diferença de que

agora temos:  $c_i = \left( \frac{df}{dx_i} \right) = \left( \sum_{k=1}^m k \hat{b}_k x_i^{k-1} \right)^{-1} < 0$ . Portanto,  $|c_i| > 0$  e

$$\mathbf{C} = \text{diag}[|c_1| \quad |c_2| \quad \dots \quad |c_n|].$$

A eq. (1.49) pode ser reescrita como:

$$(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})\hat{\mathbf{b}} = \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{y} + \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{e}_x$$

Seja  $E(\cdot)$  um valor esperado de uma estatística. Então:

$$E[(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})\hat{\mathbf{b}}] = E(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{y}) + E(\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{e}_x)$$

Os erros aleatórios  $e_x$  e  $e_y$  têm ambos valores esperados nulo. Também,  $\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{e}_y$ .

Logo:

$$(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})E(\hat{\mathbf{b}}) = \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X}\mathbf{b} \Rightarrow E(\hat{\mathbf{b}}) = \mathbf{b} \quad (1.50)$$

A eq. (1.50) mostra que o estimador dos parâmetros ajustados é não tendencioso, e, portanto, converge em probabilidade para o valor verdadeiro dos parâmetros, quando

o número de medidas (pontos experimentais) aumenta. A propriedade da não tendenciosidade é bastante desejável aos estimadores estatísticos, uma vez que nenhuma correção ao resultado final após o processo iterativo para a obtenção dos parâmetros se faz necessária.

No conjunto de equações acima,  $n$  denota o número de medições realizadas e  $m+1$ , o número de parâmetros ajustados ao modelo proposto. Assim devemos ter  $m+1 \ll n$ . A exemplo do que fizemos quando do desenvolvimento de um novo estimador para o MQMB (vide eq. 1.24), vamos aqui propor uma forma simplificada da eq. (1.49) como estimador do MEM (BELS) para os parâmetros ajustados, a saber:

$$\hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{y} \quad (1.51)$$

Onde os vetores e matrizes da eq. (1.51) são definidos como antes.

O estimador  $\hat{\mathbf{B}}$  é um estimador não tendencioso:

$$\hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{y} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}(\mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{e}_y) = \mathbf{b} + (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{e}_y$$

$$E(\hat{\mathbf{B}}) = E\left[\mathbf{b} + (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{e}_y\right] = E(\mathbf{b}) + (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}E(\mathbf{e}_y) = \mathbf{b}$$

Vamos agora estimar a matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros, segundo o estimador definido na eq. (1.51).

A matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros ajustados,  $\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}}$ , é dada por:

$$\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} = E\left[(\hat{\mathbf{B}} - E(\hat{\mathbf{B}}))(\hat{\mathbf{B}} - E(\hat{\mathbf{B}}))'\right]$$

$$E(\mathbf{e}_y) = 0, \text{ var}(\mathbf{e}_y) \equiv E(\mathbf{e}_y\mathbf{e}_y') = \mathbf{U}^{-1}, E(\hat{\mathbf{B}}) = \mathbf{b}, \hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{y}$$

$$\hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{y} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}(\mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{e}_y) = \mathbf{b} + (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{e}_y$$

$$\text{cov}(\hat{\mathbf{B}}) = \mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U} \text{var}(\mathbf{e}_y) \mathbf{U}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1}$$

$$\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{U}^{-1}\mathbf{U}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1}$$

$$\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{I}_n \mathbf{U}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1}$$

$$\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1}$$

$$\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \quad (1.52)$$

Portanto, mostramos que a matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros ajustados,  $\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}}$ , é dada pela igualdade  $\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1}$ .

#### 1.3.4.1 O estimador $\hat{\mathbf{B}}$ do MEM para os parâmetros é de mínima variância

Seja  $\mathbf{y} = \mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{e}$ , onde  $E(\mathbf{e}) = 0$ ,  $\text{var}(\mathbf{e}) = E(\mathbf{e}\mathbf{e}') = \mathbf{U}^{-1}$ ,  $\text{posto}(\mathbf{X}) = m+1$  completo.

Seja  $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^{m+1}$  um vetor qualquer. Afirmamos que o estimador

$\mathbf{c}'\hat{\mathbf{b}} = c_0\hat{b}_0 + c_1\hat{b}_1 + \dots + c_m\hat{b}_m$  de  $\mathbf{c}'\mathbf{b}$  tem a menor variância possível entre todos os

estimadores lineares não tendenciosos  $\mathbf{c}'\mathbf{b}$  da forma  $\mathbf{a}'\mathbf{y} = a_1y_1 + a_2y_2 + \dots + a_ny_n$  nesta (nova) classe de estimadores.

Prova: Seja  $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^{m+1}$  vetor fixo qualquer, e  $\mathbf{a}'\mathbf{y}$  qualquer estimador não tendencioso de  $\mathbf{c}'\mathbf{b}$ . Então:



$$E(\mathbf{a}'\mathbf{y}) = \mathbf{c}'\mathbf{b} \quad (1.53)$$

$$E(\mathbf{a}'\mathbf{y}) = E(\mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{a}'\mathbf{e}) = \mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b} \quad (1.54)$$

Igualando as eqs. (1.53) e (1.54)  $\Rightarrow \mathbf{c}'\mathbf{b} = \mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b} \Rightarrow (\mathbf{c}' - \mathbf{a}'\mathbf{X})\mathbf{b} = 0$ , incluindo a escolha  $\mathbf{b} = (\mathbf{c}' - \mathbf{a}'\mathbf{X})'$ .

Isso implica que

$$\mathbf{c}' = \mathbf{a}'\mathbf{X} \quad (1.55)$$

Para qualquer estimador não tendencioso de  $\mathbf{c}'\mathbf{b}$ . Já foi mostrado que

$$E(\hat{\mathbf{B}}) = \mathbf{b}, \quad \text{var}(\hat{\mathbf{B}}) = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1}$$

$$\mathbf{c}'\hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{y} = (\mathbf{a}^*)' \mathbf{y}, \text{ onde}$$

$$\mathbf{a}^* = \mathbf{U}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{c} \quad (1.56)$$

Como  $E(\hat{\mathbf{B}}) = \mathbf{b}$ , então  $\mathbf{c}'\hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{a}^*)' \mathbf{y}$  é um estimador não tendencioso de  $\mathbf{c}'\mathbf{b}$ .

Portanto, para qualquer  $\mathbf{a}$  satisfazendo a exigência da não tendenciosidade  $\mathbf{c}' = \mathbf{a}'\mathbf{X}$ :

$$\begin{aligned} \text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{y}) &= \text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b} + \mathbf{a}'\mathbf{e}) = \text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b}) + \text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{e}) + 2\text{cov}(\mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b}, \mathbf{a}'\mathbf{e}) \\ \text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b}) &= 0 \\ \text{cov}(\mathbf{a}'\mathbf{X}\mathbf{b}, \mathbf{a}'\mathbf{e}) &= E[\mathbf{a}'\mathbf{X}(\mathbf{b} - E(\mathbf{b}))\mathbf{a}'(\mathbf{e} - E(\mathbf{e}))] = 0 \\ \text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{y}) &= \text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{e}) = \mathbf{a}' \text{var}(\mathbf{e})\mathbf{a} = \mathbf{a}'\mathbf{U}^{-1}\mathbf{a} \\ &= (\mathbf{a} - \mathbf{a}^* + \mathbf{a}^*)' \mathbf{U}^{-1}(\mathbf{a} - \mathbf{a}^* + \mathbf{a}^*) \\ &= (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{U}^{-1}(\mathbf{a} - \mathbf{a}^*) + (\mathbf{a}^*)' \mathbf{U}^{-1}(\mathbf{a}^*) + 2(\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{U}^{-1}(\mathbf{a}^*) \\ (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{U}^{-1}(\mathbf{a}^*) &= (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{U}^{-1}\mathbf{U}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{c} = (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{c} \\ &= (\mathbf{a}'\mathbf{X} - \mathbf{a}^{*\prime}\mathbf{X})(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{c} \\ (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{U}^{-1}(\mathbf{a}^*) &= (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{U}^{-1}\mathbf{U}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{c} = (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{c} \\ &= (\mathbf{a}'\mathbf{X} - (\mathbf{a}^*)'\mathbf{X})(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{c} \end{aligned} \quad (1.57)$$

$\mathbf{a}'\mathbf{X} = \mathbf{c}'$ , devido a eq. (1.55).

Também,  $(\mathbf{a}^*)'\mathbf{X} = \mathbf{c}'(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X} = \mathbf{c}'$ . Então, (1.57) = 0.

$$\text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{y}) = (\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{U}^{-1}(\mathbf{a} - \mathbf{a}^*) + (\mathbf{a}^*)' \mathbf{U}^{-1}(\mathbf{a}^*)$$

Como  $\mathbf{a}^*$  é fixo e  $(\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)' \mathbf{U}^{-1}(\mathbf{a} - \mathbf{a}^*)$  é positivo, a menos que  $\mathbf{a}^* = \mathbf{a}$ , então  $\text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{y})$

é minimizada pela escolha de  $\mathbf{a}^* = \mathbf{a}$ :  $\text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{y}) \geq \text{var}((\mathbf{a}^*)' \mathbf{y})$ .

$$(\mathbf{a}^*)' \mathbf{y} = \mathbf{c}'\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{c}'(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{y}$$

$$\text{var}(\mathbf{a}'\mathbf{y}) \geq \text{var}((\mathbf{a}^*)' \mathbf{y})$$

$$\begin{aligned}
\text{var}\left(\left(\mathbf{a}^*\right)' \mathbf{y}\right) &= \left(\mathbf{a}^*\right)' \mathbf{U}^{-1} \left(\mathbf{a}^*\right) \\
&= \left(\mathbf{c}' \left(\mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{X}\right)^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{U}\right) \mathbf{U}^{-1} \left(\mathbf{U} \mathbf{X} \left(\mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{X}\right)^{-1} \mathbf{c}\right) \\
&= \mathbf{c}' \left(\mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{X}\right)^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{X} \left(\mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{X}\right)^{-1} \mathbf{c} \\
&= \mathbf{c}' \left(\mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{X}\right)^{-1} \mathbf{c} \\
&= \mathbf{c}' \text{var}\left(\hat{\mathbf{B}}\right) \mathbf{c}
\end{aligned}$$

Seja  $\mathbf{c} = [1 \ 1 \ \dots \ 1] \in \mathbb{R}^{m+1}$ . Então:  $\text{var}\left(\mathbf{a}' \mathbf{y}\right) \geq \text{var}\left(\left(\mathbf{a}^*\right)' \mathbf{y}\right) = \mathbf{c}' \text{var}\left(\hat{\mathbf{B}}\right) \mathbf{c} = \sum_{k=1}^m \hat{b}_k^2$

Portanto, mostramos que dentre todos os estimadores lineares da forma:

$\mathbf{a}' \mathbf{y} = a_1 y_1 + a_2 y_2 + \dots + a_n y_n$  de  $\mathbf{c}' \hat{\mathbf{B}} = c_0 \hat{b}_0 + c_1 \hat{b}_1 + \dots + c_m \hat{b}_m$ , o estimador de  $\mathbf{b}$  dado por  $\hat{\mathbf{B}} = \left(\mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{X}\right)^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{y}$  é o de menor variância na classe destes estimadores, como conseqüência do Teorema de Gauss.

### 1.3.4.2 Comparação dos métodos MEM e da Máxima Verossimilhança (MV)

Seja  $\mathbf{y} = \mathbf{X} \mathbf{b} + \mathbf{e}$ , posto  $(\mathbf{X}) = m+1$  completo. Suponhamos que  $\mathbf{e} \sim N(0, \mathbf{U}^{-1})$ .

Então, MV e MEM fornecem o mesmo estimador  $\hat{\mathbf{b}}$  de  $\mathbf{b}$ .

Prova:

$\mathbf{U} = \text{diag}[u_1 \ u_2 \ \dots \ u_n]$ , onde

$$u_i = \left[ s(x_i) s(y_i) + \text{cov}(x_i, y_i) \right]^{-1} \left( \sum_{k=1}^m k \hat{b}_k x_i^{k-1} \right)^{-1}, i = 1, 2, \dots, n$$

A função verossimilhança para  $\mathbf{b}$  e  $u_i$  é dada por:

$$L = L(\mathbf{b}, u_i) = \prod_{i=1}^n \frac{1}{u_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} e_i^2 u_i\right) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2} |\mathbf{U}|} \exp\left[-\frac{1}{2} (\mathbf{y} - \mathbf{X} \mathbf{b})' \mathbf{U} (\mathbf{y} - \mathbf{X} \mathbf{b})\right] \quad (1.58)$$

A função verossimilhança é maximizada quando o valor  $\left[ (\mathbf{y} - \mathbf{X} \mathbf{b})' \mathbf{U} (\mathbf{y} - \mathbf{X} \mathbf{b}) \right]$  atinge seu ponto de mínimo. Ora, essa minimização também nos leva ao estimador dado pela eq. (1.58):

$$\hat{\mathbf{b}} = \left(\mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{X}\right)^{-1} \left\{ \mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{y} - \mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{e}_y \right\} \quad (1.58)$$

Portanto, sob a hipótese da normalidade, tanto o método MEM quanto o método MV fornecem o mesmo estimador não tendencioso. No entanto, o novo estimador  $\hat{\mathbf{B}}$ , obtido a partir da técnica de regressão MEM, dado pela eq. (1.51), é mais simples do que aquele obtido pelo método da máxima verossimilhança, envolvendo uma quantidade menor de cálculos computacionais para a sua obtenção, além de ser um estimador não tendencioso e de mínima variância.

Finalmente, cabe dizer que, para se usar o programa computacional desenvolvido a partir da teoria do MEM, deve-se excluir o(s) ponto(s) crítico(s) da função  $f$  que é (são) isolado(s).

### 1.3.5 Propriedades das matrizes simétricas e idempotentes [2, 21-23]

Notação:  $\mathbf{y} = \mathbf{X} \hat{\mathbf{b}} + \mathbf{e}$ , onde:

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & \cdots & x_1^m \\ 1 & x_2 & \cdots & x_2^m \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_n & \cdots & x_n^m \end{bmatrix}, \quad \hat{\mathbf{b}} = \begin{bmatrix} \hat{b}_0 \\ \hat{b}_1 \\ \vdots \\ \hat{b}_m \end{bmatrix}, \quad \mathbf{e} = \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \vdots \\ e_n \end{bmatrix}.$$

Técnica de regressão OLS:  $\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y}$ .

Também,  $\hat{\mathbf{e}}_y = \mathbf{y} - \mathbf{X}\hat{\mathbf{b}}$ ,  $\mathbf{e}_y = \mathbf{y} - \mathbf{X}\beta$ :  $E(\mathbf{e}_y) = 0$ ,  $\text{var}(\mathbf{e}_y) = E(\mathbf{e}_y\mathbf{e}_y') = \sigma^2\mathbf{I}$ .

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{e}}_y = \mathbf{y} - \mathbf{X}\hat{\mathbf{b}} &= \mathbf{y} - \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y} = \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \right] \mathbf{y} \\ &= \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \right] (\mathbf{X}\beta + \mathbf{e}_y) \\ &= \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \right] \mathbf{e}_y \end{aligned}$$

$$\text{Portanto, } \hat{\mathbf{e}}_y = \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \right] \mathbf{e}_y \quad (1.59)$$

Seja  $\mathbf{H} \equiv \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'$ . A matriz  $\mathbf{H}$  (também chamada de matriz hat) possui as seguintes propriedades:

(i)  $\mathbf{H}' = \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' = \mathbf{H}$  ∴ a matriz  $\mathbf{H}$  é simétrica. Também,  $\mathbf{H} \in \square^n \times \square^n$ .

Os  $n$  autovalores de uma matriz simétrica (portanto, autoadjunta) são todos reais:

Seja  $(\lambda, \mathbf{v})$  autovalor e autovetor qualquer associado à matriz  $\mathbf{H}$ . Portanto,  $\mathbf{H}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}$ .

$$\lambda \|\mathbf{v}\|^2 = \lambda \langle \mathbf{v}, \mathbf{v} \rangle = \langle \lambda\mathbf{v}, \mathbf{v} \rangle = \langle \mathbf{H}\mathbf{v}, \mathbf{v} \rangle = \langle \mathbf{v}, \mathbf{H}'\mathbf{v} \rangle = \langle \mathbf{v}, \mathbf{H}\mathbf{v} \rangle = \langle \mathbf{v}, \lambda\mathbf{v} \rangle = \bar{\lambda} \langle \mathbf{v}, \mathbf{v} \rangle = \bar{\lambda} \|\mathbf{v}\|^2$$

Como  $\mathbf{v} \neq 0$  (pois  $\mathbf{v}$  é autovetor!), então  $\lambda = \bar{\lambda}$  ∴  $\lambda \in \mathbb{R}$ .

(ii)  $\mathbf{H}^2 = \mathbf{H} \times \mathbf{H} = \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \square \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' = \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' = \mathbf{H}$  ∴  $\mathbf{H}^2 = \mathbf{H}$  e a matriz  $\mathbf{H}$  é dita idempotente.

Os  $n$  autovalores de uma matriz idempotente ou são iguais a zero ( $\lambda = 0$ ) ou são iguais a um ( $\lambda = 1$ ):

Seja  $(\lambda, \mathbf{v})$  autovalor e autovetor qualquer associado à matriz  $\mathbf{H}$ . Portanto,  $\mathbf{H}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v}$ .

$$\mathbf{H}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v} \Rightarrow \mathbf{H}(\mathbf{H}\mathbf{v}) = \mathbf{H}(\lambda\mathbf{v}) \Rightarrow \mathbf{H}^2\mathbf{v} = \lambda(\mathbf{H}\mathbf{v}) = \lambda \times \lambda\mathbf{v} = \lambda^2\mathbf{v} \Rightarrow \lambda\mathbf{v} = \lambda^2\mathbf{v}$$

Como  $\mathbf{v} \neq 0$  (pois  $\mathbf{v}$  é autovetor!), então  $\lambda^2 = \lambda$  ∴  $\lambda = 0$  ou  $\lambda = 1$ .

(iii) Seja  $\mathbf{W} \in \square^k \times \square^k$  matriz aleatória qualquer. Considere os operadores valor esperado ( $E$ ) e traço ( $\text{tr}$ ). Eles comutam?

$$\begin{aligned} E[\text{tr}(\mathbf{W})] &= E(W_{11} + W_{22} + \cdots + W_{kk}) = E(W_{11}) + E(W_{22}) + \cdots + E(W_{kk}) \\ &= \sum_{i=1}^k E(W_{ii}) = \text{tr}[E(\mathbf{W})] \end{aligned}$$

Portanto, os operadores valor esperado ( $E$ ) e traço ( $\text{tr}$ ) comutam.

Voltemos em (1.49). Podemos escrever  $\hat{\mathbf{e}}_y = \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \right] \mathbf{e}_y = [\mathbf{I} - \mathbf{H}] \mathbf{e}_y$ .

Também,  $\hat{\mathbf{e}}_y' = \mathbf{e}_y' (\mathbf{I} - \mathbf{H})$ . Portanto:  $\hat{\mathbf{e}}_y' \hat{\mathbf{e}}_y = \mathbf{e}_y' (\mathbf{I} - \mathbf{H}) \mathbf{e}_y$ .

Seja  $E$  o valor esperado de uma dada variável aleatória. Então:

$$E(\hat{\mathbf{e}}_y' \hat{\mathbf{e}}_y) = E[\mathbf{e}_y' (\mathbf{I} - \mathbf{H}) \mathbf{e}_y] = E(\mathbf{e}_y' \mathbf{e}_y) - E(\mathbf{e}_y' \mathbf{H} \mathbf{e}_y) \quad (1.60)$$

$$\mathbf{e}_y' \mathbf{e}_y \in \square \Rightarrow \text{tr}(\mathbf{e}_y' \mathbf{e}_y) = \mathbf{e}_y' \mathbf{e}_y \Rightarrow E(\mathbf{e}_y' \mathbf{e}_y) = E[\text{tr}(\mathbf{e}_y' \mathbf{e}_y)] = E[\text{tr}(\mathbf{e}_y \mathbf{e}_y')] = \text{tr}[E(\mathbf{e}_y \mathbf{e}_y')] \\ = \text{tr}[\sigma^2 \mathbf{I}_n] = \sigma^2 n$$

$$\mathbf{e}_y' \mathbf{H} \mathbf{e}_y \in \square \Rightarrow \text{tr}(\mathbf{e}_y' \mathbf{H} \mathbf{e}_y) = \mathbf{e}_y' \mathbf{H} \mathbf{e}_y \Rightarrow E(\mathbf{e}_y' \mathbf{H} \mathbf{e}_y) = E[\text{tr}(\mathbf{e}_y' \mathbf{H} \mathbf{e}_y)] = E[\text{tr}(\mathbf{H} \mathbf{e}_y \mathbf{e}_y')]$$

Como os operadores  $E$  (valor esperado) e  $\text{tr}$  (traço) comutam, então podemos escrever:

$$E[\text{tr}(\mathbf{H} \mathbf{e}_y \mathbf{e}_y')] = \text{tr}[E(\mathbf{H} \mathbf{e}_y \mathbf{e}_y')] = \text{tr}[\mathbf{H} E(\mathbf{e}_y \mathbf{e}_y')] = \text{tr}[\mathbf{H} \sigma^2 \mathbf{I}] = \sigma^2 \text{tr}(\mathbf{H})$$

$$\sigma^2 \text{tr}(\mathbf{H}) = \sigma^2 \text{tr}[\mathbf{X}(\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'] = \sigma^2 \text{tr}[\mathbf{X}' \mathbf{X}] = \sigma^2 \text{tr}(\mathbf{I}_{m+1}) = \sigma^2 (m+1)$$

Portanto:

$$E(\hat{\mathbf{e}}_y' \hat{\mathbf{e}}_y) = E(\mathbf{e}_y' \mathbf{e}_y) - E(\mathbf{e}_y' \mathbf{H} \mathbf{e}_y) = \sigma^2 n - \sigma^2 (m+1) = \sigma^2 (n - m - 1).$$

Portanto, o valor esperado da variável aleatória qui-quadrado reduzido,  $\chi_{red}^2$ , definida

$$\text{por } \chi_{red}^2 = \frac{\mathbf{e}' (\sigma^2)^{-1} \mathbf{e}}{n - m - 1} \text{ é igual à unidade.}$$

(iv) Foi mostrado que os autovalores de uma matriz idempotente qualquer  $\mathbf{H}$  são zero ou um. Qual a multiplicidade do autovalor nulo e do autovalor unitário? Vejamos.

$\mathbf{H} \equiv \mathbf{X}(\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \in \square^n \times \square^n$ . Portanto,  $\mathbf{H}$  possui  $n$  autovalores.

$$\text{tr}(\mathbf{H}) = \sum_{i=1}^n \lambda_i = \text{tr}[\mathbf{X}(\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'] = \text{tr}[(\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{X}] = \text{tr}(\mathbf{I}_{m+1}) = m+1$$

Acima, usamos o fato de que  $\text{tr}(\mathbf{AB}) = \text{tr}(\mathbf{BA})$ , onde  $\mathbf{A}$  e  $\mathbf{B}$  são matrizes de tamanhos compatíveis. Portanto, o autovalor  $\lambda = 1$  possui multiplicidade igual a  $m+1$  e o autovalor  $\lambda = 0$  possui multiplicidade igual a  $n - (m+1) = n - m - 1$ .

Técnica de regressão WLS:  $\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{y}$ , onde

$$\mathbf{V}_y = \begin{bmatrix} s^2(y_1) & \text{cov}(y_1, y_2) & \cdots & \text{cov}(y_1, y_n) \\ \text{cov}(y_2, y_1) & s^2(y_2) & \cdots & \text{cov}(y_2, y_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}(y_n, y_1) & \text{cov}(y_n, y_2) & \cdots & s^2(y_n) \end{bmatrix}$$

Também,  $\hat{\mathbf{e}}_y = \mathbf{y} - \mathbf{X} \hat{\mathbf{b}}$ ,  $\mathbf{e}_y = \mathbf{y} - \mathbf{X} \boldsymbol{\beta}$ :  $E(\mathbf{e}_y) = 0$ ,  $\text{var}(\mathbf{e}_y) = E(\mathbf{e}_y \mathbf{e}_y') = \mathbf{V}_y$ .

$$\hat{\mathbf{e}}_y = \mathbf{y} - \mathbf{X} \hat{\mathbf{b}} = \mathbf{y} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{y} = [\mathbf{I} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1}] \mathbf{y} \\ = [\mathbf{I} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1}] (\mathbf{X} \boldsymbol{\beta} + \mathbf{e}_y) \\ = [\mathbf{I} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1}] \mathbf{e}_y$$

$$\text{Portanto, } \hat{\mathbf{e}}_y = [\mathbf{I} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1}] \mathbf{e}_y \quad (1.61)$$

Seja  $\mathbf{H} \equiv \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1}$ . A matriz  $\mathbf{H}$  é idempotente, pois satisfaz:

$$(i) \mathbf{H}^2 = \mathbf{H} \times \mathbf{H} = \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} = \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} = \mathbf{H}.$$

Voltemos em (1.61). Podemos escrever  $\hat{\mathbf{e}}_y = [\mathbf{I} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{V}_y^{-1}] \mathbf{e}_y = [\mathbf{I} - \mathbf{H}] \mathbf{e}_y$ .

Também,  $\hat{\mathbf{e}}_y' = \mathbf{e}_y' (\mathbf{I} - \mathbf{H}')$ . Portanto:

$$\hat{\mathbf{e}}_y' \mathbf{V}_y^{-1} \hat{\mathbf{e}}_y = \mathbf{e}_y' (\mathbf{I} - \mathbf{H}') \mathbf{V}_y^{-1} (\mathbf{I} - \mathbf{H}) \mathbf{e}_y = \mathbf{e}_y' (\mathbf{I} - \mathbf{H}') \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{e}_y = \mathbf{e}_y' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_y' (\mathbf{H}' \mathbf{V}_y^{-1}) \mathbf{e}_y.$$

Seja E o valor esperado de uma dada variável aleatória. Então:

$$E(\hat{\mathbf{e}}_y' \mathbf{V}_y^{-1} \hat{\mathbf{e}}_y) = E(\mathbf{e}_y' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{e}_y) - E[\mathbf{e}_y' (\mathbf{H}' \mathbf{V}_y^{-1}) \mathbf{e}_y] = n - (m + 1) \quad (1.62)$$

Portanto, o valor esperado da variável aleatória qui-quadrado reduzido,  $\chi_{red}^2$ , definida

$$\text{por } \chi_{red}^2 = \frac{\mathbf{e}' \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{e}}{n - m - 1} \text{ é igual à unidade.}$$

Técnica de regressão BLS:  $\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{y}$ .

Também,  $\hat{\mathbf{e}}_y = \mathbf{y} - \mathbf{X} \hat{\mathbf{b}}$ ,  $\mathbf{e}_y = \mathbf{y} - \mathbf{X} \beta$ :  $E(\mathbf{e}_y) = 0$ ,  $\text{var}(\mathbf{e}_y) = E(\mathbf{e}_y \mathbf{e}_y') = \mathbf{W}^{-1}$ .

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{e}}_y = \mathbf{y} - \mathbf{X} \hat{\mathbf{b}} &= \mathbf{y} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{y} = \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W} \right] \mathbf{y} \\ &= \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W} \right] (\mathbf{X} \beta + \mathbf{e}_y) \\ &= \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W} \right] \mathbf{e}_y \end{aligned}$$

$$\text{Portanto, } \hat{\mathbf{e}}_y = \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W} \right] \mathbf{e}_y \quad (1.63)$$

Seja  $\mathbf{H} \equiv \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W}$ . A matriz  $\mathbf{H}$  é idempotente, pois satisfaz:

$$(i) \mathbf{H}^2 = \mathbf{H} \times \mathbf{H} = \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W} = \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W} = \mathbf{H}.$$

Voltemos em (1.63). Podemos escrever  $\hat{\mathbf{e}}_y = \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{W} \right] \mathbf{e}_y = [\mathbf{I} - \mathbf{H}] \mathbf{e}_y$ .

Também,  $\hat{\mathbf{e}}_y' = \mathbf{e}_y' (\mathbf{I} - \mathbf{H}')$ . Portanto:

$$\hat{\mathbf{e}}_y' \mathbf{W} \hat{\mathbf{e}}_y = \mathbf{e}_y' (\mathbf{I} - \mathbf{H}') \mathbf{W} (\mathbf{I} - \mathbf{H}) \mathbf{e}_y = \mathbf{e}_y' (\mathbf{I} - \mathbf{H}') \mathbf{W} \mathbf{e}_y = \mathbf{e}_y' \mathbf{W} \mathbf{e}_y - \mathbf{e}_y' (\mathbf{H}' \mathbf{W}) \mathbf{e}_y.$$

Seja E o valor esperado de uma dada variável aleatória. Então:

$$E(\hat{\mathbf{e}}_y' \mathbf{W} \hat{\mathbf{e}}_y) = E(\mathbf{e}_y' \mathbf{W} \mathbf{e}_y) - E[\mathbf{e}_y' (\mathbf{H}' \mathbf{W}) \mathbf{e}_y] = n - (m + 1) \quad (1.64)$$

Portanto, o valor esperado da variável aleatória qui-quadrado reduzido,  $\chi_{red}^2$ , definida

$$\text{como } \chi_{red}^2 = \frac{\mathbf{e}' \mathbf{W} \mathbf{e}}{n - m - 1} \text{ é igual à unidade.}$$

Técnica de regressão: BELS. Então,  $\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{y}$ , onde:

$$\mathbf{U} = \text{diag}[u_1 \quad u_2 \quad \cdots \quad u_n], \quad u_i = w_i c_i = [s(x_i) s(y_i) + \text{cov}(x_i, y_i)]^{-1} \left( \sum_{k=1}^m k \hat{b}_k x_i^{k-1} \right)^{-1}, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Também,  $\hat{\mathbf{e}}_y = \mathbf{y} - \mathbf{X} \hat{\mathbf{b}}$ ,  $\mathbf{e}_y = \mathbf{y} - \mathbf{X} \beta$ :  $E(\mathbf{e}_y) = 0$ ,  $\text{var}(\mathbf{e}_y) = E(\mathbf{e}_y \mathbf{e}_y') = \mathbf{U}^{-1}$ .

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{e}}_y = \mathbf{y} - \mathbf{X} \hat{\mathbf{b}} &= \mathbf{y} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{y} = \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{U} \right] \mathbf{y} \\ &= \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{U} \right] (\mathbf{X} \beta + \mathbf{e}_y) \\ &= \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X} (\mathbf{X}' \mathbf{U} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{U} \right] \mathbf{e}_y \end{aligned}$$

$$\text{Portanto, } \hat{\mathbf{e}}_y = \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U} \right] \mathbf{e}_y \quad . \quad (1.65)$$

Seja  $\mathbf{H} \equiv \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}$ . A matriz  $\mathbf{H}$  é idempotente, pois satisfaz:

$$(i) \mathbf{H}^2 = \mathbf{H} \times \mathbf{H} = \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U} \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U} = \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U} = \mathbf{H} .$$

Voltemos em (1.55). Podemos escrever  $\hat{\mathbf{e}}_y = \left[ \mathbf{I} - \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U} \right] \mathbf{e}_y = (\mathbf{I} - \mathbf{H})\mathbf{e}_y$ .

$$\hat{\mathbf{e}}_y = (\mathbf{I} - \mathbf{H})\mathbf{e}_y \Rightarrow \hat{\mathbf{e}}_y' = \mathbf{e}_y' (\mathbf{I} - \mathbf{H}'), \quad \hat{\mathbf{e}}_x = \mathbf{C}\hat{\mathbf{e}}_y = (\mathbf{C} - \mathbf{C}\mathbf{H})\mathbf{e}_y .$$

Portanto:

$$\hat{\mathbf{e}}_y' \mathbf{W} \hat{\mathbf{e}}_x = \mathbf{e}_y' (\mathbf{I} - \mathbf{H}') \mathbf{W} (\mathbf{C} - \mathbf{C}\mathbf{H}) \mathbf{e}_y .$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{I} - \mathbf{H}') \mathbf{W} (\mathbf{C} - \mathbf{C}\mathbf{H}) &= (\mathbf{W} - \mathbf{H}'\mathbf{W})(\mathbf{C} - \mathbf{C}\mathbf{H}) = \mathbf{W}\mathbf{C} - \mathbf{W}\mathbf{C}\mathbf{H} - \mathbf{H}'\mathbf{W}\mathbf{C} + \mathbf{H}'\mathbf{W}\mathbf{C}\mathbf{H} \\ &= \mathbf{U} - \mathbf{U}\mathbf{H} - \mathbf{H}'\mathbf{U} + \mathbf{H}'\mathbf{U}\mathbf{H} \end{aligned}$$

$$\mathbf{U}\mathbf{H} = \mathbf{U}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}, \quad \mathbf{H}'\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{H}$$

$$\mathbf{H}'\mathbf{U}\mathbf{H} = \mathbf{U}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{U}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{H}$$

Portanto,  $\mathbf{U} - \mathbf{U}\mathbf{H} - \mathbf{H}'\mathbf{U} + \mathbf{H}'\mathbf{U}\mathbf{H} = \mathbf{U} - \mathbf{U}\mathbf{H} - \mathbf{U}\mathbf{H} + \mathbf{U}\mathbf{H} = \mathbf{U} - \mathbf{U}\mathbf{H}$

Seja  $E$  o valor esperado de uma dada variável aleatória. Então:

$$E(\hat{\mathbf{e}}_y' \mathbf{W} \hat{\mathbf{e}}_y) = E(\mathbf{e}_y' \mathbf{U} \mathbf{e}_y) - E[\mathbf{e}_y' (\mathbf{U}\mathbf{H}) \mathbf{e}_y] = n - (m+1) \quad (1.66)$$

Portanto, o valor esperado da variável aleatória qui-quadrado reduzido,  $\chi_{red}^2$ , definida

$$\text{como } \chi_{red}^2 = \frac{\hat{\mathbf{e}}_y' \mathbf{W} \hat{\mathbf{e}}_y}{n - m - 1} \text{ é igual a 1.}$$

Comentário adicional sobre as matrizes  $\mathbf{H}$ , para as várias técnicas de regressão.

Cada uma das matrizes  $\mathbf{H}$  definidas acima é uma matriz idempotente, quadrada de ordem  $n$ .

Foi mostrado que os únicos autovalores de  $\mathbf{H}$  matriz idempotente são 0 e 1, onde:

$$\lambda_i = 1, \quad i = m+1 \quad e \quad \lambda_i = 0, \quad i = n - (m+1).$$

Portanto, o autovalor unitário possui multiplicidade igual ao número de parâmetros que se deseja estimar na referida técnica de regressão, enquanto que o autovalor nulo possui multiplicidade igual ao número de medições realizadas no experimento menos o número de parâmetros estimados. Logo, aumentando-se o número de medições realizadas enquanto que o grau do polinômio de regressão permanece fixo, a matriz associada tenderá a ficar mal condicionada, fornecendo resultados não confiáveis. Esse é o preço a ser pago!

Esse nosso trabalho visa o tratamento de dados experimentais, especialmente nas calibrações de instrumentos destinados à medição. Nessas situações, raramente a quantidade de pontos experimentais  $n$  é suficientemente grande para causar dificuldades no tratamento numérico computacional.

#### 1.4 Desfecho do Capítulo

Finalmente, se faz necessária uma **observação muito importante** no encerramento deste capítulo. O desenvolvimento de ambos os métodos de regressão MQMB e MEM foi feito a partir da “generalização” da Lei de Propagação de Incertezas, como apresentada abaixo:

$$s^2(e_i) = s^2(y_i) + \left( \sum_{k=1}^m k \hat{b}_k x_i^{k-1} \right)^2 s^2(x_i) + 2 \left( \sum_{k=1}^m k \hat{b}_k x_i^{k-1} \right) \text{cov}(x_i, y_i) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.15)$$

$$s^2(e_i) = s^2(y_i) + \hat{b}_1^2 s^2(x_i) + 2\hat{b}_1 \text{cov}(x_i, y_i) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \text{Ajuste de reta} \quad (1.15a)$$

$$s^2(e_i) = s^2(y_i) + \hat{b}_1^2 s^2(x_i) + 4\hat{b}_2^2 x_i^2 s^2(x_i) + 2\hat{b}_1 \text{cov}(x_i, y_i) + 4\hat{b}_2 x_i \text{cov}(x_i, y_i) \quad (1.15b)$$

Parábola

Entretanto, cabe lembrar que o resultado de uma medição, descrito por uma variável, pode ser tratado estatisticamente de dois modos distintos e mutuamente excludentes, a saber:

1<sup>o</sup>) Pode-se tratar estatisticamente o resultado de uma medição como se a variável associada a essa medição fosse determinística, isto é, desprovida de incerteza associada a ela;

2<sup>o</sup>) Por outro modo, pode-se considerar o resultado de uma medição como se a variável fosse estocástica, isto é, aquela que possui incerteza associada a ela.

Exemplificando melhor ambas as situações colocadas acima, considere  $(x_i, y_i)$  o

resultado de uma medição, onde  $x$  é a variável preditora e  $y$ , a resposta instrumental.

Se a variável preditora  $x$  for tratada como determinística, então  $s(x_i) = \text{cov}(x_i, y_i) = 0$ .

Se  $x$  for tratada como variável estocástica, então  $s(x_i) \neq 0$ .

Como não é possível aceitar que uma dada variável possua natureza "dual", ora se comportando como determinística, ora se comportando como estocástica, a equação (1.15) acima só está correta quando  $m = 1$ , isto é, quando se trata de ajuste de reta aos dados experimentais, como na equação (1.15a). Para valores de  $m$  maior ou igual a dois, a equação (1.15) deixa de ser verdadeira, como apresentado em (1.15b).

Por tudo o que foi dito acima, devemos então buscar obter um estimador de parâmetros para polinômios de grau superior à unidade. Isso será feito no próximo capítulo. Esse estimador será chamado de AJUSTE.

## CAPÍTULO 2

**Obtenção de um estimador não tendencioso e consistente dos parâmetros (coeficientes), para ajuste polinomial de grau superior à unidade. Seu nome é AJUSTE.**

Este capítulo se destina à generalização dos estimadores apresentados anteriormente para ajuste de reta, excluindo-se este caso. Este novo estimador, chamado de AJUSTE, é uma generalização daquele desenvolvido por Wolter e Fuller para a regressão linear quadrática, com erros nos dois eixos.

### 2.1 Introdução

Wolter e Fuller [29] e Fuller [30] consideram uma relação funcional quadrática com erros nas variáveis preditora e resposta instrumental. Eles desenvolveram um novo estimador, supondo conhecidas as variâncias da variável preditora e da variável resposta instrumental, bem como a covariância entre elas. Também foi desenvolvida uma matriz de variâncias e covariâncias assintótica associada àquele estimador. Naquele trabalho, foi suposto que os erros eram normalmente distribuídos. Aqui, faremos a generalização do resultado daquele trabalho para o caso polinomial geral.

### 2.2 Modelo e Bases Teóricas.

Considere uma relação funcional polinomial entre duas variáveis. Suponhamos que sejam observados  $(x_i, y_i)$ , ao invés dos verdadeiros (e não observáveis!) valores  $(\xi_i, \eta_i)$ , adicionados aos erros  $(\delta_i, \varepsilon_i)$ , de acordo com as equações abaixo:

$$x_i = \xi_i + \delta_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.1)$$

$$y_i = \eta_i + \varepsilon_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.2)$$

Os verdadeiros e desconhecidos valores  $\xi_i$  e  $\eta_i$  estão relacionados por meio da equação:

$$\eta_i = \beta_0 + \beta_1 \xi_i + \beta_2 \xi_i^2 + \dots + \beta_m \xi_i^m \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.3)$$

Acima,  $\beta_k$ ,  $k = 0, 1, \dots, m$  são os parâmetros de regressão a serem estimados,  $(x_i, y_i)$  os valores observáveis e  $(\delta_i, \varepsilon_i)$  as variáveis aleatórias, ambas com valor esperado nulo e matriz de covariâncias dada por:

$$\Omega_i = \begin{bmatrix} \sigma_{\delta_i}^2 & \sigma_{\delta_i \varepsilon_i} \\ \sigma_{\delta_i \varepsilon_i} & \sigma_{\varepsilon_i}^2 \end{bmatrix}, i = 1, 2, \dots, n \quad (2.4)$$

Neste trabalho, suporemos que esta matriz seja completamente conhecida.

### 2.3 Estimativa dos valores verdadeiros $\xi_i^r$ , $i = 1, 2, \dots, n$ $r = 0, 1, \dots, m$



O modelo linear tem sido amplamente discutido na literatura [30,31]. Entretanto, a maior parte dos autores se concentra no modelo homoscedástico, supondo que os erros são (estatisticamente) iguais, isto é, que cada igualdade abaixo se verifica, no sentido estatístico:

$$\sigma_{\delta_i}^2 = \sigma_{\delta}^2, \quad \sigma_{\varepsilon_i}^2 = \sigma_{\varepsilon}^2, \quad \sigma_{\delta_i, \varepsilon_i} = \sigma_{\delta\varepsilon} \quad \forall i=1,2,\dots,n$$

Nosso modelo, ao contrário, leva em consideração os erros individuais associados a cada ponto, tanto para a variável regressora quanto para a variável resposta instrumental. Este modelo heteroscedástico possui importantes aplicações na Química [5,6].

Do ponto de vista prático, a fim de se estimar as variâncias  $\sigma_{\delta_i}^2$ ,  $\sigma_{\varepsilon_i}^2$  e covariâncias  $\sigma_{\delta_i, \varepsilon_i}$  dos erros da variável preditora e resposta instrumental, deve-se fazer as medições em replicatas, tantas quantas forem possíveis, a fim de se obter boas estimativas. Enfim, deve-se fazer uma boa estimativa das principais fontes de erro associadas às medições, sejam elas estimativas do Tipo A ou do Tipo B.

Se ambas as variáveis aleatórias seguem conjuntamente uma distribuição normal, então:

$$(\delta_i, \varepsilon_i) \square N(0, \Omega_i) \quad (2.5)$$

De acordo com as idéias de Fuller [30], pensaremos em  $\xi_i^0, \xi_i^1, \dots, \xi_i^m$  como m+1 valores constantes distintos, para os quais seus estimadores não tendenciosos  $t_r$ , obtidos a partir das medições, estejam disponíveis.

Deste modo, a relação funcional linear nos parâmetros a ser estimados se torna:

$$y_i = \beta_0 \xi_i^0 + \beta_1 \xi_i^1 + \beta_2 \xi_i^2 + \dots + \beta_m \xi_i^m + \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.6)$$

$$t_{ri} = \xi_i^r + e_{ri}, \quad r = 0, 1, \dots, m, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.7)$$

Em (2.7),  $e_{ri}$  são os novos erros associados às medições satisfazendo  $E(e_{ri})=0$ .

Seja:

$$\boldsymbol{\tau}_i = [\xi_i^0 \quad \xi_i^1 \quad \dots \quad \xi_i^m]^T, \quad \boldsymbol{\beta} = [\beta_0 \quad \beta_1 \quad \dots \quad \beta_m]^T,$$

$$\mathbf{t}_i = [t_{0i} \quad t_{1i} \quad \dots \quad t_{mi}]^T, \quad \mathbf{e}_i = [e_{0i} \quad e_{1i} \quad \dots \quad e_{mi}]^T$$

As equações (2.6) e (2.7) podem ser escritas como:

$$y_i = \boldsymbol{\tau}_i^T \boldsymbol{\beta} + \varepsilon_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.8)$$

$$\mathbf{t}_i = \boldsymbol{\tau}_i + \mathbf{e}_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.9)$$

Vamos agora encontrar  $t_{ri}$  a partir das medições  $x_i$  satisfazendo a igualdade:

$$E(t_{ri}) = \xi_i^r$$

$$x_i = \xi_i + \delta_i \Rightarrow x_i^r = (\xi_i + \delta_i)^r = \sum_{j=0}^r \binom{r}{j} \xi_i^j \delta_i^{r-j}. \text{ Logo:}$$

$$E(x_i^r) = \sum_{j=0}^r \binom{r}{j} \xi_i^j E(\delta_i^{r-j}) = \sum_{j=0}^r (c_i)_{rj} \xi_i^j, \text{ onde } (c_i)_{rj} = \binom{r}{j} E(\delta_i^{r-j}).$$

Então, definindo:

$$x_i^r = \sum_{j=0}^r (c_i)_{rj} \xi_i^j \quad (2.10)$$

Onde:

$$(c_i)_{rj} = \binom{r}{j} E(\delta_i^{r-j}) \quad (2.11)$$

Teremos:

$$E(x_i^r) = E(t_{ri}) = \xi_i^r, \forall r = 0, 1, \dots, m.$$

O sistema de equações (2.10) pode ser resolvido passo a passo para  $t_{ji}$  fornecendo:

$$t_{ri} = \sum_{j=0}^r (a_i)_{rj} x_i^j, \quad r = 0, 1, \dots, m \quad (2.12)$$

Onde:

$$(a_i)_{rj} = \binom{r}{j} E(\delta_i^{r-j}) \quad (2.13)$$

A matriz  $\mathbf{V}_i$  de covariâncias de  $\mathbf{e}_i$  é dada por:

$$\mathbf{V}_i \equiv E(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_i^T) = E[(\mathbf{t}_i - \boldsymbol{\tau}_i)(\mathbf{t}_i - \boldsymbol{\tau}_i)^T] = E(\mathbf{t}_i \mathbf{t}_i^T) - \boldsymbol{\tau}_i \boldsymbol{\tau}_i^T \quad (2.14)$$

Os elementos de  $\boldsymbol{\tau}_i \boldsymbol{\tau}_i^T$  são potências de  $\xi_i$ . Seja:

$$\mathbf{H}_i = \begin{bmatrix} t_{0i} & t_{1i} & \cdots & t_{mi} \\ t_{1i} & t_{2i} & \cdots & t_{m+1,i} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ t_{mi} & t_{m+1,i} & \cdots & t_{2m,i} \end{bmatrix}.$$

Então  $E(\mathbf{H}_i) = \boldsymbol{\tau}_i \boldsymbol{\tau}_i^T$ .

Um estimador não tendencioso  $\hat{\mathbf{V}}_i$  para  $\mathbf{V}_i$  é dado por:

$$\hat{\mathbf{V}}_i = \mathbf{t}_i \mathbf{t}_i^T - \mathbf{H}_i \quad (2.15)$$

O vetor de covariâncias  $\mathbf{v}_i$  entre  $\mathbf{e}_i$  e  $\boldsymbol{\varepsilon}_i$  é dado por:

$$\mathbf{v}_i \equiv E(\mathbf{e}_i \boldsymbol{\varepsilon}_i) = E[(\mathbf{t}_i - \boldsymbol{\tau}_i) \boldsymbol{\varepsilon}_i] = E(\mathbf{t}_i \boldsymbol{\varepsilon}_i)$$

Portanto, um estimador não tendencioso  $\hat{\mathbf{v}}_i$  para  $\mathbf{v}_i$  é dado por:

$$\hat{\mathbf{v}}_i = \hat{E}(\mathbf{t}_i \boldsymbol{\varepsilon}_i) \quad (2.16)$$

Seja  $\mathbf{z}_i = [\mathbf{y}_i \quad \mathbf{t}_i^T]^T$  e  $\mathbf{W}_i$  a matriz de covariâncias de  $\mathbf{z}_i$ .

Seja  $\hat{\mathbf{W}}_i = \begin{bmatrix} \sigma_{\varepsilon_i}^2 & \hat{\mathbf{v}}_i^T \\ \hat{\mathbf{v}}_i & \hat{\mathbf{V}}_i \end{bmatrix}$  estimador de  $\mathbf{W}_i$ .

Definindo:  $m_{yy} \equiv \frac{\sum_{i=1}^n y_i^2}{n}$ ,  $\mathbf{m}_{ty} \equiv \frac{\sum_{i=1}^n \mathbf{t}_i y_i}{n}$ ,  $\mathbf{M}_{tt} \equiv \frac{\sum_{i=1}^n \mathbf{t}_i \mathbf{t}_i^T}{n}$ , então  $\mathbf{M} \equiv \frac{\sum_{i=1}^n \mathbf{z}_i \mathbf{z}_i^T}{n}$  pode ser escrita como:

$$\mathbf{M} \equiv \frac{\sum_{i=1}^n \mathbf{z}_i \mathbf{z}_i^T}{n} \equiv \frac{1}{n} \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n y_i^2 & \sum_{i=1}^n \mathbf{t}_i y_i \\ \sum_{i=1}^n \mathbf{t}_i y_i & \sum_{i=1}^n \mathbf{t}_i \mathbf{t}_i^T \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} m_{yy} & \mathbf{m}_{ty}^T \\ \mathbf{m}_{ty} & \mathbf{M}_{tt} \end{bmatrix}.$$

Uma generalização do estimador desenvolvido por Wolter e Fuller [29], chamado de AJUSTE, é dado por:

$$\hat{\boldsymbol{\beta}} = \left( \mathbf{M}_{tt} - \hat{\lambda} \overline{\hat{\mathbf{V}}} \right)^{-1} \left( \mathbf{m}_{ty} - \hat{\lambda} \overline{\hat{\mathbf{v}}} \right) \quad (2.17)$$

Onde  $\hat{\lambda}$  é a menor raiz positiva (autovalor) de  $\left| \mathbf{M} - \lambda \overline{\hat{\mathbf{W}}} \right|$ .

#### 2.4 A matriz de covariâncias de $\hat{\boldsymbol{\beta}}$ .

Sob condições gerais,  $\sqrt{n}(\hat{\boldsymbol{\beta}} - \boldsymbol{\beta})$  é assintoticamente normalmente distribuído, possuindo uma matriz de covariâncias assintótica  $\boldsymbol{\Omega}_{\hat{\boldsymbol{\beta}}}$  que pode ser estimada como se segue.

Seja  $\boldsymbol{\theta} = [1, -\boldsymbol{\beta}^T]^T$  e  $\hat{\boldsymbol{\theta}} = [1, -\hat{\boldsymbol{\beta}}^T]^T$  seu estimador.

Utilizando a equação (2.17), podemos escrever a igualdade abaixo:

$$\left( \mathbf{M} - \lambda \overline{\hat{\mathbf{W}}} \right) \hat{\boldsymbol{\theta}} = 0 \quad (2.18)$$

Vamos agora estimar  $E(\mathbf{M})$ . Utilizando as equações (2.8), (2.9) e (2.14), podemos escrever:

$$E(y_i^2) = \boldsymbol{\beta}^T \boldsymbol{\tau}_i \boldsymbol{\tau}_i^T \boldsymbol{\beta} + \sigma_{\varepsilon_i}^2$$

$$E(\mathbf{t}_i y_i) = E(\mathbf{t}_i) \boldsymbol{\tau}_i^T \boldsymbol{\beta} + E(\mathbf{e}_i \varepsilon_i) = \boldsymbol{\tau}_i \boldsymbol{\tau}_i^T \boldsymbol{\beta} + \mathbf{v}_i$$

$$E(\mathbf{t}_i \mathbf{t}_i^T) = \boldsymbol{\tau}_i \boldsymbol{\tau}_i^T + \mathbf{v}_i$$

Como  $\mathbf{z}_i = [y_i \quad \mathbf{t}_i^T]^T$ , então:

$$E(\mathbf{z}_i \mathbf{z}_i^T) = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\beta}^T \boldsymbol{\tau}_i \boldsymbol{\tau}_i^T \boldsymbol{\beta} & \boldsymbol{\beta}^T \boldsymbol{\tau}_i \boldsymbol{\tau}_i^T \\ \boldsymbol{\tau}_i \boldsymbol{\tau}_i^T \boldsymbol{\beta} & \boldsymbol{\tau}_i \boldsymbol{\tau}_i^T \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \sigma_{\varepsilon_i}^2 & \mathbf{v}_i^T \\ \mathbf{v}_i & \mathbf{V}_i \end{bmatrix}$$

Portanto:

$$E(\mathbf{z}_i \mathbf{z}_i^T) = [\boldsymbol{\beta} \quad \mathbf{I}_{m+1}]^T \boldsymbol{\tau}_i \boldsymbol{\tau}_i^T [\boldsymbol{\beta} \quad \mathbf{I}_{m+1}] + \mathbf{W}_i \quad (2.19)$$

Calculando o valor médio da equação (2.19), teremos:

$$E(\mathbf{M}) = [\boldsymbol{\beta} \mathbf{I}_{m+1}]^T \overline{\boldsymbol{\tau} \boldsymbol{\tau}^T} [\boldsymbol{\beta} \mathbf{I}_{m+1}] + \overline{\mathbf{W}} \quad (2.20)$$

Seja

$$\Delta\lambda \equiv \hat{\lambda} - 1, \quad \Delta\overline{\mathbf{W}} \equiv \overline{\hat{\mathbf{W}}} - \overline{\mathbf{W}}, \quad \Delta\boldsymbol{\theta} \equiv \hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta}, \quad \Delta\mathbf{M} \equiv \mathbf{M} - E(\mathbf{M}), \quad \Delta\boldsymbol{\beta} \equiv \hat{\boldsymbol{\beta}} - \boldsymbol{\beta}. \quad (2.21)$$

Para  $n$  grande o suficiente, as diferenças (2.21) são pequenas em probabilidade, e deste modo a equação (2.18) pode ser aproximada como:

$$(\mathbf{M} - \hat{\lambda} \overline{\hat{\mathbf{W}}}) \hat{\boldsymbol{\theta}} \approx (\Delta\mathbf{M} - \Delta\lambda \times \overline{\mathbf{W}} - \Delta\overline{\mathbf{W}}) \boldsymbol{\theta} + (E(\mathbf{M}) - \overline{\mathbf{W}}) \Delta\boldsymbol{\theta} \approx 0. \quad (2.22)$$

A equação (2.22) pode ser simplificada, utilizando-se a equação (2.20) e o fato de que  $(E(\mathbf{M}) - \overline{\mathbf{W}}) \boldsymbol{\theta} = 0$ :

$$(\mathbf{M} - \Delta\lambda \times \overline{\mathbf{W}} - \overline{\hat{\mathbf{W}}}) \boldsymbol{\theta} + [\boldsymbol{\beta} \mathbf{I}_{m+1}]^T \overline{\boldsymbol{\tau} \boldsymbol{\tau}^T} [\boldsymbol{\beta} \mathbf{I}_{m+1}] \Delta\boldsymbol{\theta} \approx 0 \quad (2.23)$$

A equação matricial (2.23) fornece duas equações. A segunda delas pode ser escrita como:

$$\left\{ (\mathbf{m}_{ty}, \mathbf{M}_{tt}) - (\overline{\hat{\mathbf{v}}}, \overline{\hat{\mathbf{V}}}) - (\hat{\lambda} - 1) (\overline{\mathbf{v}}, \overline{\mathbf{V}}) \right\} \boldsymbol{\theta} \approx \overline{\boldsymbol{\tau} \boldsymbol{\tau}^T} \Delta\boldsymbol{\beta} \quad (2.24)$$

Utilizando (2.18), podemos escrever:

$$\boldsymbol{\theta}' \mathbf{M} \hat{\boldsymbol{\theta}} = \hat{\lambda} \boldsymbol{\theta}' \overline{\hat{\mathbf{W}}} \hat{\boldsymbol{\theta}} \quad (2.25)$$

Usando a igualdade  $(E(\mathbf{M}) - \overline{\mathbf{W}}) \boldsymbol{\theta} = 0$ , podemos escrever:

$$\boldsymbol{\theta}' E(\mathbf{M}) \hat{\boldsymbol{\theta}} = \boldsymbol{\theta}' \overline{\mathbf{W}} \hat{\boldsymbol{\theta}} \quad (2.26)$$

Calculando as diferenças entre as equações (2.25) e (2.26):

$$\boldsymbol{\theta}' \Delta\mathbf{M} \hat{\boldsymbol{\theta}} = (\hat{\lambda} - 1) \boldsymbol{\theta}' \overline{\hat{\mathbf{W}}} \hat{\boldsymbol{\theta}} + \boldsymbol{\theta}' \overline{\hat{\mathbf{W}}} \hat{\boldsymbol{\theta}} - \boldsymbol{\theta}' \overline{\mathbf{W}} \hat{\boldsymbol{\theta}} \quad (2.27)$$

Então:

$$\Delta\lambda \equiv \hat{\lambda} - 1 = \frac{\boldsymbol{\theta}' (\Delta\mathbf{M} - \Delta\overline{\mathbf{W}}) \hat{\boldsymbol{\theta}}}{\boldsymbol{\theta}' \overline{\hat{\mathbf{W}}} \hat{\boldsymbol{\theta}}} \approx \frac{\boldsymbol{\theta}' (\Delta\mathbf{M} - \Delta\overline{\mathbf{W}}) \boldsymbol{\theta}}{\boldsymbol{\theta}' \overline{\mathbf{W}} \boldsymbol{\theta}} = \frac{\boldsymbol{\theta}' (\mathbf{M} - \overline{\hat{\mathbf{W}}}) \boldsymbol{\theta}}{\boldsymbol{\theta}' \overline{\mathbf{W}} \boldsymbol{\theta}} \quad (2.28)$$

Substituindo a igualdade (2.28) na equação (2.24) e ordenando a expressão resultante:

$$\Delta\boldsymbol{\beta} \approx (\overline{\boldsymbol{\tau} \boldsymbol{\tau}^T})^{-1} \overline{\boldsymbol{\Psi}} \quad (2.29)$$

Onde:

$$\begin{aligned} \overline{\boldsymbol{\Psi}} &= \frac{\sum_{i=1}^n \boldsymbol{\Psi}_i}{n}, \quad \boldsymbol{\Psi}_i = \left\{ (\mathbf{t}_i y_i, \mathbf{t}_i \mathbf{t}_i^T) - (\hat{\mathbf{v}}_i, \hat{\mathbf{V}}_i) - \frac{\boldsymbol{\theta}' (\mathbf{z}_i \mathbf{z}_i^T - \hat{\mathbf{W}}_i) \boldsymbol{\theta}}{\boldsymbol{\theta}' \overline{\mathbf{W}} \boldsymbol{\theta}} (\overline{\mathbf{v}}, \overline{\mathbf{V}}) \right\} \boldsymbol{\theta} \\ &= \left\{ (0, \mathbf{I}_{m+1}) (\mathbf{z}_i \mathbf{z}_i^T - \hat{\mathbf{W}}_i) - \frac{\boldsymbol{\theta}' (\mathbf{z}_i \mathbf{z}_i^T - \hat{\mathbf{W}}_i) \boldsymbol{\theta}}{\boldsymbol{\theta}' \overline{\mathbf{W}} \boldsymbol{\theta}} (\overline{\mathbf{v}}, \overline{\mathbf{V}}) \right\} \boldsymbol{\theta} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Agora, mostraremos que  $E(\Psi_i) = 0$ .

A equação (2.19) implica na seguinte conseqüência:

$$E\left[(\mathbf{z}_i \mathbf{z}_i^T - \hat{\mathbf{W}}_i) \boldsymbol{\theta}\right] = [\boldsymbol{\beta} \quad \mathbf{I}_{m+1}]^T \boldsymbol{\tau}_i \boldsymbol{\tau}_i^T [\boldsymbol{\beta} \quad \mathbf{I}_{m+1}] \begin{bmatrix} 1 \\ -\boldsymbol{\beta}^T \end{bmatrix} = 0.$$

Portanto, concluímos que  $E(\Psi_i) = 0$ .

Uma vez que  $E(\Psi_i) = 0$  e utilizando o teorema central do limite,  $\sqrt{n}\bar{\Psi}$  converge em probabilidade para uma distribuição normal com matriz de covariâncias dada por:

$$\lim \left[ E(\bar{\Psi}' \bar{\Psi}) \right].$$

Assim, por (2.29),  $\sqrt{n}(\hat{\boldsymbol{\beta}} - \boldsymbol{\beta})$  também converge para uma distribuição normal cuja matriz de covariâncias é dada por:

$$\boldsymbol{\Omega}_{\hat{\boldsymbol{\beta}}} = \left[ \lim(\overline{\boldsymbol{\tau}\boldsymbol{\tau}'} ) \right]^{-1} \left[ \lim \left( E(\bar{\Psi}' \bar{\Psi}) \right) \right] \left[ \lim(\overline{\boldsymbol{\tau}\boldsymbol{\tau}'} ) \right]^{-1}$$

Um estimador da matriz assintótica de covariâncias de  $\hat{\boldsymbol{\beta}}$  é dado por:

$$\frac{1}{n} \hat{\boldsymbol{\Omega}}_{\hat{\boldsymbol{\beta}}} = \frac{1}{n} \bar{\mathbf{H}}^{-1} \left( \bar{\Psi}' \bar{\Psi}' \right) \bar{\mathbf{H}}^{-1} \quad (2.31)$$

Onde:

$$\hat{\Psi}_i = \mathbf{t}_i y_i - \hat{v}_i - (\mathbf{t}_i \mathbf{t}_i^T - \hat{\mathbf{V}}_i) \hat{\boldsymbol{\beta}} - \frac{\hat{\boldsymbol{\theta}}^T (\mathbf{z}_i \mathbf{z}_i^T - \hat{\mathbf{W}}_i) \hat{\boldsymbol{\theta}}}{\hat{\boldsymbol{\theta}}^T \hat{\mathbf{W}} \hat{\boldsymbol{\theta}}} (\hat{v} - \bar{\mathbf{V}} \hat{\boldsymbol{\beta}}) \quad (2.32)$$

## 2.5 A qualidade do ajuste

Sob as hipóteses de que  $(\varepsilon_i, e_i) \square N(0, \mathbf{M} - \hat{\lambda} \bar{\mathbf{V}})$ , o parâmetro qui-quadrado reduzido é definido como se segue:

$$\chi_{red}^2 \equiv \frac{[\boldsymbol{\varepsilon} \quad \mathbf{e}] (\mathbf{M} - \hat{\lambda} \bar{\mathbf{V}})^{-1} [\boldsymbol{\varepsilon} \quad \mathbf{e}]^T}{n - (m + 2)} \quad (2.33)$$

Acima, o valor  $\chi_{min}^2$  é a distância estatística  $\chi_{red}^2$ , calculada utilizando-se os parâmetros estimados  $\hat{\boldsymbol{\beta}}_i$  que minimizam o valor  $\chi_{red}^2$  e  $\hat{\lambda}$ , a menor raiz positiva (autovalor) da equação  $|\mathbf{M} - \lambda \bar{\mathbf{W}}| = 0$ .

Sob a hipótese da normalidade anteriormente mencionada, a distância estatística  $\chi_{red}^2$  segue uma função de densidade de probabilidade (FDP) do tipo qui-quadrado com grau de liberdade igual a  $n - m - 2$ . Para que se tenha um bom ajuste, o valor esperado para o qui-quadrado reduzido deve estar próximo da unidade.

### CAPÍTULO 3

#### CÁLCULO DE EXPRESSÕES PARA A ESTIMATIVA DA INCERTEZA DE PREDIÇÃO NAS VARIÁVEIS PREDITORA E RESPOSTA INSTRUMENTAL, NAS VÁRIAS TÉCNICAS DE REGRESSÃO.

**3.1** Incerteza na previsão do valor da variável regressora  $x_*$ , para  $k$  medições de  $y_* = y(x_*)$  para o ajuste de reta.

No contexto da química analítica e do ponto de vista metrológico, é necessário estimar a incerteza  $s(x_*)$  da previsão da concentração do analito na amostra de ensaio  $c_* = x_*$ , em função do valor médio das absorvâncias replicadas, ou outra resposta instrumental qualquer. Em química analítica, é comum o uso de curvas analíticas (curva de calibração) obtidas através do ajuste da reta  $y = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x$  aos pontos experimentais das respostas instrumentais nos diferentes níveis de concentração do padrão de calibração. Uma vez obtida a curva de calibração, estamos interessados em determinar a concentração do analito na amostra de ensaio  $x_*$ , a partir da resposta instrumental medida experimentalmente nessa amostra  $y_*$ . Esse procedimento é comumente chamado na estatística de previsão e sua equação é:

$$x_* = \frac{y_* - \hat{b}_0}{\hat{b}_1} \quad (3.1)$$

Aplicando a Lei de Propagação de Incertezas [7], temos:

$$s^2(x_*) = \left(\frac{\partial x_*}{\partial y_*}\right)^2 s^2(y_*) + \left(\frac{\partial x_*}{\partial \hat{b}_0}\right)^2 s^2(\hat{b}_0) + \left(\frac{\partial x_*}{\partial \hat{b}_1}\right)^2 s^2(\hat{b}_1) + 2 \left(\frac{\partial x_*}{\partial \hat{b}_0}\right) \left(\frac{\partial x_*}{\partial \hat{b}_1}\right) \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1)$$

Substituindo na equação acima as derivadas obtidas da eq. (2.1), obtemos:

$$s^2(x_*) = \frac{1}{\hat{b}_1^2} s^2(y_*) + \frac{1}{\hat{b}_1^2} s^2(\hat{b}_0) + \frac{x_*^2}{\hat{b}_1^2} s^2(\hat{b}_1) + \frac{2x_*}{\hat{b}_1^2} \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1)$$

Esta última equação pode ser rearranjada como:

$$\hat{b}_1^2 s^2(x_*) = s^2(y_*) + s^2(\hat{b}_0) + x_*^2 s^2(\hat{b}_1) + 2x_* \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1)$$

$$\hat{b}_1^2 s^2(x_*) = s^2(y_*) + [1 \quad x_*] \begin{bmatrix} s^2(\hat{b}_0) & \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) \\ \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) & s^2(\hat{b}_1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ x_* \end{bmatrix}$$

Escrevendo essa equação na sua forma matricial:

$$\hat{b}_1^2 s^2(x_*) = s^2(y_*) + \mathbf{X}_*^t \mathbf{V}_{\hat{b}} \mathbf{X}_* \quad (3.2)$$

Onde  $\mathbf{X}_*^t = [1 \quad x_*]$  e  $\mathbf{V}_{\hat{b}}$ , a matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros ajustados.

A eq. (3.2) toma diferentes formas nos casos particulares das técnicas de regressão.

MQMO:  $\mathbf{V}_{\hat{\beta}} = s^2 (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}$ , onde  $s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-m-1}$  é a variância comum da variável

resposta em todos os níveis da variável preditora e  $\mathbf{X}' = \begin{bmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 \\ x_1 & x_2 & \cdots & x_n \end{bmatrix}$

Então:

$$\hat{b}_1^2 s^2(x_*) = s^2(y_*) + \left[ \mathbf{X}'_* (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}_* \right] s^2 \quad (3.3)$$

Consideremos o caso particular em que a resposta instrumental na amostra de ensaio é medida uma única vez,  $k = 1$ . Supondo que a variância da resposta instrumental na amostra de ensaio  $s(y_*)$  seja igual à variância comum  $s$  das respostas instrumentais das soluções de calibração  $s^2(y_*) = s$ , a eq. (3.3) pode ser escrita na sua forma não matricial como uma soma:

$$s(x_*) = \sqrt{\frac{s^2 + s^2(\hat{b}_0) + x_*^2 s^2(\hat{b}_1) + 2x_* \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1)}{\hat{b}_1^2}} \quad (3.4)$$

Essa equação pode ser rescrita na forma:

$$s(x_*) = \frac{s}{\hat{b}_1} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_* - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} = \frac{s}{\hat{b}_1} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_* - \bar{y})^2}{b_1^2 Q_{xx}}} \quad (3.5)$$

Onde:

$$Q_{xx} = \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \frac{\left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n}$$

Quando a medição da resposta instrumental da amostra de ensaio é repetida  $k$  vezes ( $k$  replicatas) a eq. (3.5) toma a forma:

$$s(x_*) = \frac{s}{\hat{b}_1} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_* - \bar{x})^2}{Q_{xx}}} = \frac{s}{\hat{b}_1} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(y_* - \bar{y})^2}{b_1^2 Q_{xx}}} \quad (3.6)$$

As equações (3.5) e (3.6) aparecem freqüentemente na literatura de química analítica [2-4, 11, 13- 18].

MQMP:  $\mathbf{V}_{\hat{\beta}} = (\mathbf{X}'\mathbf{V}_y^{-1}\mathbf{X})^{-1}$ , onde  $\mathbf{V}_y = \text{diag} [s^2(y_1) \quad s^2(y_2) \quad \cdots \quad s^2(y_n)]$  e  $\mathbf{X}$ , definido como acima. Então:

$$\hat{b}_1^2 s^2(x_*) = s^2(y_*) + \mathbf{X}'_* (\mathbf{X}'\mathbf{V}_y^{-1}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}_* \quad (3.7)$$

Essa equação (3.7), como aparece na expressão E.3.3 do guia EURACHEM/CITAC [17], pode ser escrita na sua forma não matricial como:

$$s(x_*) = \sqrt{\frac{s^2(y_*) + s^2(\hat{b}_0) + x_*^2 s^2(\hat{b}_1) + 2x_* \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1)}{\hat{b}_1^2}} \quad (3.8)$$

Ainda no contexto do MQMP, encontramos em [3] a seguinte equação com o número (8.28):

$$s(x_*) = \frac{s_w}{b_1} \sqrt{\frac{1}{kw_*} + \frac{1}{\sum w_i} + \frac{(y_* - \bar{y}_w)^2 \sum w_i}{b_1^2 \left[ \sum w_i \sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2 \right]}} \quad (3.9)$$

Onde

$$s_w^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - m - 1} \quad (3.10)$$

Nas referências [4, 15] aparecem outras equações semelhantes à eq. (3.9), mas que também não reproduzem o resultado da eq. (3.8). Em [14] encontramos a equação abaixo que leva a valores idênticos aos obtidos pela eq. (3.8):

$$\begin{aligned} s(x_*) &= \frac{1}{b_1} \sqrt{\frac{1}{kw_*} + \frac{1}{\sum w_i} + \frac{(x_* - \bar{x}_w)^2 \sum w_i}{\left[ \sum w_i \sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2 \right]}} = \\ &= \frac{1}{b_1} \sqrt{\frac{1}{kw_*} + \frac{1}{\sum w_i} + \frac{(y_* - \bar{y}_w)^2 \sum w_i}{b_1^2 \left[ \sum w_i \sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2 \right]}} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Isso mostra a grande confusão que existe na literatura com relação à incerteza na predição da concentração na amostra de ensaio no contexto do MQMP.

MQMB:  $\mathbf{V}_{\hat{\beta}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1}$ , onde

$$\begin{aligned} \mathbf{W} &= \text{diag} [w_1 \quad w_2 \quad \dots \quad w_n], \quad w_i = (s^2(e_i))^{-1}, \quad i = 1, 2, \dots, n \\ s^2(e_i) &= s^2(y_i) + \hat{b}_1^2 s^2(x_i) - 2\hat{b}_1 \text{cov}(x_i, y_i), \quad i = 1, 2, \dots, n. \end{aligned}$$

A variável  $x$  é definida como acima. Então:

$$\hat{b}_1^2 s^2(x_*) = s^2(y_*) + \mathbf{X}'_* (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}_* \quad (3.12)$$

Note-se que as eqs. (3.3), (3.7) e (3.12) são apenas casos particulares da eq. (3.2) nas quais explicitamos a forma da matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros ajustados em cada uma das técnicas MQMO, MQMP e MQMB, respectivamente. No entanto, as eqs. (3.3) e (3.7) não transferem para o mensurando (a concentração do analito na amostra de ensaio) as incertezas dos padrões de calibração (as soluções de calibração). Portanto, do ponto de vista metrológico, o uso dessas equações não é adequado no contexto de um sistema que deva garantir a rastreabilidade das medições. Nesse caso, somente as eqs. (3.2) ou (3.12) deveriam ser usadas.

### 3.2 Incerteza na previsão do valor da variável resposta $y_*$ para o ajuste de reta

Também nos interessa estimar a incerteza  $s(y_*)$  da resposta instrumental, em função dos parâmetros ajustados.

$$s^2(y_*) = \left( \frac{\partial y_*}{\partial \hat{b}_0} \right)^2 s^2(\hat{b}_0) + \left( \frac{\partial y_*}{\partial \hat{b}_1} \right)^2 s^2(\hat{b}_1) + 2 \left( \frac{\partial y_*}{\partial \hat{b}_0} \right) \left( \frac{\partial y_*}{\partial \hat{b}_1} \right) \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1)$$



$$s^2(y_*) = s^2(\hat{b}_0) + x_*^2 s^2(\hat{b}_1) + 2x_* \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) \quad (3.13)$$

$$s^2(y_*) = \begin{bmatrix} 1 & x_* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s^2(\hat{b}_0) & \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) \\ \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) & s^2(\hat{b}_1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ x_* \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

$$s^2(y_*) = \mathbf{X}_*^t \mathbf{V}_{\hat{b}} \mathbf{X}_* \quad (3.15)$$

Onde  $\mathbf{X}_*$  e  $\mathbf{V}_{\hat{b}}$  são implicitamente definidas na eq. (3.14). As eqs. (3.13) a (3.15) são apenas formas distintas da mesma equação.

Os casos particulares da eq. (3.15) para os diferentes métodos de ajuste são:

$$\text{OLS: } s^2(y_*) = \left[ \mathbf{X}_*^t (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}_* \right] s^2 \quad (3.16)$$

$$\text{WLS: } s^2(y_*) = \mathbf{X}_*^t (\mathbf{X}^t \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}_* \quad (3.17)$$

$$\text{BLS: } s^2(y_*) = \mathbf{X}_*^t (\mathbf{X}^t \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}_* \quad (3.18)$$

### 3.3 Generalização para um polinômio de grau superior

Generalizando os resultados acima, suponhamos que desejamos ajustar um polinômio de grau  $m$  qualquer aos pontos obtidos experimentalmente:

$$\hat{y} = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x + \dots + \hat{b}_m x^m \quad \text{ou} \quad \mathbf{y} = f(\mathbf{x}; \hat{\mathbf{b}}) \quad (1.1)$$

Na eq. (1.1) acima, o ponto e vírgula denota uma dependência paramétrica.

$$s^2(y_*) = \sum_{k=0}^m \left( \frac{\partial f}{\partial \hat{b}_k} \right)^2 s^2(\hat{b}_k) + 2 \sum_{j=0}^{m-1} \sum_{l=j+1}^m \left( \frac{\partial f}{\partial \hat{b}_j} \right) \left( \frac{\partial f}{\partial \hat{b}_l} \right) \text{cov}(\hat{b}_j, \hat{b}_l)$$

$$s^2(y_*) = \sum_{k=0}^m x_*^{2k} s^2(\hat{b}_k) + 2 \sum_{j=0}^{m-1} \sum_{l=j+1}^m x_*^{j+l} \text{cov}(\hat{b}_j, \hat{b}_l) \quad (3.19)$$

$$s^2(y_*) = \mathbf{X}_*^t \mathbf{V}_{\hat{b}} \mathbf{X}_* \quad (3.20)$$

Onde

$$\mathbf{X}_*^t = \begin{bmatrix} 1 & x_* & \dots & x_*^m \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

$$\mathbf{V}_{\hat{b}} = \begin{bmatrix} \text{cov}(\hat{b}_j, \hat{b}_l) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s^2(\hat{b}_0) & \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) & \dots & \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_m) \\ \text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_0) & s^2(\hat{b}_1) & \dots & \text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_m) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{cov}(\hat{b}_m, \hat{b}_0) & \text{cov}(\hat{b}_m, \hat{b}_1) & \dots & s^2(\hat{b}_m) \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

Note que a forma generalizada da incerteza da variável resposta prevista, para o caso de um polinômio, dada pela eq. (3.20), é a mesma daquela para a reta

dada pela eq. (3.15), i.e., a eq. (3.15) é apenas um caso particular da eq. (3.20) quando se define o vetor  $\mathbf{X}_*$  adequadamente através da eq. (3.21).

A fim de se obter a expressão da incerteza da variável regressora, se faz necessária a obtenção da função inversa ajustada. No caso particular do ajuste de reta, isso foi feito através da eq. (3.1). No caso de ajuste de um polinômio qualquer, se houver ponto de máximo ou de mínimo (ponto crítico) não existirá a função inversa global. Porém, localmente (distante de qualquer ponto crítico), a função polinomial  $f$  descrita acima admite inversa. Sendo assim:

$$\mathbf{y} = f(\mathbf{x}; \hat{\mathbf{b}}) \Rightarrow \mathbf{x} = f^{-1}(\mathbf{y}; \hat{\mathbf{b}}), \text{ onde } \hat{\mathbf{b}} = [\hat{b}_0 \quad \hat{b}_1 \quad \dots \quad \hat{b}_m]^t$$

Pela Lei de Propagação de incertezas, podemos escrever:

$$s^2(x_*) = \left( \frac{\partial f^{-1}}{\partial y_*} \right)^2 s^2(y_*) + \sum_{k=0}^m \left( \frac{\partial f^{-1}}{\partial \hat{b}_k} \right)^2 s^2(\hat{b}_k) + 2 \sum_{j=0}^{m-1} \sum_{l=j+1}^m \left( \frac{\partial f^{-1}}{\partial \hat{b}_j} \right) \left( \frac{\partial f^{-1}}{\partial \hat{b}_l} \right) \text{cov}(\hat{b}_j, \hat{b}_l) \quad (3.23)$$

Usando a regra da cadeia, podemos escrever:

$$\frac{\partial f^{-1}}{\partial y_*} = \left( \sum_{i=1}^m i \hat{b}_i x_*^{i-1} \right)^{-1} \quad (3.24)$$

$$\left( \frac{\partial f^{-1}}{\partial \hat{b}_k} \right) = - \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)^{-1} \left( \frac{\partial f}{\partial \hat{b}_k} \right) = - \left( \sum_{i=1}^m i \hat{b}_i x_*^{i-1} \right)^{-1} x^k, \quad \left( \frac{\partial f^{-1}}{\partial \hat{b}_k} \right)^2 = \left( \sum_{i=1}^m i \hat{b}_i x_*^{i-1} \right)^{-2} x^{2k} \quad (3.25)$$

Substituindo as eqs. (3.24) e (3.25) na eq. (3.23), teremos:

$$s^2(x_*) = \left( \sum_{i=1}^m i \hat{b}_i x_*^{i-1} \right)^{-2} s^2(y_*) + \sum_{k=0}^m \left( \sum_{i=1}^m i \hat{b}_i x_*^{i-1} \right)^{-2} x_*^{2k} s^2(\hat{b}_k) + 2 \sum_{j=0}^{m-1} \sum_{l=j+1}^m \left( \sum_{i=1}^m i \hat{b}_i x_*^{i-1} \right)^{-2} x_*^{j+l} \text{cov}(\hat{b}_j, \hat{b}_l)$$

$$\sum_{i=1}^m i \hat{b}_i x_*^{i-1} = \hat{b}_1 + 2\hat{b}_2 x_* + 3\hat{b}_3 x_*^2 + \dots + m\hat{b}_m x_*^{m-1} \equiv c_{x_*}$$

Portanto:

$$s^2(x_*) = (c_{x_*})^{-2} s^2(y_*) + (c_{x_*})^{-2} \mathbf{X}_*^T \mathbf{V}_{\hat{\mathbf{b}}} \mathbf{X}_* \quad \text{ou}$$

$$s^2(x_*) = \frac{\left\{ s^2(y_*) + \mathbf{X}_*^T \mathbf{V}_{\hat{\mathbf{b}}} \mathbf{X}_* \right\}}{(c_{x_*})^2} \quad (3.26)$$

Casos particulares da equação geral (3.26):

Ajuste de reta  $m = 1$ :

$$s^2(x_*) = \hat{b}_1^{-2} \left\{ s^2(y_*) + [1 \quad x_*] \begin{bmatrix} s^2(\hat{b}_0) & \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) \\ \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) & s^2(\hat{b}_1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ x_* \end{bmatrix} \right\}$$

Essa equação é equivalente às eqs. (3.2) e (3.3) e pode também ser escrita na forma não matricial dada pela eq. (3.4).

Ajuste de parábola  $m = 2$ :

$$s^2(x_*) = (\hat{b}_1 + 2\hat{b}_2 x_*)^{-2} \left\{ s^2(y_*) + \begin{bmatrix} 1 & x_* & x_*^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s^2(\hat{b}_0) & \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) & \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) \\ \text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_0) & s^2(\hat{b}_1) & \text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) \\ \text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_0) & \text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_1) & s^2(\hat{b}_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ x_* \\ x_*^2 \end{bmatrix} \right\}$$

Ou, na sua forma não matricial:

$$s(x_*) = \sqrt{\frac{s^2(y_*) + s^2(\hat{b}_0) + (x_*)^2 s^2(\hat{b}_1) + (x_*)^4 s^2(\hat{b}_2) + 2x_* \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) + 2x_*^2 \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) + 2x_*^3 \text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2)}{(\hat{b}_1 + 2\hat{b}_2 x_*)^2}} \quad (3.27)$$

### 3.4 Conclusões

Observe que a equação geral eq. (3.26) prevê a incerteza da concentração do analito na amostra de ensaio, devido à curva de calibração polinomial, incluindo-se a reta. Tal incerteza depende, claramente, da função de regressão ajustada, e também do método de regressão a ser utilizado, i.e. MQMO, MQMP ou MQMB. Assim, deve-se conhecer de antemão todas (ou pelo menos, as principais) fontes de incertezas nas variáveis preditora e resposta instrumental. Quanto à escolha do polinômio a ser ajustado, deve-se agir com cautela, uma vez que por  $n + 1$  pontos passa um único polinômio de grau  $n$ . Assim, ter-se-ia uma concordância perfeita entre o valor calculado e o valor experimental, e o erro aleatório seria igual a zero!!! Como medir é errar, há alguma inconsistência filosófica neste fato, que nunca poderia ter acontecido. Um bom começo para se escolher o grau do polinômio a ser ajustado consiste em fazer um gráfico contendo os dados (preferencialmente, em grande quantidade e incluindo as barras de incertezas de  $x$  e  $y$ ), e observar, se possível, a relação funcional entre eles. Quando não se observa curvatura acentuada, o modelo provável (pelo menos, naquele intervalo) deve ser linear. Se tal curvatura está presente, e não existe ponto de inflexão, o ajuste quadrático deve ser o mais razoável. Uma forma quantitativa de se tomar essa decisão quanto ao grau do polinômio a ser ajustado é através do teste de hipótese estatístico do parâmetro adicional, usando a estatística  $F$  da razão entre a diferença do qui-quadrado do ajuste de um polinômio de grau  $g - 1$  e o qui-quadrado do ajuste do polinômio de grau  $g$  para o qui-quadrado do polinômio de grau  $g$  [19].

## CAPÍTULO 4

### CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE LIMITE DE CONFIANÇA (CLCA) E DE PREVISÃO (CLP) DO AJUSTE

As curvas de limite de confiança do ajuste  $CLCA_{\tilde{}}$  são duas curvas situadas acima e abaixo da curva de calibração ajustada, indicando onde devemos encontrar os valores da variável dependente usado na construção da curva de calibração. O nível de significância  $\alpha$  deverá ser fornecido.

Analogamente às curvas CLCA, as curvas dos limites de previsão do ajuste CLP são duas curvas situadas acima e abaixo das duas CLCA, indicando onde devemos encontrar os valores da variável dependente no caso de refazermos uma nova medição da resposta instrumental. Novamente, o nível de significância  $\alpha$  deverá ser fornecido.

#### 4.1 Construção das curvas CLCA e CLP

Pelo dito anteriormente, as curvas dos limites de confiança do ajuste são usadas para informar a região em torno da curva de calibração onde devemos encontrar uma dada porcentagem dos pontos usados para se construir a referida curva.

As CLCA são construídas do seguinte modo: considere um dado valor particular de  $x$  do ajuste da curva  $\hat{y} = \hat{b}_0 + \hat{b}_1x + \dots + \hat{b}_m x^m$ . Seja  $x_*$  esse valor particular.

Então, para o ponto  $x_*$ , teremos:  $y_* = \hat{b}_0 + \hat{b}_1x_* + \dots + \hat{b}_m x_*^m$ .

As CLCA são construídas ponto a ponto, adicionando e subtraindo ao valor de  $y_*$  a quantidade  $t_{\alpha/2; n-m-1} s(y_*)$ . Tal quantidade fornece a probabilidade de se encontrar o valor médio da variável resposta, a um nível de significância  $\alpha$ .

$\bar{y} \sim N(\mu, \sigma) \Rightarrow t \equiv \frac{\bar{y} - \mu}{\sigma / \sqrt{N}} \sim t_{student}$ , com  $\nu = n - m - 1$  graus de liberdade, ao nível de significância  $\alpha$ . Os limites de confiança do ajuste,  $LCA_y$ , são dados por:

$$LCA_y = y_* \pm t_{\alpha/2; n-m-1} [\mathbf{X}_*^t \mathbf{V}_{\hat{\beta}} \mathbf{X}_*]^{1/2} \equiv y_* \pm \Delta LCA_y$$

As curvas de limites de previsão (CLP) de um ajuste de uma nova predição de  $y$  são externas às CLCA, dado que a elas se somam a incerteza  $s(y)$  devido a essa nova medição de  $y_*$ . Essa medição é independente daquelas usadas para se construir a curva de calibração.

As CLP são construídas ponto a ponto, adicionando e subtraindo ao valor de  $y_*$  a quantidade  $t_{\alpha/2; n-m-1} s(y_*)$ . Essa quantidade fornece a probabilidade de se encontrar o valor médio desta nova medição, a um nível de significância  $\alpha$ .

Os limites de previsão do ajuste,  $LP_y$ , são dados por:

$$LP_v = y_* \pm t_{\alpha/2; n-m-1} s(y_*) = y_* \pm t_{\alpha/2; n-m-1} [s(y_*) + \mathbf{X}'_v \mathbf{V}_{\hat{\beta}} \mathbf{X}_v]^{1/2} \equiv y_* \pm \Delta LP_v$$

Acima,  $s(y_*)$  é a incerteza dessa nova medição realizada.

Caso sejam feitas  $k$  replicatas desta nova medição de  $y_*$ , teremos:

$$LP_y = y_* \pm t_{\alpha/2; n-m-1} s(y_*) = y_* \pm t_{\alpha/2; n-m-1} [s(y_*)/k + \mathbf{X}'_y \mathbf{V}_{\hat{\beta}} \mathbf{X}_y]^{1/2} \equiv y_* \pm \Delta LP_y$$

## 4.2 Conclusões

Na construção de cada curva de calibração, das CLCA e CLP do ajuste, deve ser levado em consideração tanto o planejamento experimental quanto o método de regressão escolhido para se fazer tal ajuste. O planejamento experimental deve ser escolhido independente e anteriormente ao método de regressão que se deseja utilizar.

## CAPÍTULO 5

### ANÁLISE MULTIVARIADA

#### 5.1 Introdução

De um modo geral, a Análise Multivariada refere-se a todos os métodos estatísticos que analisam simultaneamente múltiplas medidas sobre cada indivíduo ou objeto sob investigação [20]. Qualquer análise simultânea de duas ou mais variáveis de certo modo pode ser considerada análise multivariada. Assim, muitas técnicas multivariadas são extensões da análise univariada. Por exemplo, uma regressão simples (com uma única variável preditora) é estendida no caso multivariado para incluir várias variáveis predictoras. Em muitos casos, técnicas multivariadas são um meio de executar em uma única etapa aquilo que antes exigia múltiplas análises usando técnicas univariadas. Cabe ressaltar que, para que uma análise seja multivariada, todas as variáveis devem ser aleatórias. Caso elas sejam também inter-relacionadas, seus diferentes efeitos não podem ser significativamente interpretados de forma separada. Neste sentido, não se deve confundir o ajuste de uma função de várias variáveis  $y = f(\bar{x})$  com a análise de regressão multivariada. A regressão de uma função de variáveis múltiplas  $x$  somente será uma análise multivariada se cada variável  $x_i$  do vetor  $x$  for uma variável estatística, isto é, se for acometida de um erro aleatório  $e_i$  ou incerteza de medição  $u_i$ . Neste caso, como  $y$  é uma função de várias variáveis estatísticas, então  $y$  também será uma variável aleatória.

Portanto, a razão de ser da análise multivariada é a variável estatística, uma combinação linear de várias variáveis com coeficientes a ser determinados pela técnica multivariada a fim de se atingir um dado objetivo específico. Estas variáveis devem ser especificadas pelo pesquisador. Como exemplo, uma variável estatística  $Y$ , função de  $n$  variáveis ponderadas  $X_1$  até  $X_n$  pode ser enunciada matematicamente como:

$$Y = w_1X_1 + w_2X_2 + w_3X_3 + \dots + w_nX_n \quad (5.1)$$

Onde cada  $X_i$  é uma variável observada e  $w_i$ , cada peso a ser determinado pela análise multivariada. Em regressão múltipla (um tipo particular da análise multivariada), por exemplo, a variável estatística é determinada de modo a melhor se correlacionar com a variável a ser prevista. Assim, a variável estatística resposta captura o caráter multivariado da análise e, portanto, ela é o foco da análise em muitos aspectos.

#### **Incerteza de medição (erro estatístico ou aleatório) e medida multivariada**

O uso de variáveis múltiplas e a confiança em sua combinação (a variável estatística resposta) em técnicas multivariadas também levam em conta a incerteza (erro estatístico ou aleatório) associada a uma medição. Tais erros têm muitas fontes, que variam desde aquelas na entrada dos dados, devido à imprecisão da representação numérica dos dados, até resultante da falta de respostas instrumentais precisas das medições realizadas. Assim, todas as

*variáveis métricas* (variáveis quantitativas) usadas em técnicas multivariadas devem ser consideradas como possuindo um dado erro aleatório de medida, ou incerteza associada.

## 5.2 ANÁLISE DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

Regressão múltipla é o método de análise mais adequado quando se deseja estudar um problema de pesquisa que envolve uma única variável dependente métrica (por exemplo, uma dada resposta instrumental) considerada relacionada a duas ou mais variáveis independentes e métricas. O objetivo da análise de regressão múltipla é prever as mudanças na variável dependente como resposta às mudanças nas variáveis independentes.

A literatura química e física reporta algumas técnicas de regressão que se destinam a esse fim, como, por exemplo, o modelo de regressão linear múltipla ordinária [20-23], apresentado a seguir.

## 5.3 Regressão Linear Múltipla Univariada Ordinária

A relação entre duas variáveis  $X$  e  $Y$ , onde  $X$  é considerada variável independente, e  $Y$ , variável dependente, pode ser representada num diagrama de dispersão, com os valores de  $y_i$  na ordenada e os de  $x_i$  na abscissa. Assim, cada par de valores  $x_i$  e  $y_i$  constituem um ponto experimental e utilizando-se, por exemplo, o método dos quadrados mínimos ordinário, pode-se encontrar a equação da reta, digamos, que melhor se ajusta aos pontos experimentais.

$$y_i = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_i + e_i \quad (5.2)$$

Onde  $\hat{b}_0$  e  $\hat{b}_1$  são valores a ser estimados e  $e_i$  representa toda a fonte de variabilidade em  $Y$  não explicada por  $X$ . Não é raro, porém, que o termo  $\hat{b}_0$  seja numericamente mais importante que a explicação motivada pela variável independente, significando que outras variáveis devem ser incorporadas ao modelo, a fim de melhor explicar o comportamento de  $Y$ . Neste caso, o modelo exige uma *análise de regressão linear múltipla*, representado por:

$$y_i = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_{1i} + \hat{b}_2 x_{2i} + \dots + \hat{b}_m x_{mi} + e_i \quad (5.3)$$

A condição inicial, como na regressão linear simples, é descrita por:

$$y_i = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_{1i} + e_{1i}$$

Onde  $x_{1i}$  é a variável independente, responsável pela maior variabilidade,  $\hat{b}_0$  e  $\hat{b}_1$  são os coeficientes e  $e_{1i}$  é o erro estatístico, isto é, a variabilidade em  $Y$  não explicada pela relação linear. A variável que, em seguida, mais reduz a variabilidade do erro aleatório é em seqüência adicionada de tal modo que:

$$y_i = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_{1i} + \hat{b}_2 x_{2i} + e_{2i}$$

Onde  $\hat{b}_0$ ,  $\hat{b}_1$  e  $\hat{b}_2$  devem ser estimados e  $e_{2i} < e_{1i}$ .

O processo segue por etapas até que o comportamento de todas as variáveis independentes em relação à variável dependente seja adequadamente explicado. Os coeficientes estimados  $\hat{b}_i$  são conhecidos como coeficientes parciais de regressão, uma vez que cada um deles fornece a taxa de mudança na variável dependente, correspondente à respectiva variável independente,

mantendo constantes as demais variáveis independentes. Essa interpretação é interessante do ponto de vista de muitas aplicações.

A análise de regressão linear múltipla de quaisquer  $m$  variáveis independentes sobre uma variável dependente é matematicamente expressa pela equação:

$$y_i = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_{1i} + \hat{b}_2 x_{2i} + \dots + \hat{b}_m x_{mi} + e_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5.4)$$

Definindo os vetores e matrizes de modo análogo à técnica de regressão univariada OLS:

$$\hat{\mathbf{b}} \equiv \begin{bmatrix} \hat{b}_0 \\ \hat{b}_1 \\ \vdots \\ \hat{b}_m \end{bmatrix}_{(m+1) \times 1}, \mathbf{y} \equiv \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}_{n \times 1}, \mathbf{X}^t \equiv \begin{bmatrix} 1 \\ \mathbf{x}_{1i} \\ \vdots \\ \mathbf{x}_{mi} \end{bmatrix}_{n \times (m+1)}, \mathbf{e} \equiv \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \vdots \\ e_n \end{bmatrix}_{n \times 1} \equiv \mathbf{y} - \mathbf{X}\hat{\mathbf{b}} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5.5)$$

Note-se que as expressões matriciais que caracterizam a equação de regressão e os erros são semelhantes àquelas da técnica de regressão univariada ordinária OLS, com a devida adaptação de dimensões, isto é:

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\hat{\mathbf{b}} + \mathbf{e}, \quad E[\mathbf{y} | \mathbf{X}] = \mathbf{X}\hat{\mathbf{b}} \quad (5.6)$$

$$E[\mathbf{e}] = 0, \quad \text{var}[\mathbf{e}] = \sigma^2 \mathbf{I} \quad (5.7)$$

Acima,  $E$  denota o valor esperado de uma dada variável aleatória.

O estimador dos “verdadeiros” parâmetros  $b$ , denotado por  $\hat{b}$ , é obtido pela minimização da função distância estatística, dada por:

$$d^2 = (\mathbf{y} - \mathbf{X}\hat{\mathbf{b}})^t (\mathbf{y} - \mathbf{X}\hat{\mathbf{b}}) = \mathbf{e}^t \mathbf{e} \quad (5.8)$$

Nestas condições, a solução matricial é dada por:

$$\begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_{1i} & \sum_{i=1}^n x_{2i} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{mi} \\ \sum_{i=1}^n x_{1i} & \sum_{i=1}^n x_{1i}^2 & \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{2i} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{mi} \\ \sum_{i=1}^n x_{2i} & \sum_{i=1}^n x_{2i} x_{1i} & \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 & \dots & \sum_{i=1}^n x_{2i} x_{mi} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_{mi} & \sum_{i=1}^n x_{1i} x_{mi} & \sum_{i=1}^n x_{2i} x_{mi} & \dots & \sum_{i=1}^n x_{mi}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{b}_0 \\ \hat{b}_1 \\ \vdots \\ \hat{b}_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n 1 y_i \\ \sum_{i=1}^n x_{1i} y_i \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_{mi} y_i \end{bmatrix} \quad \text{Ou } (\mathbf{X}^t \mathbf{X}) \hat{\mathbf{b}} = \mathbf{X}^t \mathbf{y}$$

Portanto:

$$\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{y} \equiv (1/2) \mathbf{H}^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{y} \quad (5.9)$$

Onde  $\mathbf{H}$  é a matriz hessiana ou matriz das concavidades (derivadas de ordem dois) da estatística  $d^2$ .

Uma das mais importantes aplicações da análise de regressão múltipla é a escolha, entre diversas variáveis independentes, daquelas mais úteis na previsão de  $y$ . A variância total de  $y$  é em parte *explicada* pela variância de cada variável  $X_i$  e o restante pela variabilidade devido ao erro ( $e_i$ ). Têm-se então duas componentes que explicam a variância total da variável  $y$ . A expressão “explicada” tem apenas um significado numérico não implicando necessariamente em um conhecimento físico sobre o porquê da relação



existente. Os tamanhos relativos dessas duas componentes da variância são obviamente de grande interesse quando se aplica a análise de regressão múltipla ordinária. O percentual da variância total da variável  $y$  explicada pelas variáveis independentes por uma equação de regressão ajustada é representado pelo coeficiente de determinação  $R^2$ .

$$R^2 = \frac{\text{variância explicada pelas variáveis independentes}}{\text{variância total}} \times 100\% = \frac{s^2(\hat{y})}{s^2(y)} \times 100\%$$

Os valores de  $R^2$  pertencem ao intervalo  $[0, 1]$  e fornecem uma medida relacionada à variância total do modelo de regressão múltipla aos dados. Se o valor de  $R^2$  for próximo da unidade, então as diversas variáveis  $X_i$ 's independentes são responsáveis em grande parte pela variabilidade de  $y$ . Se, ao contrário,  $R^2$  apresentar um valor próximo de zero, então como os coeficientes de regressão são parciais, devem ser obtidas as porcentagens explicadas da soma de quadrados de  $y$  segundo  $(2^k - 1)$  combinações, onde  $k$  é o número de variáveis independentes. Finalmente, verifica-se a contribuição pura de cada variável independente por comparações sucessivas entre os diversos resultados.

Analogamente à regressão linear ordinária, um estimador não tendencioso  $s^2$  para  $\sigma^2$  é dado por:

$$s^2(\hat{y}) = \frac{\mathbf{D}'\mathbf{D}}{\nu} \quad (5.10)$$

Onde:

$$\mathbf{D} = \mathbf{y} - \mathbf{X}\hat{\mathbf{b}} = \mathbf{y} - \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{y}, \quad \nu \equiv n - m - 1, \quad E(s^2) = \sigma^2$$

Note-se que o estimador na equação (5.9) fornecido pela técnica de regressão multivariada ordinária foi obtido sob a hipótese da homoscedasticidade (igualdade estatística de variâncias) na resposta instrumental e ausência de incertezas (erros) nas variáveis preditoras, bem como possíveis correlações entre cada variável preditora e a resposta instrumental. Essas hipóteses nem sempre são satisfeitas. Buscaremos então outro estimador que leve em consideração alguma possível violação de alguma destas hipóteses.

#### 5.4 Regressão Linear Múltipla Multivariada Ponderada

Como dito anteriormente, a análise de regressão linear múltipla de quaisquer  $m$  variáveis independentes sobre uma variável dependente é matematicamente expressa pela equação:

$$y_i = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_{1i} + \dots + \hat{b}_m x_{mi} + e_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5.11)$$

O erro  $e_i$  e os demais vetores e matrizes abaixo são definidos como na equação (5.5).

$$\mathbf{e}_i = [e_1 \quad e_2 \quad \dots \quad e_n]' \equiv \mathbf{y} - \mathbf{X}\hat{\mathbf{b}} \quad (5.5)$$

Portanto, o erro aleatório  $\mathbf{e}$  é uma função de várias variáveis.

Matematicamente, isso é expresso como:

$$\mathbf{e}_i = \mathbf{e}_i(y_i, x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{mi})$$

Aqui também consideramos as hipóteses de trabalho  $E(\mathbf{e}_i) = 0$  e  $\text{var}(\mathbf{e}_i) > 0$ .

A variância do erro  $e_i$  é estimada utilizando-se a Lei de Propagação de Incertezas (LPI) para uma função de várias variáveis levando-se em consideração que, por hipótese, as variáveis  $x_{ki}$ ,  $k=1,2,\dots,m$  e  $i=1,2,\dots,n$  são (estatisticamente) independentes, isto é,  $\text{cov}(x_i, x_{k \neq i}) = 0$ :

$$\text{var}(e_i) = \text{var}(y_i) + \sum_{k=1}^m (\hat{b}_k^2 \text{var}(x_{ki})) - 2 \sum_{k=1}^m (\hat{b}_k \text{cov}(x_{ki}, y_i)), \quad i=1,2,\dots,n \quad (5.12)$$

Como no caso da regressão univariada apresentado anteriormente, a função distância estatística a ser minimizada é definida como:

$$d^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{\text{var}(e_i)} = \sum_{i=1}^n \mathbf{e}_i^2 \mathbf{w}_i \quad i=1,2,\dots,n \quad (5.13)$$

$$\text{Onde: } w_i = (\text{var}(e_i))^{-1} \quad (5.14)$$

A fim de se estimar os parâmetros  $\hat{b}_0, \hat{b}_1, \dots, \hat{b}_m$  para os quais  $d^2$  atinge o ponto de mínimo, deve-se calcular as derivadas parciais de  $d^2$  com relação a cada um dos parâmetros  $\hat{b}_k$  e igualar tais derivadas a zero, resolvendo-se o sistema resultante.

$$\frac{\partial d^2}{\partial \hat{b}_k} = \sum_{i=1}^n \left\{ 2e_i w_i \left( \frac{\partial e_i}{\partial \hat{b}_k} \right) + e_i^2 \left( \frac{\partial w_i}{\partial \hat{b}_k} \right) \right\} = 0 \quad (5.15)$$

$$\left( \frac{\partial e_i}{\partial \hat{b}_k} \right) = -x_{ki}, \quad \left( \frac{\partial w_i}{\partial \hat{b}_k} \right) = -w_i^2 \left( \frac{\partial w_i^{-1}}{\partial \hat{b}_k} \right) \quad k=0,1,\dots,m \quad (5.16)$$

Inserindo as derivadas (5.16) na equação (5.15), obtemos:

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{e}_i \mathbf{w}_i x_{ki} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial w_i^{-1}}{\partial \hat{b}_k} \right) (\mathbf{e}_i \mathbf{w}_i)^2, \quad k=0,1,\dots,m \quad (5.17)$$

Escrevendo o conjunto de equações (5.17) na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n 1 e_i w_i \\ \sum_{i=1}^n x_{1i} e_i w_i \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_{mi} e_i w_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial w_i^{-1}}{\partial \hat{b}_0} \right) (e_i w_i)^2 \\ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial w_i^{-1}}{\partial \hat{b}_1} \right) (e_i w_i)^2 \\ \vdots \\ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial w_i^{-1}}{\partial \hat{b}_m} \right) (e_i w_i)^2 \end{bmatrix} \quad \text{Ou } \mathbf{X}' \mathbf{W} \mathbf{e} = -\frac{1}{2} (\mathbf{W} \mathbf{e})' (\mathbf{W} \mathbf{e}) \left( \frac{\partial \mathbf{W}^{-1}}{\partial \hat{\mathbf{b}}} \right) \quad (5.18)$$

Usando a igualdade  $e_i = y_i - (\hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_{1i} + \dots + \hat{b}_m x_{mi})$ , a matriz à esquerda da equação (5.18) pode ser reescrita, gerando o seguinte resultado:

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n 1w_i & \sum_{i=1}^n x_{1i}w_i & \cdots & \sum_{i=1}^n x_{mi}w_i \\ \sum_{i=1}^n x_{1i}w_i & \sum_{i=1}^n x_{1i}^2w_i & \cdots & \sum_{i=1}^n x_{1i}x_{mi}w_i \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_{mi}w_i & \sum_{i=1}^n x_{1i}x_{mi}w_i & \cdots & \sum_{i=1}^n x_{mi}^2w_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{b}_0 \\ \hat{b}_1 \\ \vdots \\ \hat{b}_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n \left\{ 1y_iw_i + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w_i^{-1}}{\partial \hat{b}_0} \right) (e_iw_i)^2 \right\} \\ \sum_{i=1}^n \left\{ x_{1i}y_iw_i + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w_i^{-1}}{\partial \hat{b}_1} \right) (e_iw_i)^2 \right\} \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n \left\{ x_{mi}y_iw_i + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w_i^{-1}}{\partial \hat{b}_m} \right) (e_iw_i)^2 \right\} \end{bmatrix}$$

(5.19)

O valor de cada parâmetro  $\hat{b}_k$  deve ser obtido resolvendo-se iterativamente o sistema de equações (5.19), uma vez que os valores de  $w_i$  dependem dos valores dos parâmetros ajustados  $\hat{b}_k$ . Após esse processo iterativo, os parâmetros são dados por:

$$\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \left\{ \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{y} + (1/2)(\mathbf{W}\mathbf{e})'(\mathbf{W}\mathbf{e}) \left( \frac{\partial \mathbf{W}^{-1}}{\partial \hat{\mathbf{b}}} \right) \right\} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \{ \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{y} - \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{e} \}$$

(5.20)

Onde a última igualdade se deve à equação (5.18).

Portanto, o sistema de equações (5.19) fornece o seguinte estimador dos parâmetros:

$$\hat{\mathbf{b}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \{ \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{y} - \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{e} \}$$

De modo inteiramente análogo à prova feita em [24], mostra-se que o estimador dado pela igualdade (5.19) abaixo:

$$\hat{\mathbf{B}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{y} \tag{5.21}$$

$$\mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} \tag{5.22}$$

É não tendencioso, possui mínima variância dada por (5.22) e é mais simples do que o estimador da equação (5.20), sendo necessária uma menor quantidade de cálculos computacionais para a obtenção dos parâmetros ajustados.

## 5.5 Conclusões

Os métodos de regressão univariados MQMO, MQMP, MQMB e MEM podem ser facilmente generalizados para a situação multivariada. Essa generalização pode ser feita não apenas para o espaço tridimensional, mas para qualquer dimensão de ordem superior. Entretanto, cabe ressaltar que as mesmas restrições de uso dos métodos de regressão univariados se aplicam à situação multivariada, devendo ser levados em consideração quando de seu uso.

## CAPÍTULO 6

### Aplicações da teoria desenvolvida à Química e à Metrologia.

#### 6.1 Aplicação Comparativa entre MQMB e MEM: dados de Pearson e York.

Em 1901, Karl Pearson propôs um conjunto de dados experimentais para se testar os métodos de regressão disponíveis naquela época. Em 1966, Derek York atribuiu a cada um dos pontos experimentais de Pearson incertezas para ambas as variáveis  $x$  e  $y$  de tal forma que enquanto as incertezas de  $x$  aumentam com seu valor as de  $y$  reduzem [8,9]. Esses dados são, por assim dizer, patológicos, e constituem a pior situação para o comportamento das incertezas das duas variáveis preditora e resposta. Um resultado adequado para os parâmetros ajustados a estes dados constitui, portanto, uma prova de fogo para uma metodologia de ajuste. As tabelas 6.1 e 6.2 mostram os dados de Pearson e York [8,9].

**TABELA 6.1:** Valores associados à variável preditora  $x$  e respectivas incertezas

0,0	0,9	1,8	2,6	3,3	4,4	5,2	6,1	6,5	7,4
$\frac{1}{\sqrt{1000}}$	$\frac{1}{\sqrt{1000}}$	$\frac{1}{\sqrt{500}}$	$\frac{1}{\sqrt{800}}$	$\frac{1}{\sqrt{200}}$	$\frac{1}{\sqrt{80}}$	$\frac{1}{\sqrt{60}}$	$\frac{1}{\sqrt{20}}$	$\frac{1}{\sqrt{1.8}}$	1,0

**TABELA 6.2:** Resposta instrumental  $y$  e respectivas incertezas

5,9	5,4	4,4	4,6	3,5	3,7	2,8	2,8	2,4	1,5
1,0	$\frac{1}{\sqrt{1.8}}$	$\frac{1}{\sqrt{4}}$	$\frac{1}{\sqrt{8}}$	$\frac{1}{\sqrt{20}}$	$\frac{1}{\sqrt{20}}$	$\frac{1}{\sqrt{70}}$	$\frac{1}{\sqrt{70}}$	$\frac{1}{\sqrt{100}}$	$\frac{1}{\sqrt{500}}$

Dados extraídos de [8-9].

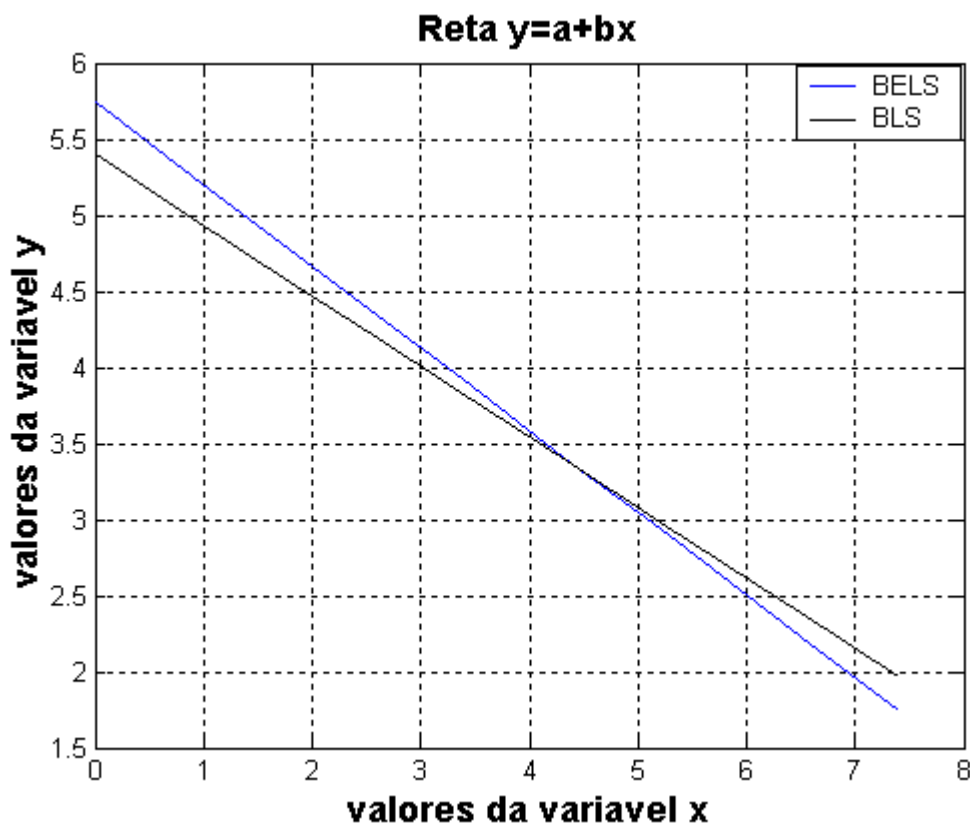


Figura 6.1: Retas comparativas dos métodos de regressão MQMB (BLS) e MEM (BELS) aplicados aos dados de Pearson e York.

Usando os programas em MATLAB que desenvolvemos, ajustamos as retas mostradas na Figura 6.1 aos dados das Tabelas 6.1 e 6.2. Foram obtidos os seguintes resultados:

Parâmetros e suas incertezas obtidas pelo método MQMB:

$p = 10^{-10}$ . ( $p$  = precisão exigida pelo critério de convergência)

$a = 5,3961$                        $b = -0,4634$                        $k = 7$  ( $k$  = número de iterações)  
 $s_a = 0,2957$                        $s_b = 0,0578$                        $cov(a,b) = -0,0165$

Parâmetros e suas incertezas obtidas pelo método MEM:

$p = 10^{-10}$ . ( $p$  = precisão exigida pelo critério de convergência)

$a = 5,7471$                        $b = -0,5408$                        $k=2$  ( $k$  = número de iterações)  
 $s_a = 0,0696$                        $s_b = 0,0173$                        $cov(a,b) = -0,0010$

Os valores dos parâmetros ajustados pelos dois métodos de regressão bivariada são estatisticamente iguais entre si, respectivamente. Porém as incertezas obtidas pelo MEM são muito menores do que aquelas obtidas pelo MQMB. Note também que a convergência foi obtida com um menor número de iterações no MEM que no MQMB. Esses resultados confirmam o melhor desempenho do MEM relativamente ao MQMB. Também, as tabelas 6.1 e 6.2 nos mostra que, enquanto as incertezas na variável  $x$  crescem, as incertezas na variável  $y$  diminuem. Este exemplo reforça a afirmativa de que a técnica MQMB é apenas a técnica WLS um pouco melhorada, ao passo que a técnica MEM leva em consideração uma cruz de incertezas entre as variáveis, fornecendo, portanto, parâmetros mais precisos do que a técnica de regressão MQMB.

## 6.2 Segunda aplicação: Comparação Metroológica de Dois Instrumentos de Medição de Ângulo Entre as Faces de um Sólido:

Aqui, mostraremos como segundo exemplo de aplicação das metodologias de ajuste MQMB e MEM desenvolvidas, a comparação metroológica de dois instrumentos de medição de ângulos entre as faces de um sólido. Usaremos os dados obtidos pelo “Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica – INRM”, Torino, Itália, quando da comparação de seu instrumento padrão nacional de medição de ângulo, duas mesas superpostas de índices Moore, com um goniômetro automático desenvolvido em seus laboratórios. O procedimento de comparação dos dois instrumentos de medição consiste em medir as diferenças dos ângulos das doze faces de um dodecaedro relativamente ao seu ângulo ideal de  $45^\circ$ . Essas diferenças em unidades de segundos de grau são mostradas nas Tabelas 6.3 e 6.4.

**TABELA 6.3:** Valores dos desvios em segundos de arco, associados à variável preditora  $x$  e respectivas incertezas, dos ângulos entre as faces de um dodecaedro medidos com as duas mesas de índices Moore que constituem o instrumento padrão nacional de medição de ângulo da Itália [10].

$x_i$	–	1,40	–	3,35	–	0,68	–	2,07	–	2,24	3,39	–
	2,79		3,12		3,80		0,05		2,27			1,10
$u(x_i)$	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

**TABELA 6.4:** Valores dos desvios em segundos de arco, associados à variável resposta instrumental  $y$  e respectivas incertezas, dos ângulos entre as faces de um dodecaedro medidos com o goniômetro automático [10].

$y_i$	–	1,19	–	3,22	–	1,05	–	2,04	–	1,90	3,52	–
	2,55		2,68		4,01		0,18		2,34			1,15
$u(y_i)$	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

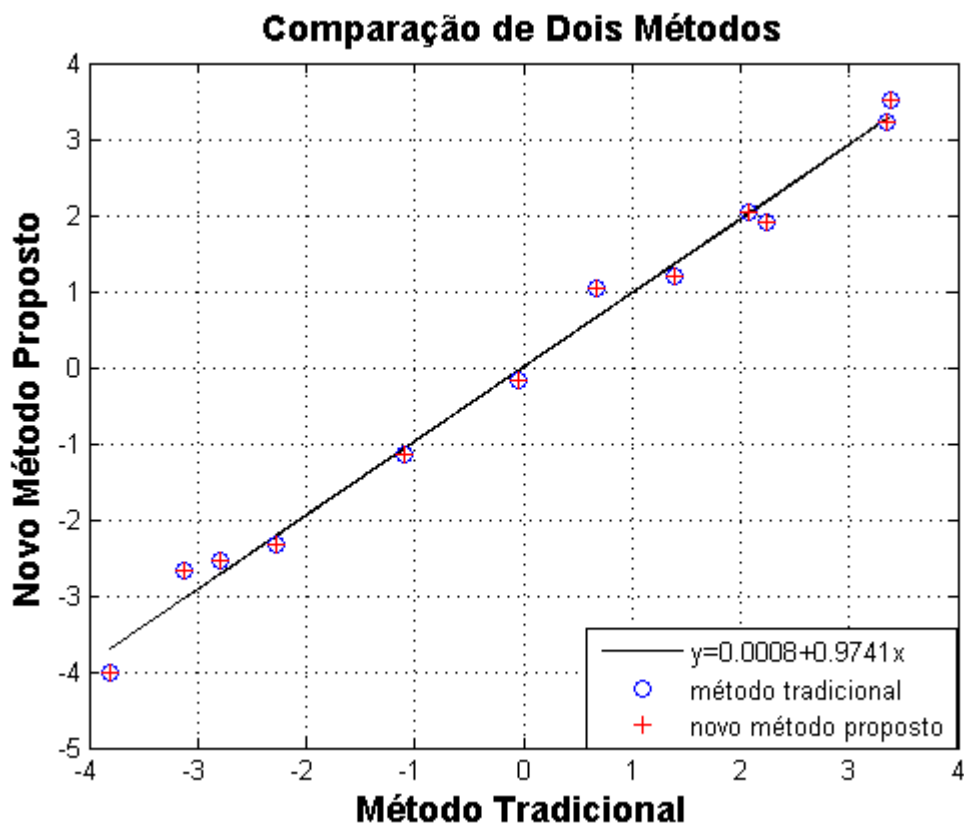


Figura 6.2: Comparação de duas técnicas de medição de ângulos entre as faces de um sólido, utilizando ambos os métodos de regressão MQMB e MEM.

Parâmetros obtidos pela técnica MQMB e suas incertezas:  $p=10^{-6}$ .

$a=0.0008$                        $b=0.9741$                        $k=2$   
 $sa=0.0806$                        $sb=0.0327$                        $cov(a,b)=-8.654 \times 10^{-20}$

Parâmetros obtidos pela técnica MEM e suas incertezas:  $p=10^{-6}$ .

$a=0.0008$                        $b=0.9741$                        $k=1$   
 $sa=0.0570$                        $sb=0.0231$                        $cov(a,b)=-2.471 \times 10^{-20}$

Portanto, fica provado que ambos os instrumentos de medição são equivalentes, uma vez que o intercepto  $a$  é estatisticamente igual a zero e a inclinação  $b$  é estatisticamente igual à unidade. Mais uma vez os parâmetros obtidos no MQMB e MEM são iguais, porém no MEM as incertezas associadas aos parâmetros são bem menores do que no MQMB.

O procedimento de comparação metrológica usado nesse exemplo pode também ser usado para a comparação de dois métodos químicos de análise ou dois instrumentos de medição química, e.g.: dois espectrofotômetros de absorção atômica ou dois ph-metros ou dois tituladores automáticos, etc. Nesse caso, as concentrações de um ou vários analitos contidos em materiais de referência certificados – MRCs – ou outros padrões, seriam determinadas pelos dois métodos analíticos. Usando as incertezas das concentrações relatadas nos MRCs ou determinadas pelo experimentador e as incertezas das respostas instrumentais para cada solução, o experimentador determinaria as concentrações do analito e as suas incertezas em cada solução para os dois métodos analíticos. Em seguida, os resultados de um método e suas incertezas seriam comparados com o do outro método. Esse procedimento pode ser útil para a comparação metrológica de um método analítico oficial ou padronizado ou de referência com um novo método analítico proposto.

6.3 Terceira aplicação: a calibração de um espectrômetro de absorção atômica (AAS).

**TABELA 6.5:** Dados para a calibração de um AAS – Ajuste de reta

$x(mgL^{-1})$	$s(x) \times 10^3$	$\bar{y}(abs)$	$s(y) \times 10^3$
0,1	0,467834	0,02867	0,333333
0,3	1,269057	0,08267	0,881917
0,5	2,070281	0,13300	1,154700
0,7	2,871505	0,18133	0,881917
0,9	3,672729	0,22033	4,841955

**TABELA 6.6:** parâmetros obtidos no ajuste de uma reta, segundo cada Método de regressão apresentado abaixo.

Parâmetros→ Método de regressão↓	$\hat{b}_0 = a$	$u_a$	$\hat{b}_1 = b$	$u_b$	$cov(a,b)$ $\times 10^{-4}$
MQMB	0,0034	0,0004	0,2559	0,0017	-0,00538
MEM	0,0035	0,0003	0,2553	0,0011	-0,00195
AJUSTE	0,0087	0,0035	0,2409	0,0070	-0,2132

Novamente, os parâmetros obtidos no MQMB e MEM são (estatisticamente) iguais, porém no MEM as incertezas associadas aos parâmetros são menores do que no MQMB.

Também, no método de regressão AJUSTE, os parâmetros obtidos são (estatisticamente) diferentes, tanto do MQMB quanto do MEM.



6.4 Quarta aplicação: construção das curvas do limite de confiança do ajuste (CLCA) e do limite de previsão (CLP) de um espectrômetro de absorção atômica (AAS).

Considere os dados da Tabela 6.5 abaixo usados na calibração de um espectrômetro de absorção atômica. Foi ajustada uma reta a esses dados. Portanto,  $m = 1$  e  $n = 5$ . Os pontos usados para a construção das duas curvas de limite de confiança do ajuste são os mesmos que constam desta tabela, a saber,  $(x_i, \bar{y}_i)$ ,  $i = 1, 2, \dots, 5$ .

**TABELA 6.5:** Dados para a calibração de um AAS – Ajuste de reta

$x(\text{mgL}^{-1})$	$s(x) \times 10^3$	$\bar{y}$	$s(\bar{y}) \times 10^3$
0,1	0,467834	0,02867	0,333333
0,3	1,269057	0,08267	0,881917
0,5	2,070281	0,13300	1,154700
0,7	2,871505	0,18133	0,881917
0,9	3,672729	0,22033	4,841955

Dados extraídos de [24].

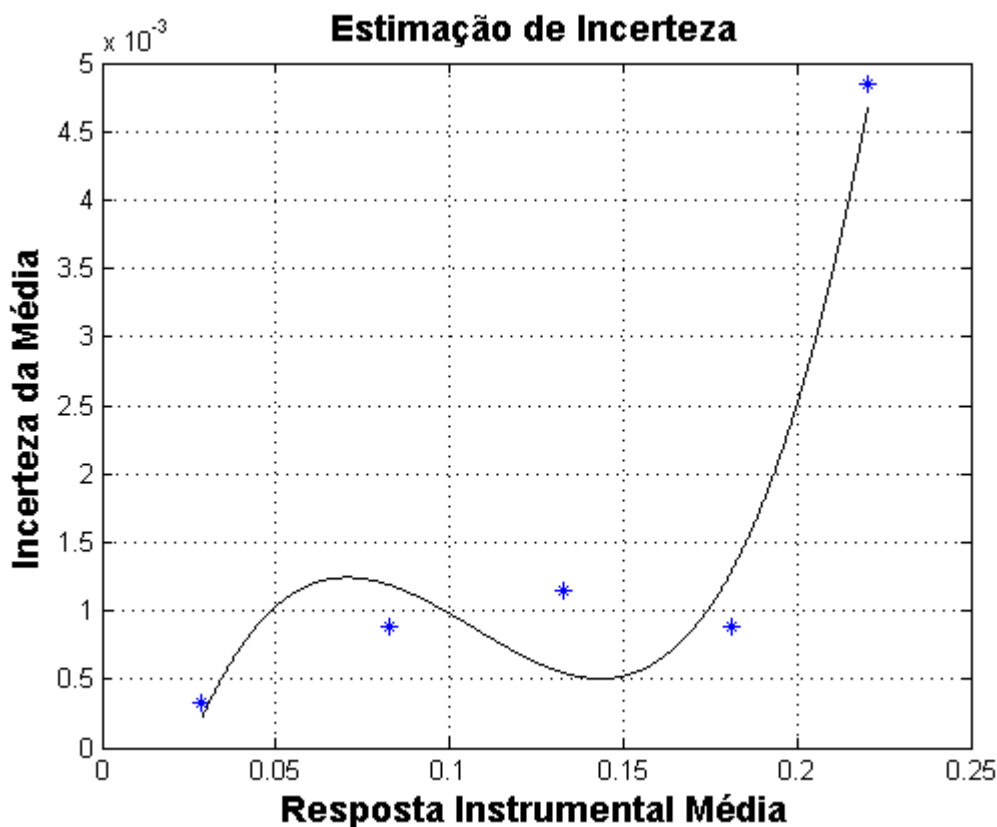


Figura 6.3: Estimação da incerteza da resposta instrumental média.

A estimação da incerteza associada à variável resposta instrumental média será feita utilizando-se a função polinomial cúbica ajustada aos pontos acima, dada por:

$$s(\bar{y}) = \left| -0.0022 + 0.1164\bar{y} - 1.2271\bar{y}^2 + 3.8142\bar{y}^3 \right|$$

Para se construir as duas curvas de limite de previsão do ajuste (CLP), as novas medições realizadas, bem como as estimativas de suas incertezas são dadas a seguir.

$$\bar{y}_* = 0,02899 \Rightarrow s(\bar{y}_*) = 0,0001369$$

$$\bar{y}_* = 0,1312 \Rightarrow s(\bar{y}_*) = 0,0002978$$

$$\bar{y}_* = 0,2334 \Rightarrow s(\bar{y}_*) = 0,003300$$

Acima, foram feitas  $k = 2$  replicatas, enquanto que  $1 - \alpha = 95\%$ . Os gráficos abaixo mostram a curva de calibração, as CLCA's e as CLP's, para cada técnica de regressão OLS, BLS e BELS. Os limites de detecção LD e de quantificação LQ são colocados na Tabela 2 para uma melhor comparação de seus valores.

O limite de detecção do método (LD) para determinado composto/substância é definido como a menor concentração diferente de zero que pode ser distinguida com certo nível  $\alpha$  de confiança. Geralmente,  $\alpha = 0.05$ . Seu estudo envolve todas as etapas do método analítico, desde a preparação das amostras, até a análise instrumental.

Toda técnica analítica tem um limite de detecção.

O limite de quantificação do método (LQ) é definido como a menor concentração do composto/substância que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão, e pode ser obtido a partir dos estudos de LD.

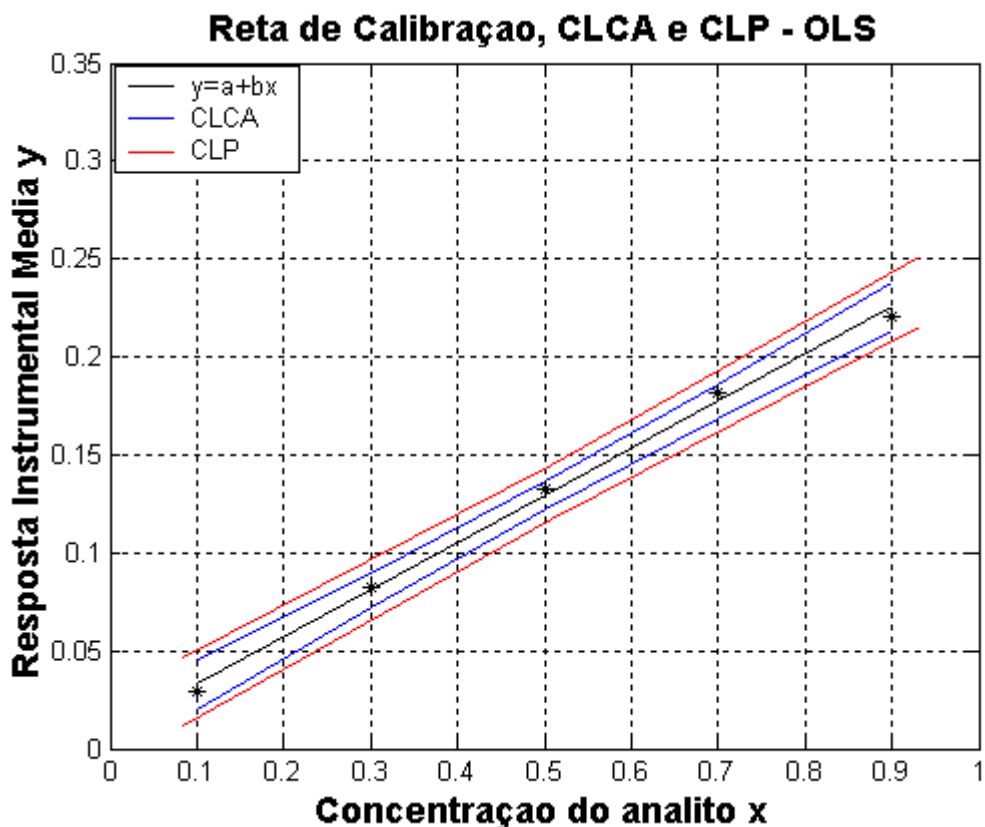


Figura 6.4: curvas de calibração, de limite de confiança e de previsão do ajuste, usando o método de regressão MQMO (OLS).

$$a = 0,0087$$

$$b = 0,2410$$

$$\chi_{red}^2 = 2,6 \times 10^{-5}$$

$$s(a) = 0,0046$$

$$s(b) = 0,0080$$

$$cov(a, b) = -3,23 \times 10^{-5}$$

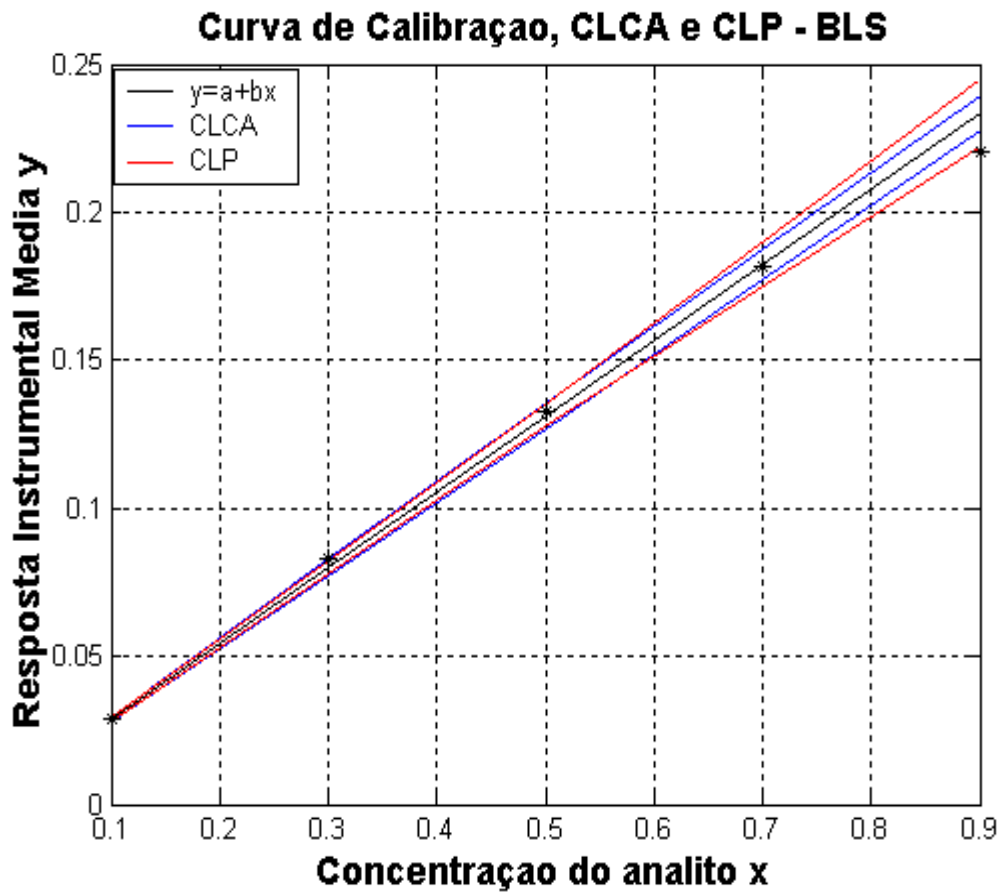


Figura 6.5: curvas de calibração, de limite de confiança e de previsão do ajuste, usando o método de regressão MQMB (BLS).

$a = 0,0034$	$b = 0,2559$	$\chi^2_{red} = 6,0095$
$s(a) = 0,0004$	$s(b) = 0,0017$	$cov(a, b) = -5,4 \times 10^{-7}$

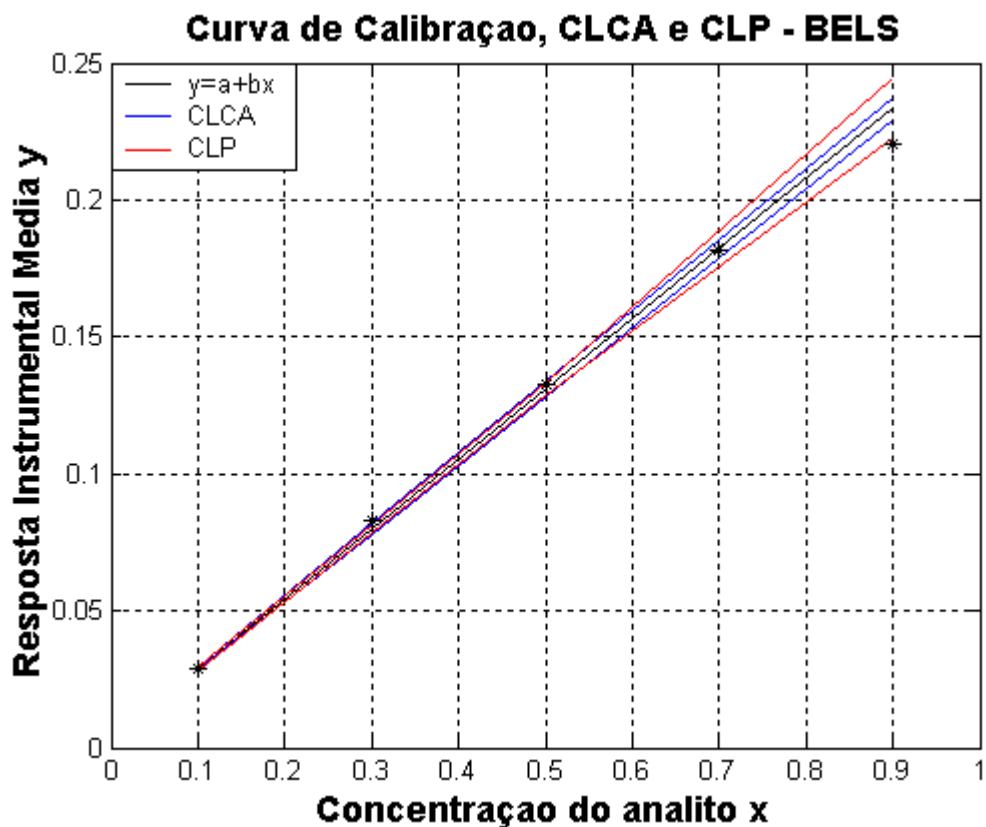


Figura 6.6: curvas de calibração, de limite de confiança e de previsão do ajuste, usando o método de regressão MEM (BELS).

$$\begin{array}{lll}
 a = 0,0035 & b = 0,2553 & \chi_{red}^2 = 3,5657 \\
 s(a) = 0,000256 & s(b) = 0,001048 & cov(a, b) = -1,95 \times 10^{-7}
 \end{array}$$

**TABELA 6.7:** LD e LQ para cada técnica de regressão

Técnicas de Regressão	LD	LQ
OLS (MQMO)	0,0772	0,1449
BLS(MQMB)	0,0450	0,0899
BELS(MEM)	0,0449	0,0898

## 6.5 Quinta aplicação: Comparação de três métodos analíticos.

Neste exemplo de aplicação, faremos a comparação metrológica de três métodos analíticos, a saber, ELISA, cromatografia em camada delgada (CCD) com quantificação visual (CCD visual) e densitométrica (CCD densit) na quantificação do teor total de aflatoxinas em grãos de milho [25]. As 48 amostras, provenientes da EMBRAPA, foram naturalmente contaminadas. Os resultados são apresentados na Tabela 6.9. A única fonte de incerteza contabilizada foi aquela devido à repetitividade do processo, dada na Tabela 6.8 como o desvio padrão da média global.

Deseja-se comparar simultaneamente os três métodos analíticos envolvidas no processo de quantificação, buscando saber se eles são equivalentes ou não e, caso não sejam, qual deles é o método mais eficiente na determinação do teor total de aflatoxinas, especialmente na faixa de [0 20] partes por bilhão ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  ou ppb), exigido pela legislação brasileira (MAPA), pelos países do bloco MERCOSUL e EUA, estes últimos os maiores compradores dos grãos que o Brasil exporta. Com relação aos países da Comunidade Européia (CE), o teor máximo admissível pela legislação em vigor nesta comunidade é de 5 ppb para o milho.

**TABELA 6.8:** Quantificação de aflatoxina total, utilizando os métodos analíticos ELISA, CCD visual e CCD densitométrica.

Amostra	ELISA (ppb) <sup>a</sup>	CCD visual (ppb) <sup>a</sup>	Densitométrica (ppb) <sup>a</sup>
1	218,2 ± 8,2	294,3 ± 149,6	203,0 ± 37,5
2	352,0 ± 244	308,7 ± 50,0	225,3 ± 30,9
3	341,1 ± 55,1	331,7 ± 174,9	144,3 ± 24,0
4	332,6 ± 28,7	349,0 ± 79,7	216,3 ± 68,3
5	682,0 ± 149,0	755,3 ± 501,5	385,3 ± 231,4
6	615,3 ± 232,9	843,3 ± 368,3	413,0 ± 72,7
7	329,3 ± 84,8	278,0 ± 13,9	219,3 ± 74,2
8	175,3 ± 23,8	181,0 ± 34,4	114,3 ± 38,5
9	261,1 ± 22,6	196,0 ± 40,0	272,3 ± 68,7
10	98,0 ± 9,9	60,3 ± 52,3	70,0 ± 14,7
11	1083,3 ± 168,7	863,0 ± 338,9	343,7 ± 113,9
12	432,4 ± 100,6	443,3 ± 136,7	156,7 ± 42,9
19	41,9 ± 3,9	33,0 ± 8,7	30,3 ± 5,9
20	78,2 ± 8,3	47,3 ± 20,2	34,3 ± 5,0
21	35,1 ± 3,1	28,7 ± 13,2	29,3 ± 7,1
22	24,5 ± 4,4	24,0 ± 8,9	30,0 ± 8,5
23	47,9 ± 6,2	52,3 ± 26,4	35,7 ± 5,1
24	42,6 ± 2,3	43,3 ± 18,8	37,0 ± 6,0
37	2731,0 ± 1126,2	2753,0 ± 290,4	2632,3 ± 335,4
38	2493,9 ± 777,4	2287,0 ± 184,7	2139,7 ± 491,2
39	814,4 ± 241,0	772,3 ± 270,8	733,0 ± 233,8
40	700,2 ± 65,5	916,0 ± 394,6	780,3 ± 194,0
41	2405,6 ± 1473,0	2651,7 ± 324,4	2075,3 ± 342,9
42	2612,1 ± 990,8	2771,0 ± 374,3	1970,7 ± 547,3
43	898,6 ± 561,1	2727,7 ± 303,9	2563,0 ± 519,5
44	1493,4 ± 987,8	2624,7 ± 640,9	3007,7 ± 1066,7
45	1240,7 ± 444,4	1153,7 ± 419,6	1106,0 ± 201,8
46	1452,6 ± 174,8	1665,0 ± 339,6	1378,0 ± 207,5

47	1280,7 ± 168,2	1354,0 ± 15,6	1651,7 ± 819,5
48	1370,9 ± 1140,4	2629,0 ± 558,8	2252,7 ± 363,9
49	800,1 ± 152,7	990,0 ± 397,8	504,7 ± 201,1
50	488,1 ± 68,1	458,0 ± 143,4	324,7 ± 128,6
51	105,9 ± 7,9	267,3 ± 153,1	121,7 ± 28,0
52	159,9 ± 36,5	350,7 ± 212,2	195,3 ± 50,7
53	712,7 ± 116,8	402,0 ± 184,7	350,0 ± 128,2
54	330,7 ± 56,4	343,7 ± 56,9	512,3 ± 173,0
55	1321,0 ± 246,5	981,3 ± 95,7	965,7 ± 240,0
56	1088,7 ± 157,8	1098,3 ± 267,7	1018,0 ± 313,5
57	597,2 ± 100,7	367,3 ± 15,2	340,7 ± 49,8
58	555,1 ± 135,2	463,0 ± 53,8	482,7 ± 107,8
59	1522,1 ± 70,6	1479,0 ± 343,2	1428,3 ± 477,4
60	1106,0 ± 338,6	1003,0 ± 220,3	892,7 ± 158,7
61	100,0 ± 7,4	64,3 ± 21,0	67,3 ± 18,7
62	138,3 ± 15,3	104,3 ± 44,5	98,0 ± 25,1
63	47,6 ± 2,5	28,7 ± 0,0	25,0 ± 4,6
64	18,9 ± 3,0	17,3 ± 4,9	13,0 ± 1,0
65	81,0 ± 12,0	44,0 ± 11,4	29,0 ± 8,7
66	50,0 ± 1,5	31,3 ± 17,6	39,7 ± 9,3

a: média de triplicata ± desvio padrão.

Dados extraídos de [25].

Equação de Regressão:  $y_i = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_{1i} + \hat{b}_2 x_{2i} + e_i \quad i = 1, 2, \dots, 48$

Onde:

$y$  = resultados fornecidos pelo método analítico ELISA;

$x_1$  = resultados fornecidos pelo método analítico CCD visual;

$x_2$  = resultados fornecidos pelo método analítico CCD densitométrica;

De acordo com a técnica de regressão linear multivariada, os parâmetros estimados, bem como a matriz de variâncias e covariâncias destes parâmetros é dada por:

$$\hat{\mathbf{B}} = \begin{bmatrix} \hat{b}_0 \\ \hat{b}_1 \\ \hat{b}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 15,3255 \\ 0,9432 \\ 0,0590 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} = \begin{bmatrix} 6,9132 & -0,1237 & 0,0406 \\ -0,1237 & 0,0295 & -0,0288 \\ 0,0406 & -0,0288 & 0,0311 \end{bmatrix}$$

A condição de convergência para as iterações na solução numérica da eq.(5.21) foi de  $p = 10^{-10}$ , e o valor do parâmetro qui-quadrado reduzido foi igual a 0,9459, muito próximo da unidade, indicando a excelente qualidade do ajuste dos pontos à equação de regressão descrita acima. A Figura 6.1 mostra o gráfico da equação de regressão (tridimensional) ajustada aos pontos.



analíticos são, de fato, equivalentes. Caso contrário, elas não o serão, existindo um melhor que os outros dois.



Figura 6.8: comparação metrológica simultânea de três métodos analíticos ELISA, CCD visual e CCD densitométrica na quantificação de aflatoxinas em milho. Detalhe: o ponto  $P = (0,1,1)$  está fora do sólido.

Deste modo, os três métodos analíticos não são equivalentes. Qual o melhor deles (ELISA, CCD visual ou CCD densitométrica) a ser utilizado na quantificação de aflatoxinas em milho, na faixa de  $[0\ 20]$  ppb? A resposta é dada pelo conhecimento do coeficiente de variação (CV) de cada método. Mas o que é o CV?

Em Estatística, o coeficiente de variação é uma medida de dispersão utilizada para a comparação de distribuições diferentes. O desvio padrão, uma medida de dispersão, está associado à média, e como duas distribuições podem ter médias ou valores médios diferentes, o desvio dessas duas distribuições não é comparável. A solução é usar o coeficiente de variação (CV), definido como o desvio padrão dividido pela média. Note que CV é uma grandeza adimensional, sendo a incerteza relativa do método analítico em questão.

Portanto, o método analítico que possuir menor CV na faixa de interesse será melhor que os demais, devendo ser o escolhido.



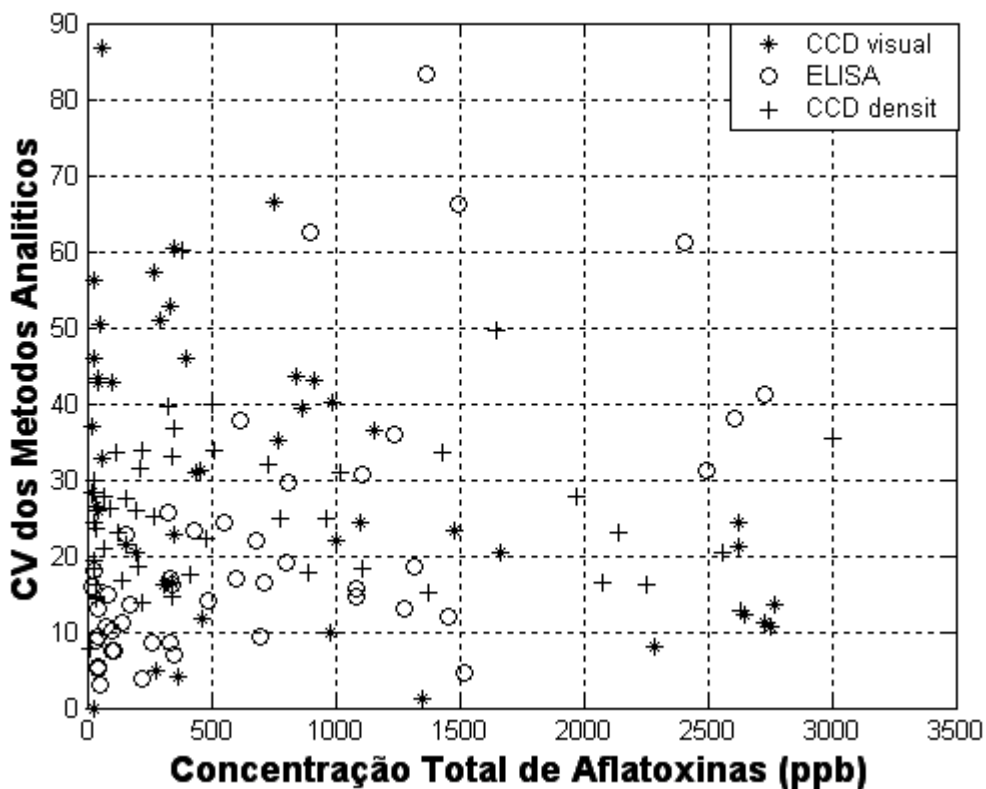


Figura 6.9: coeficiente de variação (CV) em função de cada concentração total encontrada pelos métodos analíticos ELISA e CCD visual e densitométrica.

Comparando-se os resultados dos coeficientes de variação de cada uma das técnicas analíticas abordadas, concluímos que, para a faixa de concentração de interesse, [0 20] ppb, a técnica com menor CV é ELISA, sendo, portanto, a mais eficiente na determinação do teor total de aflatoxinas em amostras de milho. Esta é justamente a concentração limite de aflatoxinas em milho quando se exporta o produto para os países da CE, EUA e MERCOSUL.

Quando as incertezas dos pontos de calibração apresentam heteroscedasticidade, *i.e.*, incertezas variáveis, deve-se necessariamente usar a técnica de regressão múltipla multivariada. Isso mostra que mesmo bons resultados experimentais, obtidos com modernos, precisos e calibrados instrumentos de medição, podem fornecer resultados inexatos e imprecisos com conseqüente perda de rastreabilidade, de comparabilidade e confiabilidade metrológica, quando tratados incorretamente.

## 6.6 Sexta aplicação: Comparações Interlaboratoriais.

Nesta outra aplicação da análise multivariada faremos a comparação dos resultados fornecidos por dois laboratórios na quantificação dos elementos traço Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na e Zn em soro humano proveniente de pacientes saudáveis, utilizando o método analítico ICP-OES, com os valores da concentração desses metais declarados no certificado do material de referência certificado – MRC [VIM2003]. As incertezas contabilizadas no processo de dosagem se encontram na tabela 6.1. Foram contabilizadas somente aquelas fontes de incerteza devido à repetitividade das leituras das amostras, incertezas dos pontos usados para se construir a reta de calibração e incertezas associadas ao fator de diluição. Os resultados das concentrações estimadas são dados na tabela 6.10.

O primeiro objetivo é comparar ambos os resultados dos dois laboratórios envolvidos no ensaio de proficiência, buscando saber se os valores fornecidos por eles são (estatisticamente) iguais entre si. Nesta situação particular, será aplicada a análise de regressão linear simples bivariada. Posteriormente, será feita uma regressão linear múltipla bivariada com os valores dos padrões de referência, objetivando saber se os métodos analíticos usados são equivalentes e, caso não sejam, qual deles é o melhor na quantificação dos diversos analitos de interesse.

Sabe-se que o surgimento de certas doenças como hipertensão, diabetes, distúrbios neurológicos, osteoporose, depressão, anemia, etc. estão intimamente relacionados às concentrações de cada um destes elementos no sangue humano. Os dados são provenientes de [26].

**TABELA 6.9:** Incerteza combinada  $u_c$  das fontes que contribuem na determinação de cada elemento acima, para cada laboratório participante.

Laboratórios (LABS)	$u_c$ (Ca)	$u_c$ (Cu)	$u_c$ (Fe)	$u_c$ (K)	$u_c$ (Mg)	$u_c$ (Na)	$u_c$ (Zn)	Técnica
1	0,027	0,035	0,07	0,022	0,044	0,021	0,038	ICP-OES
2	0,019	—	—	0,0055	—	0,018	—	F-AAS
3	0,037	0,070	0,12	0,042	0,032	0,10	0,12	ICP-OES
4	—	0,014	—	—	—	—	0,018	F-AAS

$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2}$ , onde:  $u_1$ : curva de calibração  $u_2$ : diluição  $u_3$ : repetitividade

Esses dados são de uma comparação interlaboratorial para dosagem dos elementos Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na e Zn no soro humano, proveniente dos mesmos pacientes. Os resultados fornecidos pelos laboratórios participantes e suas respectivas incertezas expandidas  $U$  são dados na tabela 6.10.

**TABELA 6.10:** Concentração de cada elemento, para cada laboratório participante, e incerteza expandida  $U$ .

LAB	Ca $\pm U$ (mgL <sup>-1</sup> )	Cu $\pm U$ (mgL <sup>-1</sup> )	Fe $\pm U$ (mgL <sup>-1</sup> )	K $\pm U$ (mgL <sup>-1</sup> )	Mg $\pm U$ (mgL <sup>-1</sup> )	Na $\pm U$ (mgL <sup>-1</sup> )	Z $\pm U$ (mgL <sup>-1</sup> )
1	99,00 $\pm$ 0,054	1,25 $\pm$ 0,070	1,0 $\pm$ 0,14	157,5 $\pm$ 0,044	20,25 $\pm$ 0,088	3400 $\pm$ 0,042	1,225 $\pm$ 0,076
2	87,00 $\pm$ 0,038	—	—	142,5 $\pm$ 0,011	—	3200 $\pm$ 0,036	—
3	92,00 $\pm$ 0,074	0,95 $\pm$ 0,140	1,4 $\pm$ 0,24	125 $\pm$ 0,084	18,0 $\pm$ 0,064	3450 $\pm$ 0,20	0,75 $\pm$ 0,24
4	—	1,125 $\pm$ 0,028	—	—	—	—	1,067 $\pm$ 0,036

$U = k u_c$ , fdp normal,  $k=2$ ,  $1 - \alpha = 95\%$ .

**TABELA 6.11:** Valores certificados e as incertezas expandidas U.

Ca ± U (mgL <sup>-1</sup> )	Cu ± U (mgL <sup>-1</sup> )	Fe ± U (mgL <sup>-1</sup> )	K ± U (mgL <sup>-1</sup> )	Mg ± U (mgL <sup>-1</sup> )	Na ± U (mgL <sup>-1</sup> )	Z ± U (mgL <sup>-1</sup> )
93,60 ± 0,28	1,1165 ± 0,0064	1,083 ± 0,030	146,03 ± 0,82	19,75 ± 0,14	3228,3 ± 21,8	1,067 ± 0,023

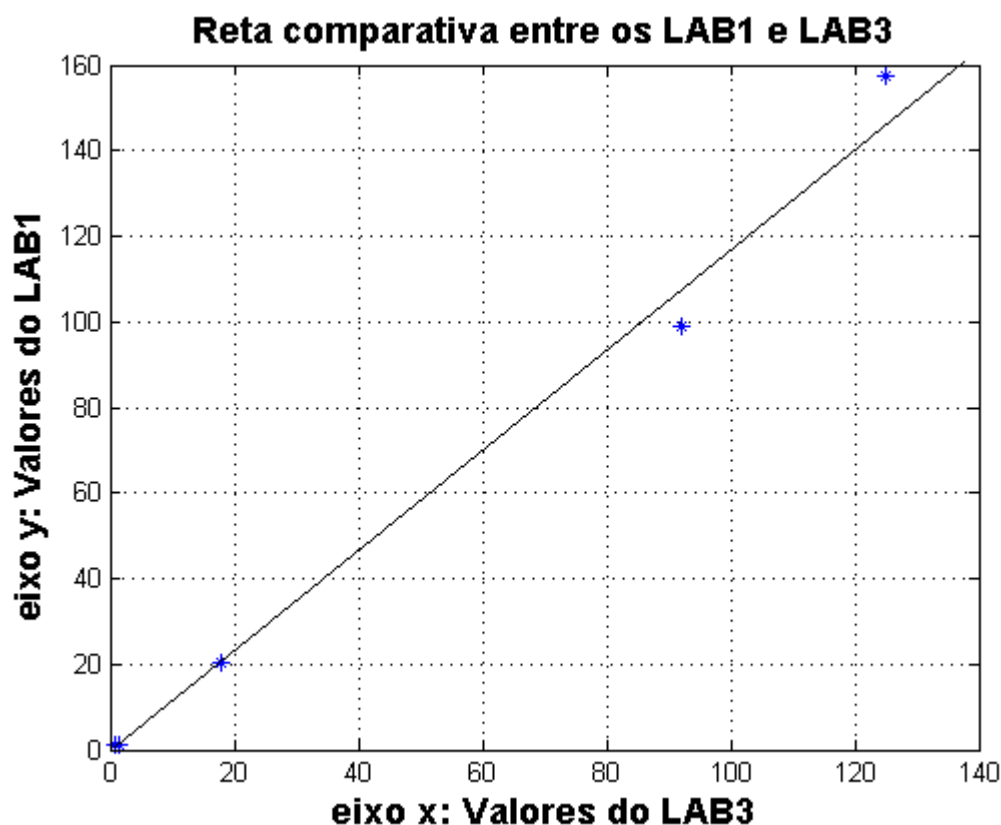


Figura 6.10: comparação da concentração de cada elemento fornecido pelos laboratórios 1 e 3, tendo sido retirado o sódio. Ambos os laboratórios utilizam a técnica ICP-OES.

A equação de regressão ajustada é dada por  $y = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x + e$ , onde:

$y$  = resultados fornecidos pelo laboratório 1;

$x$  = resultados fornecidos pelo laboratório 3;

$$\hat{b}_0 \in [-3.3164 \quad -2.9218], \quad \hat{b}_1 \in [1.2174 \quad 1.2221], \quad \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -9.39 \times 10^{-5}.$$

Para o critério de convergência  $p$  exigido de  $p = 10^{-10}$ , foi necessário um número  $k$  de iterações igual a seis ( $k = 7$ ). O valor de  $\chi_{red}^2$  foi igual a  $3,8 \times 10^3$ , excepcionalmente maior do que a unidade, mostrando claramente uma subestimação das principais fontes de erros contabilizadas pelo(s) laboratório(s) 1 e/ou 3.

Com relação aos parâmetros ajustados, note-se que o intercepto  $\hat{b}_0$  é fortemente diferente de zero, para uma probabilidade maior do que 95%. Temos então a presença de erro sistemático. Tal erro sistemático pode ter ocorrido se o sinal de branco para um dos laboratórios tiver sido erroneamente calculado. Também, a inclinação  $\hat{b}_1$  da reta é diferente de um, com uma probabilidade maior do que 95%. Temos novamente

a presença de erro sistemático, que pode ter ocorrido devido à presença de um possível erro sistemático proporcional em um dos dois laboratórios comparados.

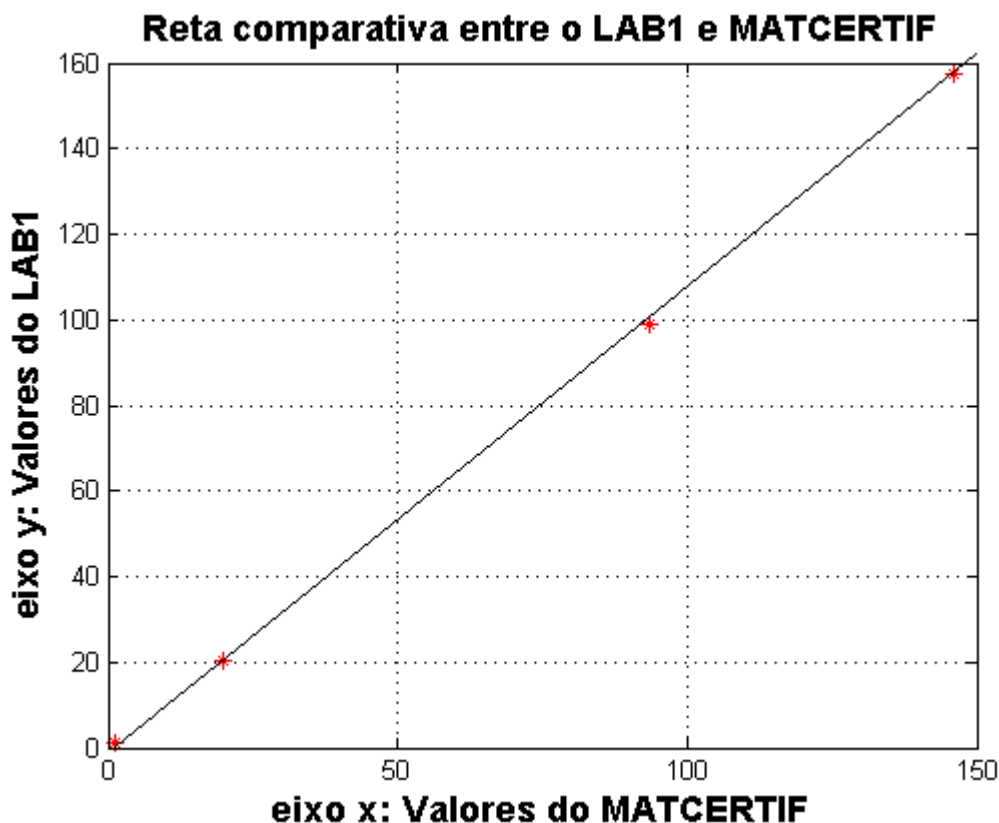


Figura 6.11: Comparação da concentração de cada elemento fornecido pelo laboratório1 e o valor do certificado de referência. Foi retirado o elemento sódio (Na).

Comparando-se os resultados fornecidos pelo laboratório 1 com os valores certificados, obtém-se os seguintes dados:

A equação de regressão ajustada é dada por  $y_1 = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x + e$ , onde:

$y_1$ = resultados fornecidos pelo laboratório 1;

$x$ = resultados fornecidos pelos valores certificados;

$$\hat{b}_0 \in [-0.0949 \quad 0.1016], \hat{b}_1 \in [1.0534 \quad 1.0646], \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -4.07 \times 10^{-5}$$

Para o critério de convergência  $p$  exigido de  $p = 10^{-10}$ , foi necessário um número  $k$  de iterações igual a seis ( $k = 6$ ). O valor de  $\chi^2_{red}$  igual a 7,30 distante da unidade mostra claramente uma subestimação das principais fontes de erros contabilizadas pelo laboratório 1.

Com relação aos parâmetros ajustados, note-se que o intercepto  $\hat{b}_0$  é estatisticamente igual a zero, para uma probabilidade maior do que 95%. Não temos então a presença de erro sistemático ocorrido na leitura do sinal de branco do laboratório 1. Entretanto, a inclinação  $\hat{b}_1$  da reta é (estatisticamente) diferente de um, para uma probabilidade maior do que 95%. Temos aqui a presença de erro sistemático, que pode ter ocorrido devido à presença de algum possível outlier entre as medidas do laboratório 1 usadas para se construir a curva de regressão.

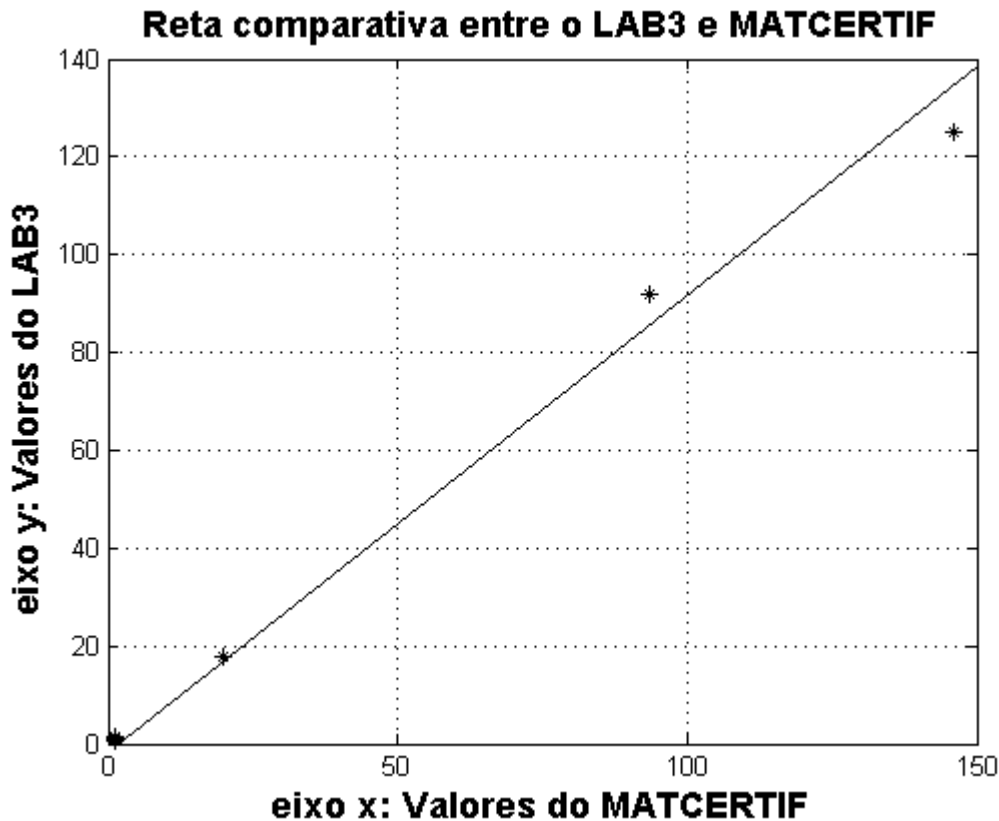


Figura 6.12: comparação da concentração de cada elemento fornecido pelo laboratório 3 e o valor do certificado de referência. Foi retirado o elemento sódio (Na).

Comparando-se os resultados fornecidos pelo laboratório 3 com os valores certificados, obtêm-se os seguintes dados:

A equação de regressão ajustada é dada por  $y_3 = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x + e$ , onde:

$y_3$  = resultados fornecidos pelo laboratório 3;

$x$  = resultados fornecidos pelos valores certificados;

$$\hat{b}_0 \in [-0.3564 \quad 0.0257], \hat{b}_1 \in [0.9457 \quad 0.9570], \text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -1.34 \times 10^{-4}.$$

Para o critério de convergência  $p$  exigido de  $p = 10^{-10}$ , foi necessário um número  $k$  de iterações igual a sete ( $k = 6$ ). O valor de  $\chi_{red}^2$  foi igual a 115, bem maior do que a unidade mostra uma grande subestimação das principais fontes de erros contabilizada pelo laboratório 3, porém menores do que aquelas fornecidas pelo laboratório 1.

Com relação aos parâmetros ajustados, note-se que o intercepto  $\hat{b}_0$  é estatisticamente igual a zero, para uma probabilidade maior do que 95%. A inclinação  $\hat{b}_1$  da reta é diferente de um, para uma probabilidade maior do que 95%. Temos aqui a presença de erro sistemático proporcional.

Concluimos dizendo que, como a técnica analítica utilizada pelos laboratórios 1 e 3 é a mesma (ICP-OES), então o laboratório 3 comete erros sistemáticos na determinação do sinal de branco, enquanto que ambos os laboratórios 1 e 3 cometem erros na estimativa das incertezas associadas às medições realizadas, subestimando-as.

Comparação de ambos os resultados com os valores dos padrões de referência:

$$\text{Equação de Regressão: } y_i = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_{1i} + \hat{b}_2 x_{2i} + e_i \quad i = 1, 2, \dots, 7$$

Onde:

$y$  = resultados fornecidos pelos valores certificados;

$x_1$  = resultados fornecidos pelo laboratório 1;

$x_2$  = resultados fornecidos pelo laboratório 3;

De acordo com a técnica de regressão linear múltipla, os parâmetros estimados, bem como a matriz de variâncias e covariâncias destes parâmetros é dada por:

$$\hat{\mathbf{B}} = \begin{bmatrix} \hat{b}_0 \\ \hat{b}_1 \\ \hat{b}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,0146 \\ 0,8461 \\ 0,1082 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{V}_{\hat{\mathbf{B}}} = (\mathbf{X}'\mathbf{W}\mathbf{X})^{-1} = \begin{bmatrix} 0,0019 & -0,0002 & 0,0002 \\ -0,0002 & 0,0010 & -0,0011 \\ 0,0002 & -0,0011 & 0,0012 \end{bmatrix}$$

Para um critério de convergência exigido de  $\rho = 10^{-10}$ , o valor do parâmetro qui-quadrado foi igual a 5,2789, distante da unidade, indicando a regular qualidade do ajuste dos pontos à equação de regressão descrita acima. A Figura 6.6 mostra o gráfico da equação de regressão (tridimensional) ajustada aos pontos.

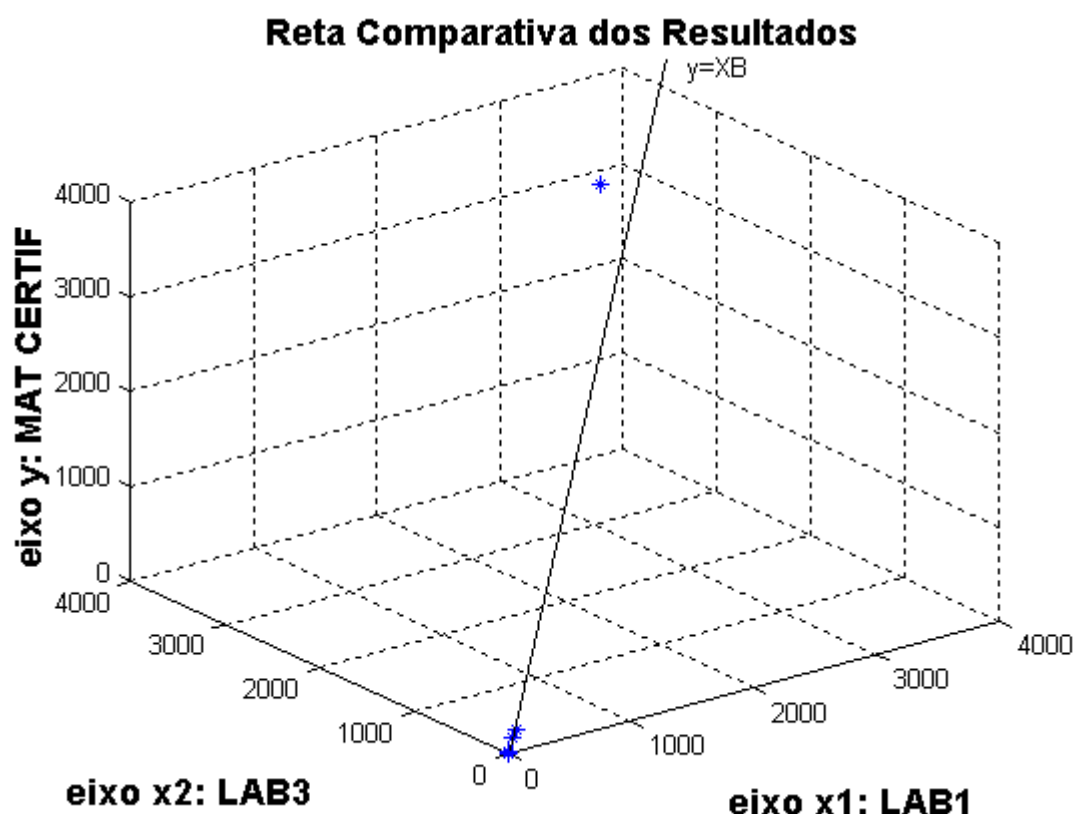


Figura 6.13: comparação metrológica dos três métodos analíticos ELISA, CCD visual e CCD densitométrica.

$$\hat{\mathbf{B}} = \begin{bmatrix} \hat{b}_0 \\ \hat{b}_1 \\ \hat{b}_2 \end{bmatrix}$$

Onde:

$$\hat{b}_0 \in \left[ 0,0146 - 2\sqrt{0,0019} \quad 0,0146 + 2\sqrt{0,0019} \right] = [-0,0736 \quad 0,1028]$$

$$\hat{b}_1 \in \left[ 0,8461 - 2\sqrt{0,0010} \quad 0,8461 + 2\sqrt{0,0010} \right] = [0,7830 \quad 0,9091]$$

$$\hat{b}_2 \in \left[ 0,1082 - 2\sqrt{0,0012} \quad 0,1082 + 2\sqrt{0,0012} \right] = [0,0394 \quad 0,1770]$$

Portanto, a probabilidade de que os parâmetros determinados estejam, de fato, dentro de cada um de seus respectivos intervalos é maior do que 95, supondo FDP normal.

Para um critério de convergência  $p$  igual a  $p = 10^{-10}$ , o número  $k$  de iterações necessárias foi de  $k = 6$ .

A fim de se comparar a técnica utilizada pelos laboratórios 1 e 3 (ICP-OES) com aquela (desconhecida) utilizada para a obtenção dos resultados do material certificado simultaneamente, deve-se construir um elipsóide no  $\mathbb{R}^3$  centrado em

$\hat{\mathbf{B}} = [\hat{b}_0 \quad \hat{b}_1 \quad \hat{b}_2]^T$  e observar se o ponto  $P=(0,1,1)$  pertence ao interior deste sólido.

Se tal pertinência se observa, então as técnicas são equivalentes, não existindo uma melhor do que a outra.

### Comparação dos Resultados: alfa=0.05

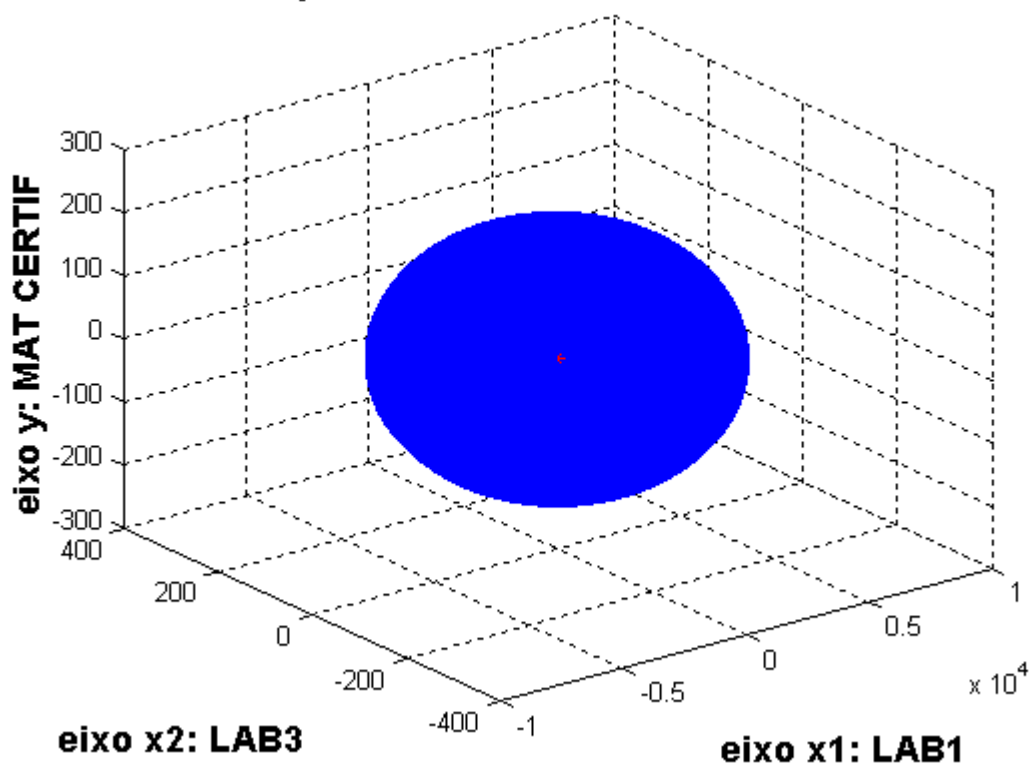


Figura 6.14: comparação metrológica simultânea dos três métodos analíticos ELISA, CCD visual e CCD densitométrica na quantificação de metais em soro de sangue humano.

Detalhe: O ponto  $P=(0, 1,1)$  (sinal vermelho) se encontra no interior do sólido.

Concluindo, pode-se dizer que os três métodos analíticos utilizados são equivalentes. Portanto, a discrepância dos resultados dos laboratórios 1 e 3 com relação aos valores do material de referência devem-se exclusivamente ao fato de aqueles laboratórios não estimar corretamente as principais fontes de incertezas e, adicionalmente, utilizar a técnica de regressão linear ordinária, inadequada para este fim.



## APÊNDICE

Este apêndice pretende, por meio de simulações numéricas de pontos experimentais através da geração de números aleatórios, fazer a comparação simultânea das técnicas de regressão abordadas neste trabalho, para diferentes números de “replicatas”.

No capítulo 6, os parâmetros de regressão, bem como a estimativa das incertezas associadas a eles e covariâncias entre os parâmetros foram obtidas através de dados experimentais “verdadeiros”, isto é, obtidos como resultados de medições efetivamente realizadas.

No entanto, a realidade química consiste em uma quantidade “pequena” de medições feitas, ou poucos pontos, pois a questão custo associado ao processo limita a feitura de um número “grande” de medições. Por exemplo, ao se construir uma curva de calibração, o número máximo de pontos utilizados raramente ultrapassa dez.

Deste modo, como saber se, de fato, os parâmetros estimados estão convergindo para os seus valores verdadeiros, à medida que o número de medições (replicatas) aumenta? Somente por simulação! Por isso, façamo-la agora, a fim de observar (ou não!) a convergência dos parâmetros estimados para seu valor verdadeiro, bem como a incerteza associada a eles.

Vamos então construir tabelas contendo os resultados da simulação, para cada número de “replicatas” feitas e cada técnica de regressão abordada neste trabalho. Cada tabela foi construída para um número de “replicatas” constante, definido no topo de cada uma delas, a fim de que seja possível a comparação simultânea do desempenho das várias técnicas de regressão na obtenção dos parâmetros e suas incertezas.

O critério adotado para se escolher o número de “replicatas” foi o seguinte: as cinco primeiras tabelas de cada exemplo contêm, respectivamente, uma, três, cinco, sete e dez replicatas, uma vez que esta é a realidade mais próxima da ciência química, que, via de regra, trabalha com um número de replicatas nesta faixa. Posteriormente, o número de replicatas foi aumentando, a fim de se verificar a convergência dos parâmetros estimados para seu valor verdadeiro, com base no teorema central do limite.

-----  
Primeira simulação: dados de Pearson e York.

A seguir, será colocado e discutido um exemplo que se constitui em uma “prova de fogo” para o ajuste de reta. Ele foi especialmente criado por Pearson e York. O primeiro contribuiu com a criação dos valores das variáveis preditora e resposta instrumental (TABELAS 6.1 e 6.2, primeira linha), enquanto que York atribuiu incertezas (pesos) associadas a cada uma das variáveis (TABELAS 6.1 e 6.2, segunda linha).

Boa qualidade de ajuste aos dados implica em um bom estimador de parâmetros, uma vez que o dito exemplo se constitui em um caso patológico.

Estimando o erro sistemático na obtenção dos parâmetros, por meio de simulação (geração de números aleatórios que seguem uma distribuição normal).

Primeiro caso: ajuste de reta aos dados de Pearson e York, constantes na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: dados de Pearson (X,Y), e pesos de York (sX, sY).

X	Y=5.7471-0.5408X	sX	sY
0.0	5.7471	$\sqrt{\frac{1}{1000}} \approx 0.0316$	1.0000
0.9	5.2604	$\sqrt{\frac{1}{1000}} \approx 0.0316$	$\sqrt{\frac{1}{1.8}} \approx 0.7454$
1.8	4.4739	$\sqrt{\frac{1}{500}} \approx 0.0447$	$\sqrt{\frac{1}{4}} \approx 0.5000$
2.6	4.3410	$\sqrt{\frac{1}{800}} \approx 0.0354$	$\sqrt{\frac{1}{8}} \approx 0.3536$
3.3	3.9625	$\sqrt{\frac{1}{200}} \approx 0.0707$	$\sqrt{\frac{1}{20}} \approx 0.2236$
4.4	3.3676	$\sqrt{\frac{1}{80}} \approx 0.01118$	$\sqrt{\frac{1}{20}} \approx 0.2236$
5.2	2.9349	$\sqrt{\frac{1}{60}} \approx 0.1291$	$\sqrt{\frac{1}{70}} \approx 0.1195$
6.1	2.4482	$\sqrt{\frac{1}{20}} \approx 0.2236$	$\sqrt{\frac{1}{70}} \approx 0.1195$
6.5	2.2319	$\sqrt{\frac{1}{1.8}} \approx 0.7454$	$\sqrt{\frac{1}{100}} \approx 0.1000$
7.4	1.7452	1.0000	$\sqrt{\frac{1}{500}} \approx 0.0447$

O comando para a geração de números aleatórios que seguem uma distribuição normal com média X (ou Y) e desvio padrão Sx (ou sY) é dado por:

```

ELE=input ('entre com a quantidade de pontos da nuvem: ')
for L=1:ELE
    for i=1:n
        [normaly]=normrnd([Y(i,1)],[sY(i,1)]);
        [normalx]=normrnd([X(i,1)],[sX(i,1)]);
        [sY(i,L)]=[sY(i,1)];
        [sX(i,L)]=[sX(i,1)];
    end
end
end

```

**Tabela a.1:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com uma replicata.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros
OLS	1	$\hat{b}_0 = 5.5935$ $\hat{b}_1 = -0.5174$	$s(\hat{b}_0) = 0.2001$ $s(\hat{b}_1) = 0.0452$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0077$ $\chi_{red}^2 = 0.1076$
WLS	1	$\hat{b}_0 = 5.4358$ $\hat{b}_1 = -0.4020$	$s(\hat{b}_0) = 0.5919$ $s(\hat{b}_1) = 0.2055$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.1166$ $\chi_{red}^2 = 0.7726$
BLS	1	$\hat{b}_0 = 5.8074$ $\hat{b}_1 = -0.5450$	$s(\hat{b}_0) = 0.3073$ $s(\hat{b}_1) = 0.0599$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0177$ $\chi_{red}^2 = 0.4802$
BELS	1	$\hat{b}_0 = 5.6805$ $\hat{b}_1 = -0.5212$	$s(\hat{b}_0) = 0.0692$ $s(\hat{b}_1) = 0.0172$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0010$ $\chi_{red}^2 = 3.1880$

**Tabela a.2:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com três replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros
OLS	3	$\hat{b}_0 = 5.6287$ $\hat{b}_1 = -0.5263$	$s(\hat{b}_0) = 0.1535$ $s(\hat{b}_1) = 0.0347$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0045$ $\chi_{red}^2 = 0.1927$
WLS	3	$\hat{b}_0 = 5.6416$ $\hat{b}_1 = -0.5357$	$s(\hat{b}_0) = 0.1198$ $s(\hat{b}_1) = 0.0181$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0021$ $\chi_{red}^2 = 1.9730$
BLS	3	$\hat{b}_0 = 5.5972$ $\hat{b}_1 = -0.5116$	$s(\hat{b}_0) = 0.1760$ $s(\hat{b}_1) = 0.0347$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0059$ $\chi_{red}^2 = 0.8504$
BELS	3	$\hat{b}_0 = 5.6829$ $\hat{b}_1 = -0.5284$	$s(\hat{b}_0) = 0.0401$ $s(\hat{b}_1) = 0.0100$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0003$ $\chi_{red}^2 = 4.5888$

**Tabela a.3:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com cinco replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros
OLS	5	$\hat{b}_0 = 5.7308$ $\hat{b}_1 = -0.5430$	$s(\hat{b}_0) = 0.1083$ $s(\hat{b}_1) = 0.0244$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0023$ $\chi^2_{red} = 0.1601$
WLS	5	$\hat{b}_0 = 5.7444$ $\hat{b}_1 = -0.5577$	$s(\hat{b}_0) = 0.0955$ $s(\hat{b}_1) = 0.0146$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0014$ $\chi^2_{red} = 3.2447$
BLS	5	$\hat{b}_0 = 5.7087$ $\hat{b}_1 = -0.5325$	$s(\hat{b}_0) = 0.1368$ $s(\hat{b}_1) = 0.0271$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0036$ $\chi^2_{red} = 0.6951$
BELS	5	$\hat{b}_0 = 5.7675$ $\hat{b}_1 = -0.5458$	$s(\hat{b}_0) = 0.0316$ $s(\hat{b}_1) = 0.0079$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -2.2 \times 10^{-4}$ $\chi^2_{red} = 3.9288$

**Tabela a.4** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com sete replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros
OLS	7	$\hat{b}_0 = 5.7189$ $\hat{b}_1 = -0.5441$	$s(\hat{b}_0) = 0.0972$ $s(\hat{b}_1) = 0.0221$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0018$ $\chi^2_{red} = 0.1824$
WLS	7	$\hat{b}_0 = 4.9486$ $\hat{b}_1 = -0.4462$	$s(\hat{b}_0) = 0.0725$ $s(\hat{b}_1) = 0.0113$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0008$ $\chi^2_{red} = 11.4167$
BLS	7	$\hat{b}_0 = 5.6348$ $\hat{b}_1 = -0.5165$	$s(\hat{b}_0) = 0.1132$ $s(\hat{b}_1) = 0.0224$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0024$ $\chi^2_{red} = 0.8957$
BELS	7	$\hat{b}_0 = 5.7375$ $\hat{b}_1 = -0.5431$	$s(\hat{b}_0) = 0.0265$ $s(\hat{b}_1) = 0.0067$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -1.5 \times 10^{-4}$ $\chi^2_{red} = 5.0668$

**Tabela a.5** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com dez replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros
OLS	10	$\hat{b}_0 = 5.8739$ $\hat{b}_1 = -0.5649$	$s(\hat{b}_0) = 0.0860$ $s(\hat{b}_1) = 0.0193$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0014$ $\chi_{red}^2 = 0.2068$
WLS	10	$\hat{b}_0 = 4.9014$ $\hat{b}_1 = -0.4183$	$s(\hat{b}_0) = 0.0559$ $s(\hat{b}_1) = 0.0082$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -4.5 \times 10^{-4}$ $\chi_{red}^2 = 8.9552$
BLS	10	$\hat{b}_0 = 5.7990$ $\hat{b}_1 = -0.5486$	$s(\hat{b}_0) = 0.0957$ $s(\hat{b}_1) = 0.0191$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0018$ $\chi_{red}^2 = 0.8809$
BELS	10	$\hat{b}_0 = 5.8878$ $\hat{b}_1 = -0.5637$	$s(\hat{b}_0) = 0.0225$ $s(\hat{b}_1) = 0.0056$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -1.1 \times 10^{-4}$ $\chi_{red}^2 = 4.8806$

**Tabela a.6:** comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com cinquenta replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^4$
OLS	50	$\hat{b}_0 = 5.6898$ $\hat{b}_1 = -0.5291$	$s(\hat{b}_0) = 0.0400$ $s(\hat{b}_1) = 0.0089$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -3.03$ $\chi_{red}^2 = 0.2262$
WLS	50	$\hat{b}_0 = 4.6571$ $\hat{b}_1 = -0.3834$	$s(\hat{b}_0) = 0.0248$ $s(\hat{b}_1) = 0.0037$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.895$ $\chi_{red}^2 = 11.2733$
BLS	50	$\hat{b}_0 = 5.6383$ $\hat{b}_1 = -0.5194$	$s(\hat{b}_0) = 0.0420$ $s(\hat{b}_1) = 0.0083$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -3.35$ $\chi_{red}^2 = 0.9629$
BELS	50	$\hat{b}_0 = 5.7192$ $\hat{b}_1 = -0.5345$	$s(\hat{b}_0) = 0.0098$ $s(\hat{b}_1) = 0.0024$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.205$ $\chi_{red}^2 = 6.9674$

**Tabela a.7:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com cem replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^4$
OLS	100	$\hat{b}_0 = 5.6836$ $\hat{b}_1 = -0.5196$	$s(\hat{b}_0) = 0.0306$ $s(\hat{b}_1) = 0.0067$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -1.74$ $\chi_{red}^2 = 0.2672$
WLS	100	$\hat{b}_0 = 4.6237$ $\hat{b}_1 = -0.3725$	$s(\hat{b}_0) = 0.0172$ $s(\hat{b}_1) = 0.0025$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.425$ $\chi_{red}^2 = 11.8637$
BLS	100	$\hat{b}_0 = 5.6692$ $\hat{b}_1 = -0.5213$	$s(\hat{b}_0) = 0.0294$ $s(\hat{b}_1) = 0.0058$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -1.64$ $\chi_{red}^2 = 1.0621$
BELS	100	$\hat{b}_0 = 5.7112$ $\hat{b}_1 = -0.5269$	$s(\hat{b}_0) = 0.0068$ $s(\hat{b}_1) = 0.0017$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.099$ $\chi_{red}^2 = 8.4925$

**Tabela a.8:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com duzentas replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^4$
OLS	200	$\hat{b}_0 = 5.6991$ $\hat{b}_1 = -0.5258$	$s(\hat{b}_0) = 0.0208$ $s(\hat{b}_1) = 0.0046$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.808$ $\chi_{red}^2 = 0.2452$
WLS	200	$\hat{b}_0 = 4.6671$ $\hat{b}_1 = -0.3810$	$s(\hat{b}_0) = 0.0123$ $s(\hat{b}_1) = 0.0018$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.217$ $\chi_{red}^2 = 11.2793$
BLS	200	$\hat{b}_0 = 5.6659$ $\hat{b}_1 = -0.5222$	$s(\hat{b}_0) = 0.0209$ $s(\hat{b}_1) = 0.0041$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.830$ $\chi_{red}^2 = 1.0012$
BELS	200	$\hat{b}_0 = 5.7290$ $\hat{b}_1 = -0.5326$	$s(\hat{b}_0) = 0.0049$ $s(\hat{b}_1) = 0.0012$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0505$ $\chi_{red}^2 = 7.7043$

**Tabela a.9:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com trezentas replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^4$
OLS	300	$\hat{b}_0 = 5.7164$ $\hat{b}_1 = -0.5329$	$s(\hat{b}_0) = 0.0174$ $s(\hat{b}_1) = 0.0039$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.572$ $\chi_{red}^2 = 0.2578$
WLS	300	$\hat{b}_0 = 4.6208$ $\hat{b}_1 = -0.3743$	$s(\hat{b}_0) = 0.0099$ $s(\hat{b}_1) = 0.0014$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.1402$ $\chi_{red}^2 = 11.1955$
BLS	300	$\hat{b}_0 = 5.6776$ $\hat{b}_1 = -0.5266$	$s(\hat{b}_0) = 0.0172$ $s(\hat{b}_1) = 0.0034$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.561$ $\chi_{red}^2 = 1.0235$
BELS	300	$\hat{b}_0 = 5.7309$ $\hat{b}_1 = -0.5358$	$s(\hat{b}_0) = 0.0040$ $s(\hat{b}_1) = 0.0010$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0340$ $\chi_{red}^2 = 8.1464$

**Tabela a.10:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com quatrocentas replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^4$
OLS	400	$\hat{b}_0 = 5.6927$ $\hat{b}_1 = -0.5247$	$s(\hat{b}_0) = 0.0153$ $s(\hat{b}_1) = 0.0034$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.436$ $\chi_{red}^2 = 0.2658$
WLS	400	$\hat{b}_0 = 4.5421$ $\hat{b}_1 = -0.3612$	$s(\hat{b}_0) = 0.0085$ $s(\hat{b}_1) = 0.0012$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.103$ $\chi_{red}^2 = 12.0371$
BLS	400	$\hat{b}_0 = 5.6484$ $\hat{b}_1 = -0.5196$	$s(\hat{b}_0) = 0.0147$ $s(\hat{b}_1) = 0.0029$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.411$ $\chi_{red}^2 = 1.0430$
BELS	400	$\hat{b}_0 = 5.7164$ $\hat{b}_1 = -0.5308$	$s(\hat{b}_0) = 0.0034$ $s(\hat{b}_1) = 0.0008$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.025$ $\chi_{red}^2 = 7.8831$

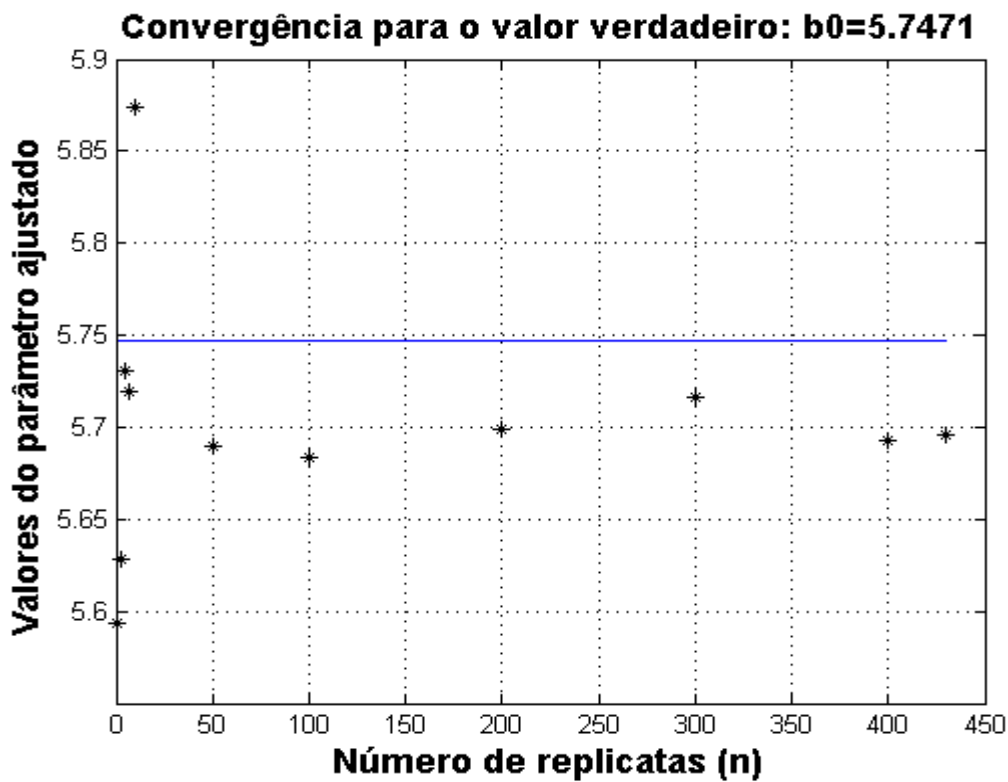
**Tabela a.11:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com quatrocentas e trinta replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^4$
OLS	430	$\hat{b}_0 = 5.6958$ $\hat{b}_1 = -0.5245$	$s(\hat{b}_0) = 0.0150$ $s(\hat{b}_1) = 0.0033$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.422$ $\chi^2_{red} = 0.2771$
WLS	430	$\hat{b}_0 = 4.5154$ $\hat{b}_1 = -0.3553$	$s(\hat{b}_0) = 0.0081$ $s(\hat{b}_1) = 0.0012$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0924$ $\chi^2_{red} = 12.1503$
BLS	430	$\hat{b}_0 = 5.6590$ $\hat{b}_1 = -0.5210$	$s(\hat{b}_0) = 0.0142$ $s(\hat{b}_1) = 0.0028$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.383$ $\chi^2_{red} = 1.0497$
BELS	430	$\hat{b}_0 = 5.7208$ $\hat{b}_1 = -0.5305$	$s(\hat{b}_0) = 0.0033$ $s(\hat{b}_1) = 0.0008$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0232$ $\chi^2_{red} = ?$

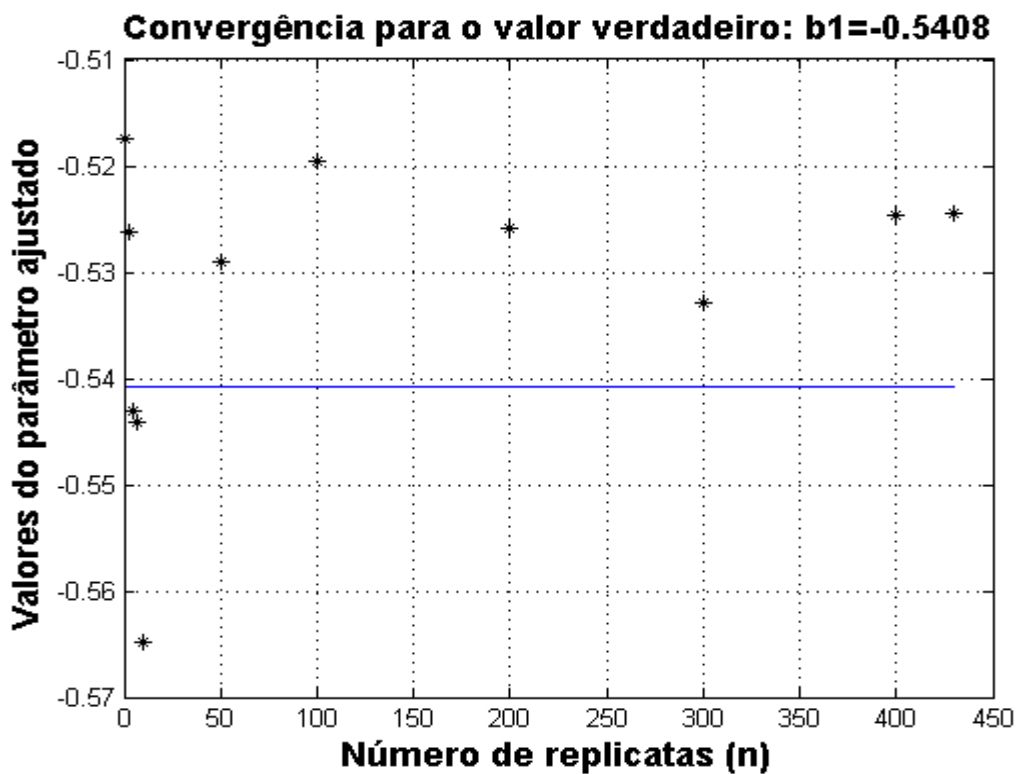
**Tabela OLS:** Estimação da tendenciosidade (viés ou bias) na estimação dos parâmetros ajustados pela técnica de regressão OLS no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com várias  $n$  “replicatas”.

Número de replicatas ( $n$ )	$\hat{b}_0$	$\hat{b}_1$	$s(\hat{b}_0)$	$s(\hat{b}_1)$	$d_0 = b_0 - \hat{b}_0$ $b_0 = 5.7471$	$d_1 = b_1 - \hat{b}_1$ $b_1 = -0.5408$
1	5.5935	-0.5174	0.2001	0.0452	0.1536	-0.0234
3	5.6287	-0.5263	0.1535	0.0347	0.1184	-0.0145
5	5.7308	-0.5430	0.1083	0.0244	0.0163	0.0022
7	5.7189	-0.5441	0.0972	0.0221	0.0282	0.0033
10	5.8739	-0.5649	0.0860	0.0193	-0.1268	0.0241
50	5.6898	-0.5291	0.0400	0.0089	0.0573	-0.0117
100	5.6836	-0.5196	0.0306	0.0067	0.0635	-0.0212
200	5.6991	-0.5258	0.0208	0.0046	0.0480	-0.0150
300	5.7164	-0.5329	0.0174	0.0039	0.0307	-0.0079
400	5.6927	-0.5247	0.0153	0.0034	0.0544	-0.0161
430	5.6958	-0.5245	0.0150	0.0033	0.0513	-0.0163





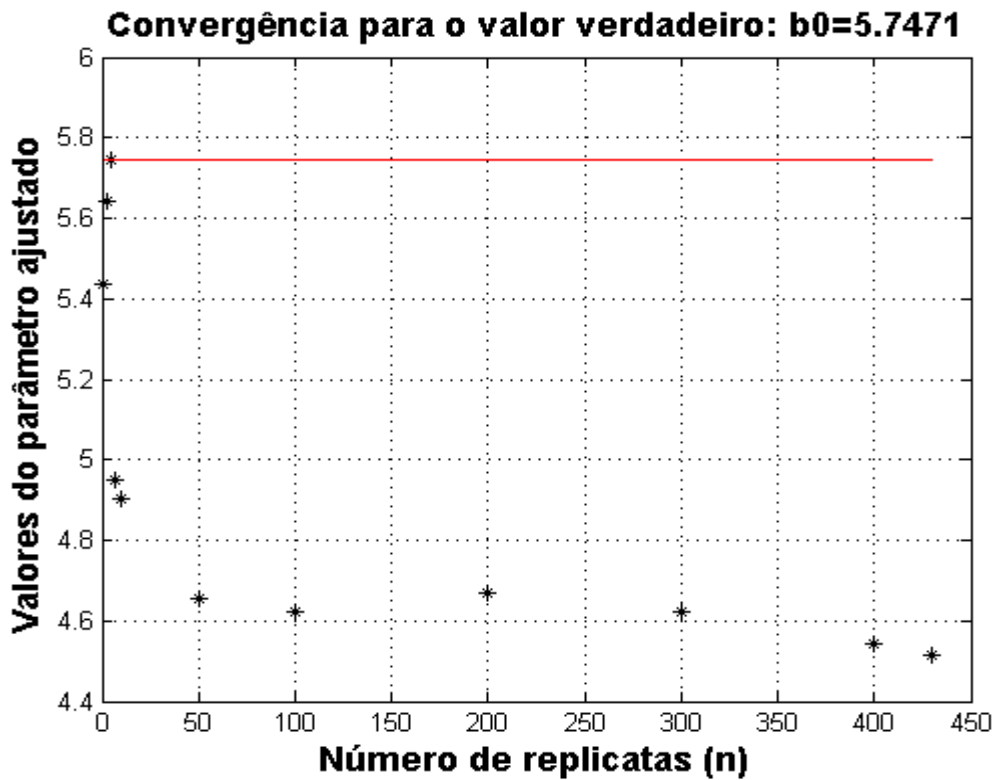
**Figura a.1.0:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_0$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_0 = 5.7471$ , segundo a técnica de regressão OLS.



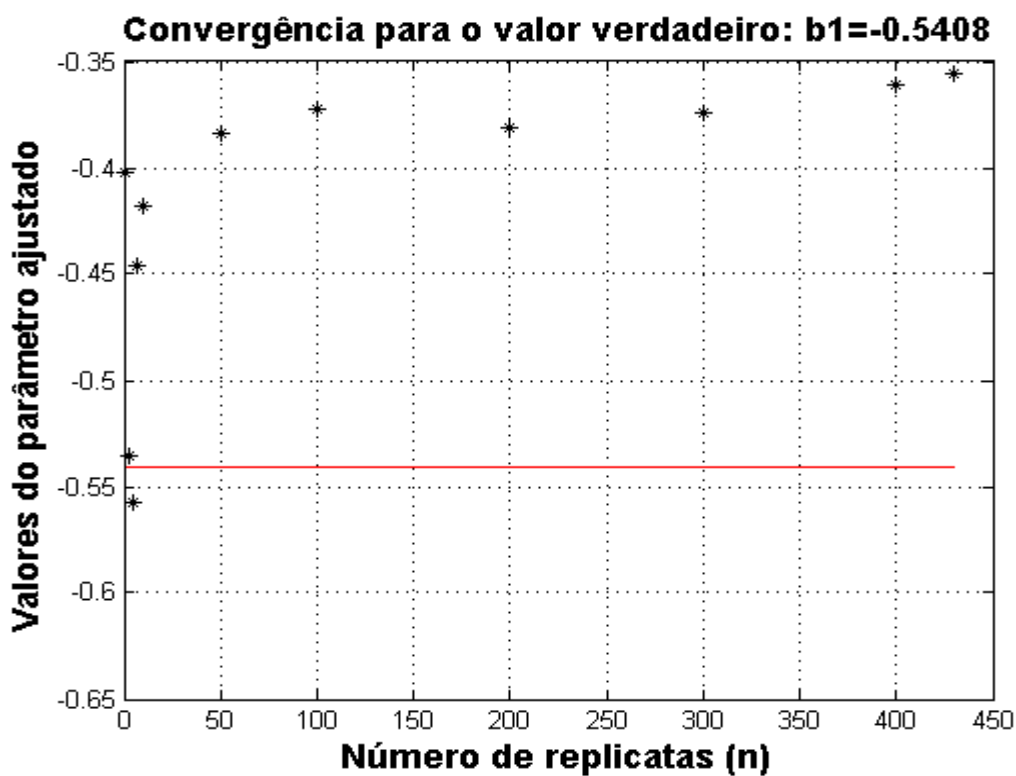
**Figura a.1.1:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_1$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_1 = -0.5408$ , segundo a técnica de regressão OLS.

**Tabela WLS:** Estimação da tendenciosidade (viés ou bias) na estimação dos parâmetros ajustados pela técnica de regressão WLS no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com várias  $n$  “replicatas”.

Número de replicatas ( $n$ )	$\hat{b}_0$	$\hat{b}_1$	$s(\hat{b}_0)$	$s(\hat{b}_1)$	$d_0 = b_0 - \hat{b}_0$ ( $b_0 = 5.7471$ )	$d_1 = b_1 - \hat{b}_1$ ( $b_1 = -0.5408$ )
1	5.4358	-0.4020	0.5919	0.2055	0.3113	-0.1388
3	5.6416	-0.5357	0.1198	0.0181	0.1055	-0.0051
5	5.7444	-0.5577	0.0955	0.0146	0.0027	0.0169
7	4.9486	-0.4462	0.0725	0.0113	0.7985	-0.0946
10	4.9014	-0.4183	0.0559	0.0082	0.8457	-0.1225
50	4.6571	-0.3834	0.0248	0.0037	1.0900	-0.1574
100	4.6237	-0.3725	0.0172	0.0025	1.1234	-0.1683
200	4.6671	-0.3810	0.0123	0.0018	1.0800	-0.1598
300	4.6208	-0.3743	0.0099	0.0014	1.1263	-0.1665
400	4.5421	-0.3612	0.0085	0.0012	1.2050	-0.1796
430	4.5154	-0.3553	0.0081	0.0012	1.2317	-0.1855



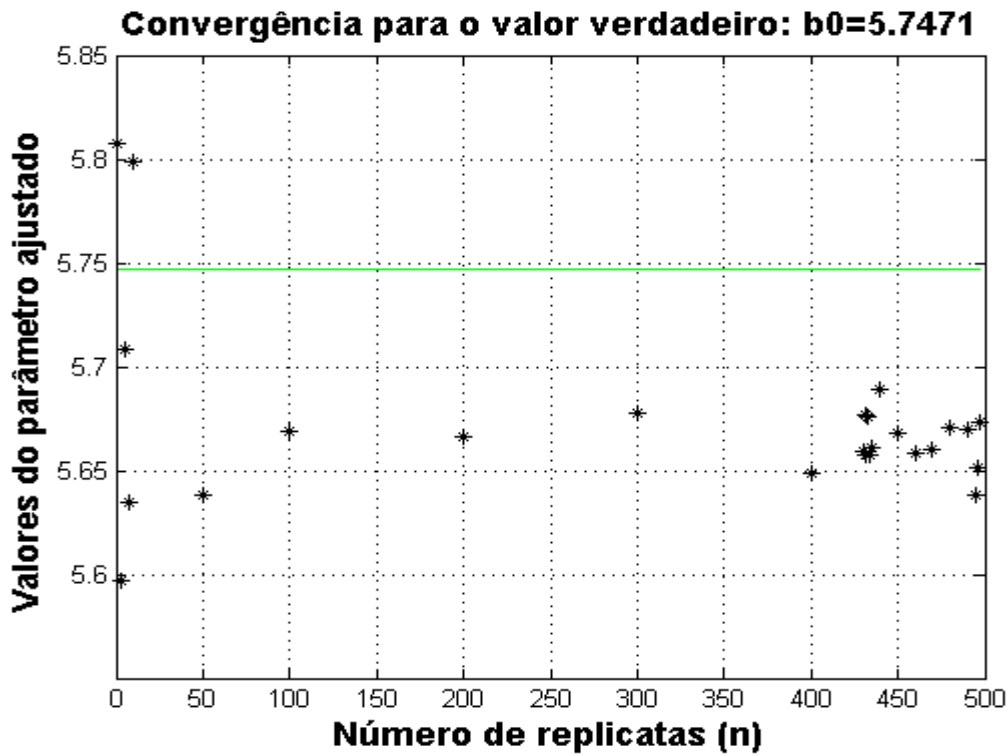
**Figura a.2.0:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_0$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_0 = 5.7471$ , segundo a técnica de regressão WLS.



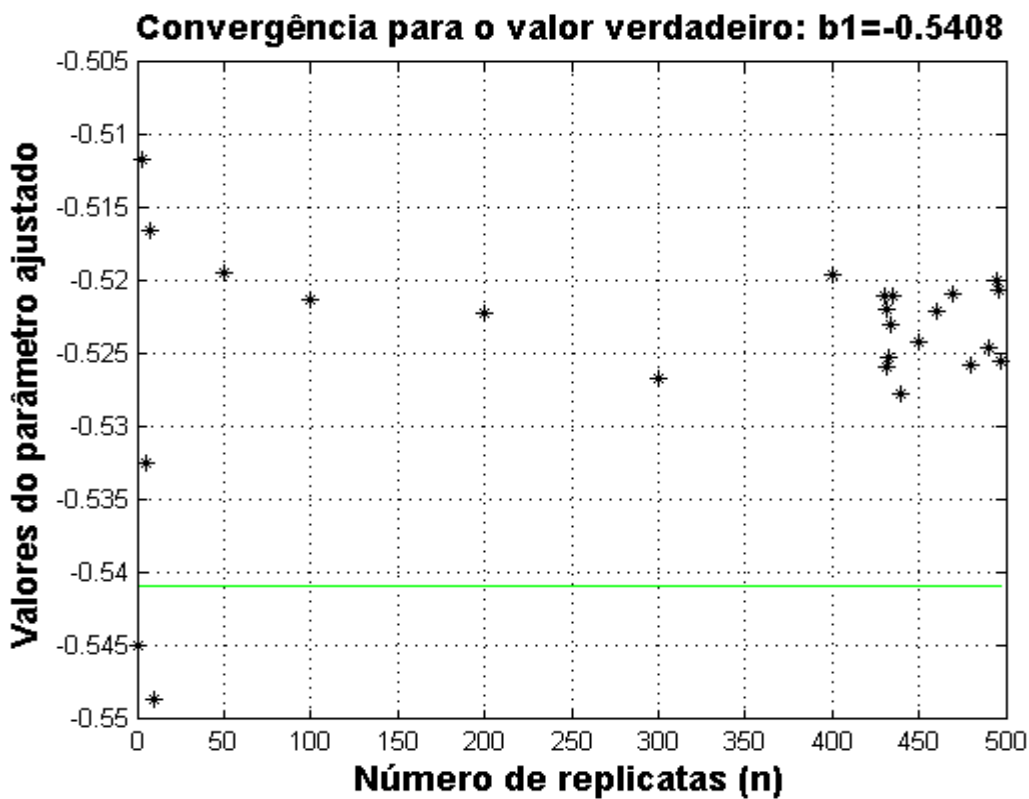
**Figura a.2.1:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_1$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_1 = -0.5408$ , segundo a técnica de regressão WLS.

**Tabela BLS:** Estimação da tendenciosidade (viés ou bias) na estimação dos parâmetros ajustados pela técnica de regressão BLS no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com várias  $n$  “replicatas”.

Número de replicatas ( $n$ )	$\hat{b}_0$	$\hat{b}_1$	$s(\hat{b}_0)$	$s(\hat{b}_1)$	$d_0 = b_0 - \hat{b}_0$ $b_0 = 5.7471$	$d_1 = b_1 - \hat{b}_1$ $b_1 = -0.5408$
1	5.8074	-0.5450	0.3073	0.0559	-0.0603	0.0042
3	5.5972	-0.5116	0.1760	0.0347	0.1499	-0.0292
5	5.7087	-0.5325	0.1368	0.0271	0.0384	-0.0083
7	5.6348	-0.5165	0.1132	0.0224	0.1123	-0.0243
10	5.7990	-0.5486	0.0957	0.0191	-0.0519	0.0078
50	5.6383	-0.5194	0.0420	0.0083	0.1088	-0.0214
100	5.6692	-0.5213	0.0294	0.0058	0.0779	-0.0195
200	5.6659	-0.5222	0.0209	0.0041	0.0812	-0.0186
300	5.6776	-0.5266	0.0172	0.0034	0.0695	-0.0142
400	5.6484	-0.5196	0.0147	0.0029	0.0987	-0.0212
430	5.6590	-0.5210	0.0142	0.0028	0.0881	-0.0198
431(1.0219)	5.6769	-0.5258	0.0143	0.0028	0.0702	-0.0150
432(1.0016)	5.6578	-0.5219	0.0142	0.0028	0.0893	-0.0189
433(1.0022)	5.6759	-0.5252	0.0142	0.0028	0.0712	-0.0156
434(1.0338)	5.6572	-0.5229	0.0142	0.0028	0.0899	-0.0179
435(1.0434)	5.6608	-0.5210	0.0141	0.0028	0.0863	-0.0198
440(1.0315)	5.6892	-0.5277	0.0141	0.0028	0.0579	-0.0131
450 (1.0043)	5.6681	-0.5242	0.0140	0.0028	0.0790	-0.0166
460 (1.0396)	5.6579	-0.5221	0.0138	0.0027	0.0892	-0.0187
470 (1.0453)	5.6600	-0.5208	0.0136	0.0027	0.0871	-0.0200
480 (1.0346)	5.6710	-0.5257	0.0135	0.0027	0.0761	-0.0151
490 (1.0194)	5.6694	-0.5246	0.0134	0.0026	0.0777	-0.0162
495 (0.9982)	5.6380	-0.5199	0.0136	0.0026	0.1091	-0.0209
496 (1.0258)	5.6517	-0.5206	0.0132	0.0026	0.0954	-0.0202
497 (0.9715)	5.6731	-0.5255	0.0133	0.0026	0.0740	-0.0153



**Figura a.3.0:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_0$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_0 = 5.7471$ , segundo a técnica de regressão BLS.



**Figura a.3.1:** convergência dos valores estimados  $\hat{b}_1$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_1 = -0.5408$ , segundo a técnica de regressão BLS.

**Tabela BELS:** Estimação da tendenciosidade (viés ou bias) na estimação dos parâmetros ajustados pela técnica de regressão BELS no ajuste da reta  $y = 5.7471 - 0.5408x$  simulada com várias  $n$  “replicatas”.

Número de replicatas ( $n$ )	$\hat{b}_0$	$\hat{b}_1$	$s(\hat{b}_0)$	$s(\hat{b}_1)$	$d_0 = b_0 - \hat{b}_0$ $b_0 = 5.7471$	$d_1 = b_1 - \hat{b}_1$ $b_1 = -0.5408$
1	5.6805	-0.5212	0.0692	0.0172	0.0666	-0.0196
3	5.6829	-0.5284	0.0401	0.0100	0.0642	-0.0124
5	5.7675	-0.5458	0.0316	0.0079	-0.0204	0.0050
7	5.7375	-0.5431	0.0265	0.0067	0.0096	0.0023
10	5.8878	-0.5637	0.0225	0.0056	-0.1407	0.0229
50	5.7192	-0.5345	0.0098	0.0024	0.0279	-0.0063
100	5.7112	-0.5269	0.0068	0.0017	0.0359	-0.0139
200	5.7290	-0.5326	0.0049	0.0012	0.0181	-0.0082
300	5.7309	-0.5358	0.0040	0.0010	0.0162	-0.0050
400	5.7164	-0.5308	0.0034	0.0008	0.0307	-0.0100
430	5.7208	-0.5305	0.0033	0.0008	0.0263	-0.0103
431	5.7390	-0.5364	0.0033	0.0008	0.0081	-0.0044
432	5.7239	-0.5330	0.0033	0.0008	0.0232	-0.0078
433	5.7238	-0.5327	0.0033	0.0008	0.0233	-0.0081
434	5.7375	-0.5375	0.0033	0.0008	0.0096	-0.0033
435	5.7301	-0.5322	0.0033	0.0008	0.0170	-0.0086
440	5.7513	-0.5370	0.0033	0.0008	-0.0042	-0.0038

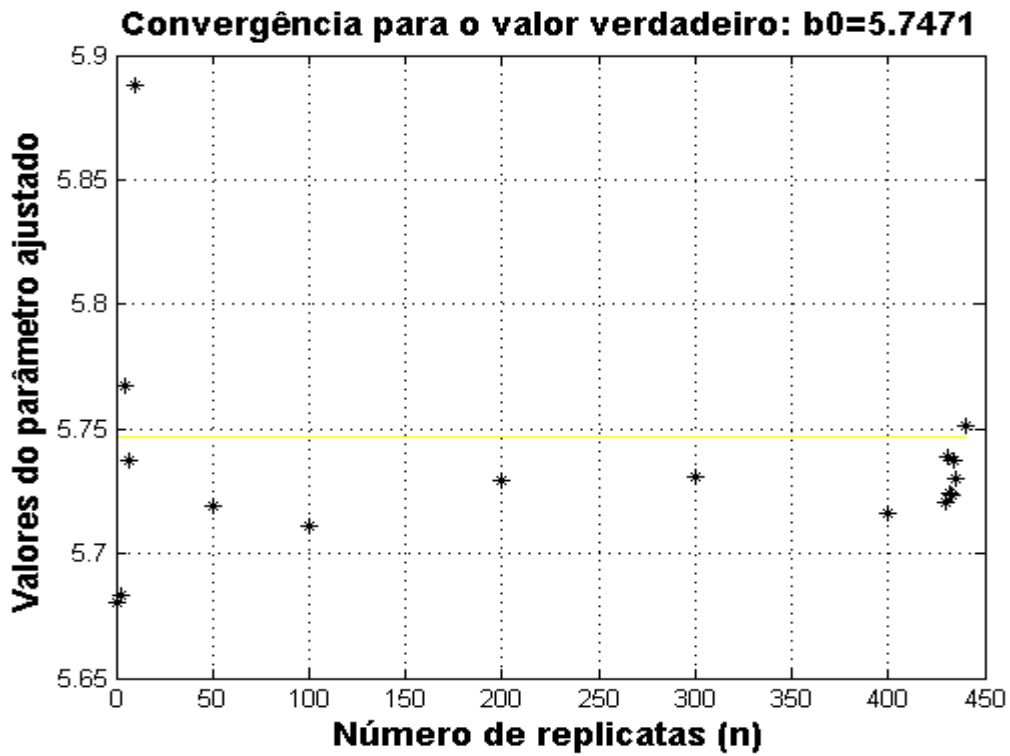


Figura a.4.0: convergência dos valores estimados  $\hat{b}_0$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_0 = 5.7471$ , segundo a técnica de regressão BELS.

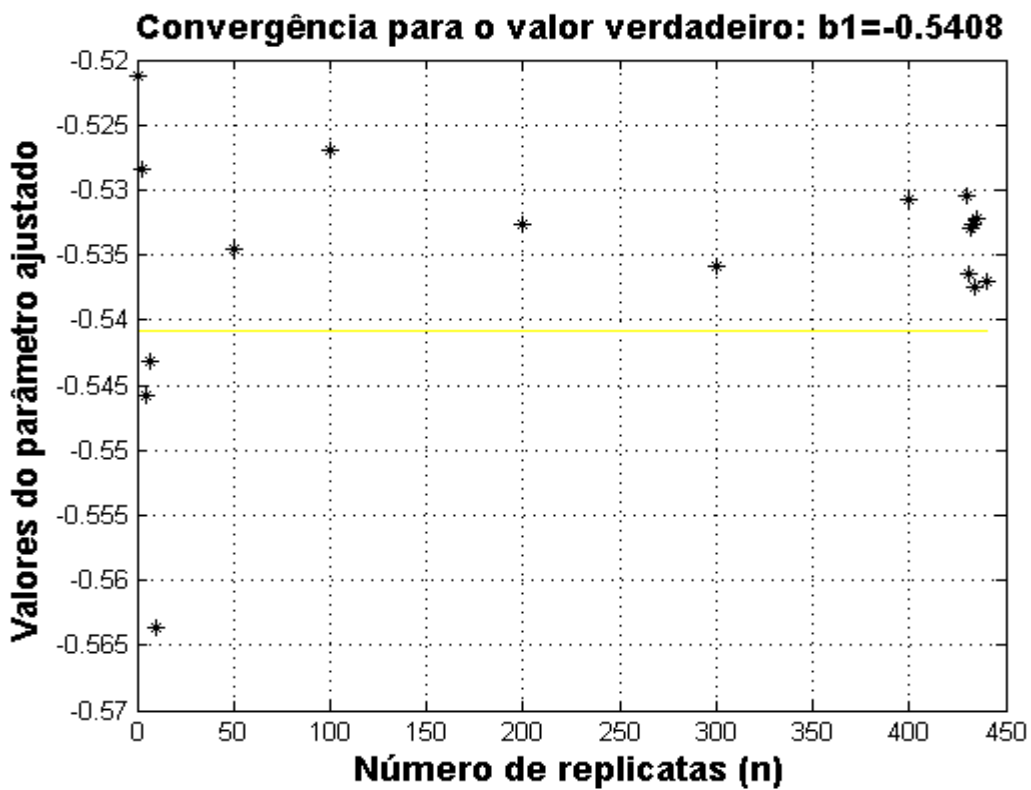


Figura a.4.1: convergência dos valores estimados  $\hat{b}_1$  para o valor verdadeiro do parâmetro  $b_1 = -0.5408$ , segundo a técnica de regressão BELS.

**Conclusões sobre os estimadores  $\hat{b}_0$  e  $\hat{b}_1$  para as técnicas de regressão OLS, WLS, BLS e BELS. Os parâmetros verdadeiros são iguais a  $b_0 = 5.7471$  e  $b_1 = -0.5408$**

Os estimadores  $\hat{b}_0$  e  $\hat{b}_1$  de  $b_0$  e  $b_1$  serão ambos não tendenciosos se ambas as igualdades estatísticas definidas a seguir se verificam:  $\lim_{n \rightarrow \infty} \hat{b}_0 \stackrel{e}{=} b_0$  e  $\lim_{n \rightarrow \infty} \hat{b}_1 \stackrel{e}{=} b_1$ .

O símbolo  $\stackrel{e}{=}$  denota uma igualdade no sentido estatístico e significa que  $b_0 \in [\hat{b}_0 - 2s(\hat{b}_0) \quad \hat{b}_0 + 2s(\hat{b}_0)]$  e  $b_1 \in [\hat{b}_1 - 2s(\hat{b}_1) \quad \hat{b}_1 + 2s(\hat{b}_1)]$  quando  $n \rightarrow \infty$ , para uma probabilidade superior a 95%. Se essa pertinência se verifica para grandes valores de  $n$ , então temos a igualdade (convergência), no sentido estatístico.

Quando o número de replicatas é igual a quatrocentos e trinta ( $n = 430$ ), então, pelo teorema central do limite, os parâmetros já deveriam possuir comportamento próximo da normalidade. A geração de números aleatórios a fim de se observar a convergência (ou não!) para os verdadeiros valores dos parâmetros deve prever esse comportamento.

Se a tendenciosidade for desprezível perto da incerteza dos parâmetros ajustados, ela pode ser esquecida, por ser irrelevante.

No entanto, observamos que, para a técnica de regressão OLS, observa-se que:

$$b_0 = 5.7471 \notin [5.6658 \quad 5.7258] \text{ e } b_1 = -0.5408 \notin [-0.5311 \quad -0.5179] \text{ para } n = 430.$$

Também, para a técnica de regressão WLS, observa-se que:

$$b_0 = 5.7471 \notin [4.4992 \quad 4.5316] \text{ e } b_1 = -0.5408 \notin [-0.3577 \quad -0.3529] \text{ para } n = 430.$$

A técnica de regressão OLS, e também WLS pressupõe como hipóteses a ausência de incertezas na variável preditora. Portanto, a presença de erro sistemático na obtenção dos parâmetros  $\hat{b}_0$  e  $\hat{b}_1$ , mesmo para um grande número de “replicatas”, se deve à escolha destas técnicas de regressão, que são inadequadas para estes tipos de variáveis, onde se observa heterocedasticidade tanto na variável regressora quanto na variável resposta instrumental. Portanto, apenas as técnicas de regressão BLS e BELS podem ser utilizados nessa situação de ajuste de reta, onde temos incertezas presentes em ambas as variáveis.

Vamos agora analisar as técnicas de regressão BLS e BELS. Para a técnica BLS, temos:

$$b_0 = 5.7471 \notin [5.6306 \quad 5.6874] \text{ e } b_1 = -0.5408 \notin [-0.5266 \quad -0.5154] \text{ para } n = 430.$$

Também, para a técnica de regressão BELS, observa-se que:

$$b_0 = 5.7471 \notin [5.7142 \quad 5.7274] \text{ e } b_1 = -0.5408 \notin [-0.5321 \quad -0.5289] \text{ para } n = 430..$$

Portanto, temos a presença de erro sistemático, apesar de ambas as técnicas de regressão ser adequadas para esses tipos de variáveis, onde temos a ocorrência de heterocedasticidade tanto na variável preditora quanto na variável resposta instrumental.



Segunda simulação: Ajuste de polinômio de grau dois (parábola).

A seguir, é colocado e discutido um exemplo para o ajuste de polinômio de grau dois (parábola) aos dados experimentais obtidos em [24].

Os dados utilizados para a geração dos números aleatórios (simulação) estão colocados na tabela abaixo. O coeficiente que dá a curvatura da parábola (coeficiente de  $x^2$ ) foi escolhido de modo a acentuar a curvatura da função quadrática ajustada.

**Tabela A1:** Dados utilizados na simulação, para ajuste da parábola

$$\bar{y} = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2.$$

$x(mgL^{-1})$	$s(x) \times 10^3$	$\bar{y}(abs)$	$s(y) \times 10^3$
0,1	0,467834	0,02867	0,333333
0,3	1,269057	0,08267	0,881917
0,5	2,070281	0,13300	1,154700
0,7	2,871505	0,18133	0,881917
0,9	3,672729	0,22033	4,841955

Dados extraídos da referência [24].

Boa qualidade de ajuste aos dados gerados no processo de simulação implica em um bom estimador de parâmetros. Novamente, temos a situação de heteroscedasticidade em ambas as variáveis preditora e resposta instrumental, a fim de testar o comportamento das técnicas de regressão, nomeadamente BLS, AJUSTE e BELS, comparando-as entre si.

**Tabela a.12:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com uma replicata.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^7$
OLS	1	$\hat{b}_0 = 0.0062$ $\hat{b}_1 = 0.2650$ $\hat{b}_2 = 0.4635$	$s(\hat{b}_0) = 0.0014$ $s(\hat{b}_1) = 0.0066$ $s(\hat{b}_2) = 0.0064$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -82.3$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 70.5$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -414.5$
WLS	1	$\hat{b}_0 = 0.0052$ $\hat{b}_1 = 0.2727$ $\hat{b}_2 = 0.4530$	$s(\hat{b}_0) = 0.0008$ $s(\hat{b}_1) = 0.0072$ $s(\hat{b}_2) = 0.0093$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -53.2$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 64.4$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -659.3$
AJUSTE	1	$\hat{b}_0 = 0.0060$ $\hat{b}_1 = 0.2659$ $\hat{b}_2 = 0.4625$	$s(\hat{b}_0) = 0.0007$ $s(\hat{b}_1) = 0.0050$ $s(\hat{b}_2) = 0.0060$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -33.2$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 38.0$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -300.3$
BLS	1	$\hat{b}_0 = 0.0053$ $\hat{b}_1 = 0.2715$ $\hat{b}_2 = 0.4556$	$s(\hat{b}_0) = 0.0010$ $s(\hat{b}_1) = 0.0100$ $s(\hat{b}_2) = 0.0141$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -97$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 124$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -1350$
BELS	1	$\hat{b}_0 = 0.0053$ $\hat{b}_1 = 0.2718$ $\hat{b}_2 = 0.4548$	$s(\hat{b}_0) = 0.0007$ $s(\hat{b}_1) = 0.0069$ $s(\hat{b}_2) = 0.0094$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -44.9$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 57.3$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -623.6$

Técnica de regressão	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
OLS	[0.0048 0.0076] [0.2584 0.2717] [0.4571 0.4699] $\chi_{red}^2 = 9.29 \times 10^{-7}$	[0.0033 0.0090] [0.2518 0.2783] [0.4506 0.4763]	[0.0019 0.0104] [0.2452 0.2849] [0.4442 0.4828]
WLS	[0.0044 0.0060] [0.2654 0.2799] [0.4437 0.4623] $\chi_{red}^2 = 0.2690$	[0.0036 0.0068] [0.2582 0.2871] [0.4344 0.4716]	[0.0028 0.0076] [0.2510 0.2943] [0.4251 0.4809]
AJUSTE	[0.0053 0.0067] [0.2609 0.2709] [0.4565 0.4686]	[0.0046 0.0074] [0.2558 0.2760] [0.4504 0.4746]	[0.0039 0.0081] [0.2508 0.2810] [0.4444 0.4807]

BLS	[0.0043 0.0063] [0.2615 0.2815] [0.4415 0.4696] $\chi^2_{red} = 0.0957$	[0.0032 0.0074] [0.2514 0.2915] [0.4274 0.4837]	[0.0022 0.0084] [.2414 0.3016] [0.4134 0.4977]
BELS	[0.0046 0.0060] [0.2649 0.2787] [0.4453 0.4642] $\chi^2_{red} = 0.0344$	[0.0039 0.0067] [0.2581 0.2855] [0.4359 0.4736]	[0.0032 0.0074] [0.2512 0.2924] [0.4265 0.4830]

**Tabela a.13:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com três replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^7$
OLS	3	$\hat{b}_0 = 0.0101$ $\hat{b}_1 = 0.2287$ $\hat{b}_2 = 0.5180$	$s(\hat{b}_0) = 0.0023$ $s(\hat{b}_1) = 0.0108$ $s(\hat{b}_2) = 0.0106$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -219.84$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 189.04$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -1113.06$
WLS	3	$\hat{b}_0 = 0.0089$ $\hat{b}_1 = 0.2365$ $\hat{b}_2 = 0.5089$	$s(\hat{b}_0) = 0.0005$ $s(\hat{b}_1) = 0.0042$ $s(\hat{b}_2) = 0.0055$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -18.1$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 22.1$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -227.1$
AJUSTE	3	$\hat{b}_0 = 0.0118$ $\hat{b}_1 = 0.2158$ $\hat{b}_2 = 0.5324$	$s(\hat{b}_0) = 0.0014$ $s(\hat{b}_1) = 0.0087$ $s(\hat{b}_2) = 0.0113$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -104.53$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 124.08$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -974.37$
BLS	3	$\hat{b}_0 = 0.0087$ $\hat{b}_1 = 0.2393$ $\hat{b}_2 = 0.5052$	$s(\hat{b}_0) = 0.0006$ $s(\hat{b}_1) = 0.0059$ $s(\hat{b}_2) = 0.0083$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -33.1$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 43.1$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -469.7$
BELS	3	$\hat{b}_0 = 0.0087$ $\hat{b}_1 = 0.2393$ $\hat{b}_2 = 0.5054$	$s(\hat{b}_0) = 0.0004$ $s(\hat{b}_1) = 0.0040$ $s(\hat{b}_2) = 0.0056$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -15.3$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 19.7$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -216.4$

Técnica de regressão	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
----------------------	-----------------------	-------------------------	-------------------------

OLS	[0.0078 0.0124] [0.2179 0.2395] [0.5075 0.5286] $\chi^2_{red} = 7.44 \times 10^{-6}$	[0.0055 0.0147] [0.2070 0.2504] [0.4969 0.5391]	[0.0032 0.0170] [0.1962 0.2612] [0.4864 0.5497]
WLS	[0.0085 0.0094] [0.2323 0.2407] [0.5034 0.5144] $\chi^2_{red} = 1.6855$	[0.0080 0.0099] [0.2280 0.2449] [0.4979 0.5199]	[0.0075 0.0103] [0.2238 0.2492] [0.4925 0.5253]
AJUSTE	[0.0104 0.0131] [0.2071 0.2246] [0.5210 0.5437]	[0.0091 0.0145] [0.1984 0.2333] [0.5097 0.5550]	[0.0077 0.0159] [0.1896 0.2421] [0.4984 0.5663]
BLS	[0.0081 0.0093] [0.2335 0.2452] [0.4968 0.5135] $\chi^2_{red} = 0.8624$	[0.0075 0.0099] [0.2276 0.2511] [0.4885 0.5218]	[0.0069 0.0105] [0.2217 0.2570] [0.4801 0.5302]
BELS	[0.0083 0.0091] [0.2352 0.2433] [0.4998 0.5110] $\chi^2_{red} = 0.8024$	[0.0079 0.0095] [0.2312 0.2473] [0.4942 0.5166]	[0.0075 0.0099] [0.2272 0.2513] [0.4887 0.5221]

**Tabela a.14:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com cinco replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^7$
OLS	5	$\hat{b}_0 = 0.0071$ $\hat{b}_1 = 0.2557$ $\hat{b}_2 = 0.4819$	$s(\hat{b}_0) = 0.0019$ $s(\hat{b}_1) = 0.0089$ $s(\hat{b}_2) = 0.0086$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -147.2$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 126.3$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -742.9$
WLS	5	$\hat{b}_0 = 0.0078$ $\hat{b}_1 = 0.2500$ $\hat{b}_2 = 0.4900$	$s(\hat{b}_0) = 0.0004$ $s(\hat{b}_1) = 0.0033$ $s(\hat{b}_2) = 0.0042$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -10.8$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 13.1$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -135.1$
AJUSTE	5	$\hat{b}_0 = 0.0038$ $\hat{b}_1 = 0.2809$ $\hat{b}_2 = 0.4539$	$s(\hat{b}_0) = 0.0013$ $s(\hat{b}_1) = 0.0081$ $s(\hat{b}_2) = 0.0090$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -93.9$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 94.7$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -703.0$
BLS	5	$\hat{b}_0 = 0.0078$ $\hat{b}_1 = 0.2510$	$s(\hat{b}_0) = 0.0005$ $s(\hat{b}_1) = 0.0045$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -19.6$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 25.4$

		$\hat{b}_2 = 0.4878$	$s(\hat{b}_2) = 0.0064$	$\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -277.7$
BELS	5	$\hat{b}_0 = 0.0078$ $\hat{b}_1 = 0.2507$ $\hat{b}_2 = 0.4884$	$s(\hat{b}_0) = 0.0003$ $s(\hat{b}_1) = 0.0031$ $s(\hat{b}_2) = 0.0043$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -9.1$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 11.7$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -128.2$

Técnica de regressão	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
OLS	[0.0053 0.0090] [0.2469 0.2646] [0.4733 0.4906] $\chi^2_{red} = 8.34 \times 10^{-6}$	[0.0034 0.0109] [0.2380 0.2735] [0.4647 0.4992]	[0.0015 0.0128] [0.2292 0.2823] [0.4561 0.5078]
WLS	[0.0075 0.0082] [0.2468 0.2533] [0.4857 0.4942] $\chi^2_{red} = 1.6971$	[0.0071 0.0086] [0.2435 0.2565] [0.4815 0.4984]	[0.0068 0.0089] [0.2402 0.2598] [0.4773 0.5026]
AJUSTE	[0.0025 0.0051] [0.2728 0.2890] [0.4449 0.4629]	[0.0013 0.0064] [0.2647 0.2971] [0.4359 0.4719]	[-0.0000 0.0076] [0.2566 0.3051] [0.4269 0.4809]
BLS	[0.0073 0.0082] [0.2465 0.2555] [0.4814 0.4942] $\chi^2_{red} = 0.6057$	[0.0068 0.0087] [0.2419 0.2600] [0.4750 0.5006]	[0.0064 0.0092] [0.2374 0.2646] [0.4686 0.5070]
BELS	[0.0075 0.0081] [0.2476 0.2538] [0.4841 0.4927] $\chi^2_{red} = 0.6885$	[0.0072 0.0084] [0.2445 0.2569] [0.4799 0.4970]	[0.0069 0.0087] [0.2414 0.2600] [0.4756 0.5013]

**Tabela a.15:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com sete replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^7$
OLS	7	$\hat{b}_0 = 0.0086$ $\hat{b}_1 = 0.2420$ $\hat{b}_2 = 0.4992$	$s(\hat{b}_0) = 0.0015$ $s(\hat{b}_1) = 0.0073$ $s(\hat{b}_2) = 0.0071$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -100.2$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 86.1$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -506.7$
WLS	7	$\hat{b}_0 = 0.0088$ $\hat{b}_1 = 0.2404$	$s(\hat{b}_0) = 0.0003$ $s(\hat{b}_1) = 0.0028$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -7.7$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 9.4$

		$\hat{b}_2 = 0.5015$	$s(\hat{b}_2) = 0.0036$	$\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -96.7$
AJUSTE	7	$\hat{b}_0 = 0.0121$ $\hat{b}_1 = 0.2157$ $\hat{b}_2 = 0.5284$	$s(\hat{b}_0) = 0.0009$ $s(\hat{b}_1) = 0.0050$ $s(\hat{b}_2) = 0.0052$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -38.8$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 33.9$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -245.7$
BLS	7	$\hat{b}_0 = 0.0087$ $\hat{b}_1 = 0.2412$ $\hat{b}_2 = 0.5001$	$s(\hat{b}_0) = 0.0004$ $s(\hat{b}_1) = 0.0038$ $s(\hat{b}_2) = 0.0054$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -14.0$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 18.2$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -199.4$
BELS	7	$\hat{b}_0 = 0.0087$ $\hat{b}_1 = 0.2410$ $\hat{b}_2 = 0.5004$	$s(\hat{b}_0) = 0.0003$ $s(\hat{b}_1) = 0.0026$ $s(\hat{b}_2) = 0.0036$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -6.5$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 8.4$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -91.9$

Técnica de regressão	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
OLS	[0.0071 0.0102] [0.2346 0.2493] [0.4920 0.5063] $\chi_{red}^2 = 7.94 \times 10^{-6}$	[0.0055 0.0117] [0.2273 0.2566] [0.4849 0.5134]	[0.0040 0.0133] [0.2200 0.2639] [0.4778 0.5205]
WLS	[0.0085 0.0091] [0.2377 0.2432] [0.4979 0.5051] $\chi_{red}^2 = 2.4801$	[0.0082 0.0094] [0.2349 0.2459] [0.4943 0.5087]	[0.0079 0.0097] [0.2322 0.2487] [0.4908 0.5122]
AJUSTE	[0.0112 0.0130] [0.2106 0.2207] [0.5232 0.5336]	[0.0104 0.0138] [0.2056 0.2258] [0.5180 0.5388]	[0.0095 0.0147] [0.2005 0.2308] [0.5128 0.5441]
BLS	[0.0083 0.0091] [0.2373 0.2450] [0.4947 0.5056] $\chi_{red}^2 = 0.6754$	[0.0079 0.0095] [0.2335 0.2488] [0.4893 0.5110]	[0.0076 0.0099] [0.2297 0.2526] [0.4838 0.5164]
BELS	[0.0085 0.0090] [0.2384 0.2437] [0.4968 0.5041] $\chi_{red}^2 = 0.3924$	[0.0082 0.0093] [0.2358 0.2463] [0.4932 0.5077]	[0.0080 0.0095] [0.2332 0.2489] [0.4895 0.5113]

**Tabela a.16:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com dez replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^7$
OLS	10	$\hat{b}_0 = 0.0081$ $\hat{b}_1 = 0.2445$ $\hat{b}_2 = 0.4967$	$s(\hat{b}_0) = 0.0014$ $s(\hat{b}_1) = 0.0066$ $s(\hat{b}_2) = 0.0064$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -81.5$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 70.0$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -411.5$
WLS	10	$\hat{b}_0 = 0.0090$ $\hat{b}_1 = 0.2365$ $\hat{b}_2 = 0.5082$	$s(\hat{b}_0) = 0.0003$ $s(\hat{b}_1) = 0.0023$ $s(\hat{b}_2) = 0.0030$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -5.39$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 6.59$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -67.79$
AJUSTE	10	$\hat{b}_0 = 0.0121$ $\hat{b}_1 = 0.2141$ $\hat{b}_2 = 0.5306$	$s(\hat{b}_0) = 0.0010$ $s(\hat{b}_1) = 0.0065$ $s(\hat{b}_2) = 0.0062$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -61.3$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 54.8$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -389.8$
BLS	10	$\hat{b}_0 = 0.0088$ $\hat{b}_1 = 0.2386$ $\hat{b}_2 = 0.5040$	$s(\hat{b}_0) = 0.0003$ $s(\hat{b}_1) = 0.0032$ $s(\hat{b}_2) = 0.0046$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -9.8$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 12.8$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -139.9$
BELS	10	$\hat{b}_0 = 0.0089$ $\hat{b}_1 = 0.2381$ $\hat{b}_2 = 0.5052$	$s(\hat{b}_0) = 0.0002$ $s(\hat{b}_1) = 0.0022$ $s(\hat{b}_2) = 0.0030$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -4.54$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 5.87$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -64.50$

Técnica de regressão	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
OLS	[0.0067 0.0095] [0.2379 0.2511] [0.4903 0.5032] $\chi_{red}^2 = 9.24 \times 10^{-6}$	[0.0053 0.0109] [0.2313 0.2577] [0.4839 0.5096]	[0.0039 0.0122] [0.2247 0.2643] [0.4775 0.5160]
WLS	[0.0088 0.0093] [0.2342 0.2388] [0.5052 0.5112] $\chi_{red}^2 = 2.7106$	[0.0085 0.0095] [0.2319 0.2411] [0.5022 0.5142]	[0.0082 0.0098] [0.2296 0.2435] [0.4992 0.5172]
AJUSTE	[0.0111 0.0131] [0.2076 0.2206]	[0.0101 0.0141] [0.2011 0.2270]	[0.0091 0.0151] [0.1947 0.2335]

	[0.5244 0.5368]	[0.5182 0.5430]	[0.5120 0.5492]
BLS	[0.0085 0.0092] [0.2354 0.2418] [0.4995 0.5086] $\chi_{red}^2 = 0.8764$	[0.0082 0.0095] [0.2322 0.2450] [0.4949 0.5131]	[0.0079 0.0098] [0.2290 0.2482] [0.4904 0.5177]
BELS	[0.0087 0.0091] [0.2359 0.2403] [0.5022 0.5082] $\chi_{red}^2 = 0.7996$	[0.0084 0.0093] [0.2337 0.2425] [0.4991 0.5113]	[0.0082 0.0095] [0.2316 0.2447] [0.4961 0.5143]

**Tabela a.17:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com cinquenta replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^7$
OLS	50	$\hat{b}_0 = 0.0084$ $\hat{b}_1 = 0.2444$ $\hat{b}_2 = 0.4957$	$s(\hat{b}_0) = 0.0007$ $s(\hat{b}_1) = 0.0032$ $s(\hat{b}_2) = 0.0031$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -18.8$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 16.1$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -94.8$
WLS	50	$\hat{b}_0 = 0.0085$ $\hat{b}_1 = 0.2440$ $\hat{b}_2 = 0.4962$	$s(\hat{b}_0) = 0.0001$ $s(\hat{b}_1) = 0.0010$ $s(\hat{b}_2) = 0.0013$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -1.08$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 1.31$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -13.51$
AJUSTE	50	$\hat{b}_0 = 0.0132$ $\hat{b}_1 = 0.2082$ $\hat{b}_2 = 0.5360$	$s(\hat{b}_0) = 0.0006$ $s(\hat{b}_1) = 0.0037$ $s(\hat{b}_2) = 0.0037$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -19.6$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 18.6$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -134.1$
BLS	50	$\hat{b}_0 = 0.0085$ $\hat{b}_1 = 0.2437$ $\hat{b}_2 = 0.4965$	$s(\hat{b}_0) = 0.0001$ $s(\hat{b}_1) = 0.0014$ $s(\hat{b}_2) = 0.0020$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -1.96$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 2.55$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -27.86$
BELS	50	$\hat{b}_0 = 0.0085$ $\hat{b}_1 = 0.2437$ $\hat{b}_2 = 0.4965$	$s(\hat{b}_0) = 0.0001$ $s(\hat{b}_1) = 0.0010$ $s(\hat{b}_2) = 0.0014$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.91$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 1.17$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -12.84$

Técnica de	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
------------	-----------------------	-------------------------	-------------------------



regressã o			
OLS	[0.0077 0.0090] [0.2413 0.2476] [0.4926 0.4988] $\chi_{red}^2 = 1.06 \times 10^{-5}$	[0.0070 0.0097] [0.2381 0.2508] [0.4896 0.5019]	[0.0064 0.0104] [0.2350 0.2539] [0.4865 0.5050]
WLS	[0.0083 0.0086] [0.2429 0.2450] [0.4949 0.4975] $\chi_{red}^2 = 3.0187$	[0.0082 0.0087] [0.2419 0.2460] [0.4935 0.4989]	[0.0081 0.0088] [0.2409 0.2471] [0.4922 0.5002]
AJUSTE	[0.0126 0.0138] [0.2045 0.2119] [0.5323 0.5398]	[0.0120 0.0143] [0.2008 0.2156] [0.5286 0.5435]	[0.0115 0.0149] [0.1971 0.2193] [0.5248 0.5472]
BLS	[0.0083 0.0086] [0.2422 0.2451] [0.4945 0.4986] $\chi_{red}^2 = 0.8558$	[0.0082 0.0088] [0.2408 0.2465] [0.4925 0.5006]	[0.0080 0.0089] [0.2394 0.2480] [0.4905 0.5026]
BELS	[0.0084 0.0086] [0.2427 0.2447] [0.4952 0.4979] $\chi_{red}^2 = 0.7256$	[0.0083 0.0087] [0.2417 0.2457] [0.4938 0.4992]	[0.0082 0.0088] [0.2408 0.2466] [0.4924 0.5006]

**Tabela a.18** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da parábola  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2$  simulada com cem replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros $\times 10^3$	Covariância entre parâmetros $\times 10^7$
OLS	100	$\hat{b}_0 = 0.0085$ $\hat{b}_1 = 0.2427$ $\hat{b}_2 = 0.4983$	$s(\hat{b}_0) = 0.5$ $s(\hat{b}_1) = 2.3$ $s(\hat{b}_2) = 2.2$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -9.54$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 8.19$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -48.18$
WLS	100	$\hat{b}_0 = 0.0086$ $\hat{b}_1 = 0.2419$ $\hat{b}_2 = 0.4993$	$s(\hat{b}_0) = 0.0807$ $s(\hat{b}_1) = 0.7289$ $s(\hat{b}_2) = 0.9450$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.539$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.657$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -6.76$
AJUSTE	100	$\hat{b}_0 = 0.0130$ $\hat{b}_1 = 0.2089$ $\hat{b}_2 = 0.5359$	$s(\hat{b}_0) = 0.0004$ $s(\hat{b}_1) = 0.0029$ $s(\hat{b}_2) = 0.0029$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -11.85$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 11.27$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -80.98$
BLS	100	$\hat{b}_0 = 0.0086$ $\hat{b}_1 = 0.2418$	$s(\hat{b}_0) = 0.0001$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.98$

		$\hat{b}_2 = 0.4993$	$s(\hat{b}_1) = 0.0010$ $s(\hat{b}_2) = 0.0014$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 1.28$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -13.95$
BELS	100	$\hat{b}_0 = 0.0086$ $\hat{b}_1 = 0.2418$ $\hat{b}_2 = 0.4994$	$s(\hat{b}_0) = 0.0695$ $s(\hat{b}_1) = 0.6933$ $s(\hat{b}_2) = 0.9603$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.454$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.586$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -6.426$

Técnica de regressão	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
OLS	[0.0080 0.0090] [0.2404 0.2450] [0.4961 0.5005] $\chi_{red}^2 = 1.0781 \times 10^{-5}$	[0.0076 0.0095] [0.2382 0.2472] [0.4939 0.5027]	[0.0071 0.0099] [0.2359 0.2495] [0.4917 0.5049]
WLS	[0.0085 0.0087] [0.2412 0.2426] [0.4984 0.5003] $\chi_{red}^2 = 3.8979$	[0.0085 0.0088] [0.2405 0.2434] [0.4974 0.5012]	[0.0084 0.0089] [0.2397 0.2441] [0.4965 0.5021]
AJUSTE	[0.0126 0.0134] [0.2060 0.2118] [0.5330 0.5388]	[0.0121 0.0139] [0.2031 0.2147] [0.5302 0.5416]	[0.0117 0.0143] [0.2003 0.2175] [0.5273 0.5445]
BLS	[0.0085 0.0087] [0.2408 0.2428] [0.4979 0.5007] $\chi_{red}^2 = 0.9940$	[0.0084 0.0088] [0.2398 0.2438] [0.4964 0.5022]	[0.0083 0.0090] [0.2388 0.2448] [0.4950 0.5036]
BELS	[0.0086 0.0087] [0.2410 0.2425] [0.4984 0.5003] $\chi_{red}^2 = 0.8901$	[0.0085 0.0088] [0.2404 0.2432] [0.4974 0.5013]	[0.0084 0.0088] [0.2397 0.2439] [0.4965 0.5022]

**Conclusões sobre a comparação simultânea das várias técnicas de regressão utilizadas para se obter os parâmetros ajustados e suas incertezas.**

**Os parâmetros verdadeiros são iguais a  $b_0 = 0.0087$ ,  $b_1 = 0.2410$  e  $b_2 = 0.5000$ .**

Ao observar a Tabela a.18, podemos dizer que, para uma probabilidade maior do que 99%, a técnica de regressão AJUSTE não pode ser utilizada para o ajuste de parábola, nas condições de heteroscedasticidade em ambas as variáveis. Este é um contra exemplo. As demais técnicas, a princípio, poderiam ser utilizadas para o ajuste de uma parábola, nas condições de heteroscedasticidade.

No entanto, as técnicas de melhor desempenho são BLS e BELS. Dentre as duas, a que fornece parâmetros com menor incerteza associada é a técnica de regressão BELS. Deste modo, concluímos que, para o ajuste de parábola, BELS é a técnica de regressão mais recomendada, se suas hipóteses de utilização são satisfeitas.

---

Terceira simulação: Ajuste de polinômio de grau três (curva cúbica).

A seguir, é colocado e discutido um exemplo para o ajuste de polinômio de grau três (curva cúbica) aos dados experimentais obtidos em [24].

Os dados utilizados para a geração dos números aleatórios (simulação) estão colocados na tabela abaixo. O coeficiente que dá a curvatura da curva cúbica (coeficientes de  $x^2$  e  $x^3$ ) foram escolhidos de modo a acentuar a curvatura da função cúbica ajustada.

**Tabela A2:** Dados utilizados na simulação, para ajuste da curva cúbica  $\bar{y} = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3$ .

$x(mgL^{-1})$	$s(x) \times 10^3$	$\bar{y}(abs)$	$s(y) \times 10^3$
0,1	0,467834	0,02867	0,333333
0,3	1,269057	0,08267	0,881917
0,5	2,070281	0,13300	1,154700
0,7	2,871505	0,18133	0,881917
0,9	3,672729	0,22033	4,841955

Dados extraídos da referência [24].

Boa qualidade de ajuste aos dados gerados no processo de simulação implica em um bom estimador de parâmetros. Novamente, temos a situação de heteroscedasticidade em ambas as variáveis preditora e resposta instrumental, a fim de testar o comportamento das técnicas de regressão, nomeadamente BLS, AJUSTE e BELS, comparando-as entre si.

**Tabela a.19:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da curva cúbica

$$y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3 \text{ simulada com uma replicata.}$$

Técnica de regressão	Replicata	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^3$
OLS	1	$\hat{b}_0 = -0.0016$ $\hat{b}_1 = 0.3633$ $\hat{b}_2 = 0.1926$ $\hat{b}_3 = 1.2130$	$s(\hat{b}_0) = 0.0159$ $s(\hat{b}_1) = 0.1428$ $s(\hat{b}_2) = 0.3330$ $s(\hat{b}_3) = 0.2200$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -2.1028$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 4.5050$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -2.7762$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -46.605$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 29.738$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -72.591$
WLS	1	$\hat{b}_0 = 0.0039$ $\hat{b}_1 = 0.3000$ $\hat{b}_2 = 0.3703$ $\hat{b}_3 = 1.0684$	$s(\hat{b}_0) = 0.0018$ $s(\hat{b}_1) = 0.0225$ $s(\hat{b}_2) = 0.0643$ $s(\hat{b}_3) = 0.0516$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0391$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.1072$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0815$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -1.4211$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 1.0968$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -3.2797$
AJUSTE	1	$\hat{b}_0 = -0.0018$ $\hat{b}_1 = 0.3651$ $\hat{b}_2 = 0.1876$ $\hat{b}_3 = 1.2165$	$s(\hat{b}_0) = 0.0052$ $s(\hat{b}_1) = 0.0614$ $s(\hat{b}_2) = 0.1473$ $s(\hat{b}_3) = 0.0967$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.3106$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.7131$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.4449$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -8.8865$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 5.6372$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -14.131$
BLS	1	$\hat{b}_0 = 0.0081$ $\hat{b}_1 = 0.2445$ $\hat{b}_2 = 0.5206$ $\hat{b}_3 = 0.9721$	$s(\hat{b}_0) = 0.0038$ $s(\hat{b}_1) = 0.0516$ $s(\hat{b}_2) = 0.1620$ $s(\hat{b}_3) = 0.1339$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.1936$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.5918$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.4695$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -8.2581$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 6.6113$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -21.4295$
BELS	1	$\hat{b}_0 = 0.0066$	$s(\hat{b}_0) = 0.0023$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0693$

		$\hat{b}_1 = 0.2650$ $\hat{b}_2 = 0.4624$ $\hat{b}_3 = 1.0080$	$s(\hat{b}_1) = 0.0307$ $s(\hat{b}_2) = 0.0940$ $s(\hat{b}_3) = 0.0777$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.2059$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.1630$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -2.8442$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 2.2742$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -7.2263$
--	--	--	---	--

Técnica de regressão	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
OLS	[-0.0175 0.0143] [0.2205 0.5061] [-0.1404 0.5256] [0.9930 1.4330] $\chi^2_{red} = 4.4337 \times 10^{-5}$	[-0.0335 0.0303] [0.0777 0.6488] [-0.4734 0.8585] [0.7730 1.6530]	[-0.0494 0.0462] [-0.0651 0.7916] [-0.8063 1.1915] [0.5530 1.8730]
WLS	[0.0021 0.0056] [0.2775 0.3225] [0.3060 0.4346] [1.0168 1.1199] $\chi^2_{red} = 31.9443$	[0.0003 0.0074] [0.2550 0.3450] [0.2416 0.4989] [0.9653 1.1715]	[-0.0015 0.0092] [0.2325 0.3675] [0.1773 0.5632] [0.9137 1.2230]
AJUSTE	[-0.0069 0.0034] [0.3037 0.4265] [0.0402 0.3349] [1.1198 1.3133]	[-0.0121 0.0086] [0.2422 0.4880] [-0.1071 0.4823] [1.0231 1.4100]	[-0.0173 0.0137] [0.1808 0.5494] [-0.2545 0.6296] [0.9263 1.5067]
BLS	[0.0043 0.0119] [0.1929 0.2961] [0.3586 0.6826] [0.8382 1.1060] $\chi^2_{red} = 2.2387$	[0.0005 0.0157] [0.1412 0.3478] [0.1967 0.8445] [0.7043 1.2399]	[-0.0032 0.0194] [0.0896 0.3994] [0.0347 1.0065] [0.5704 1.3737]
BELS	[0.0043 0.0089] [0.2343 0.2957] [0.3684 0.5564] [0.9304 1.0857] $\chi^2_{red} = 0.7316$	[0.0020 0.0111] [0.2036 0.3264] [0.2744 0.6505] [0.8527 1.1634]	[-0.0003 0.0134] [0.1729 0.3572] [0.1804 0.7445] [0.7750 1.2411]

**Tabela a.20:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da curva cúbica  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3$  simulada com três replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^3$
OLS	3	$\hat{b}_0 = 0.0103$ $\hat{b}_1 = 0.2209$ $\hat{b}_2 = 0.5623$ $\hat{b}_3 = 0.9393$	$s(\hat{b}_0) = 0.0153$ $s(\hat{b}_1) = 0.1373$ $s(\hat{b}_2) = 0.3199$ $s(\hat{b}_3) = 0.2108$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -1.9376$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 4.1417$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -2.5445$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -43.0548$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 27.4009$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -66.8225$
WLS	3	$\hat{b}_0 = 0.0102$ $\hat{b}_1 = 0.2213$ $\hat{b}_2 = 0.5656$ $\hat{b}_3 = 0.9309$	$s(\hat{b}_0) = 0.0010$ $s(\hat{b}_1) = 0.0128$ $s(\hat{b}_2) = 0.0365$ $s(\hat{b}_3) = 0.0292$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0125$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0343$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0260$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.4576$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.3524$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -1.0536$
AJUSTE	3	$\hat{b}_0 = 0.0087$ $\hat{b}_1 = 0.2399$ $\hat{b}_2 = 0.5103$ $\hat{b}_3 = 0.9770$	$s(\hat{b}_0) = 0.0047$ $s(\hat{b}_1) = 0.0598$ $s(\hat{b}_2) = 0.1760$ $s(\hat{b}_3) = 0.1410$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.2781$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.8058$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.6297$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -10.4469$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 8.2187$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -24.6693$
BLS	3	$\hat{b}_0 = 0.0110$ $\hat{b}_1 = 0.2117$ $\hat{b}_2 = 0.5900$ $\hat{b}_3 = 0.9173$	$s(\hat{b}_0) = 0.0021$ $s(\hat{b}_1) = 0.0294$ $s(\hat{b}_2) = 0.0921$ $s(\hat{b}_3) = 0.0760$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0623$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.1903$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.1506$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -2.6738$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 2.1357$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -6.9204$

BELS	3	$\hat{b}_0 = 0.0107$ $\hat{b}_1 = 0.2154$ $\hat{b}_2 = 0.5798$ $\hat{b}_3 = 0.9230$	$s(\hat{b}_0) = 0.0013$ $s(\hat{b}_1) = 0.0175$ $s(\hat{b}_2) = 0.0534$ $s(\hat{b}_3) = 0.0441$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0222$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0661$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0522$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.9193$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.7335$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -2.3307$
------	---	--	--	--

Técnica de regressão	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
OLS	[-0.0050 0.0256] [0.0835 0.3582] [0.2425 0.8822] [0.7285 1.1501] $\chi^2_{red} = 1.2614 \times 10^{-4}$	[-0.0203 0.0409] [-0.0538 0.4955] [-0.0774 1.2021] [0.5177 1.3609]	[-0.0356 0.0562] [-0.1911 0.6328] [-0.3973 1.5220] [0.3069 1.5717]
WLS	[0.0092 0.0112] [0.2085 0.2340] [0.5292 0.6021] [0.9017 0.9601] $\chi^2_{red} = 22.7386$	[0.0082 0.0122] [0.1957 0.2468] [0.4927 0.6386] [0.8725 0.9893]	[0.0072 0.0132] [0.1829 0.2596] [0.4562 0.6751] [0.8433 1.0185]
AJUSTE	[0.0040 0.0134] [0.1801 0.2997] [0.3342 0.6863] [0.8359 1.1180]	[-0.0006 0.0181] [0.1203 0.3594] [0.1582 0.8623] [0.6949 1.2590]	[-0.0053 0.0227] [0.0606 0.4192] [-0.0179 1.0384] [0.5539 1.4000]
BLS	[0.0088 0.0131] [0.1823 0.2411] [0.4979 0.6822] [0.8413 0.9933] $\chi^2_{red} = 1.6181$	[0.0067 0.0152] [0.1530 0.2705] [0.4057 0.7743] [0.7653 1.0693]	[0.0046 0.0174] [0.1236 0.2999] [0.3136 0.8665] [0.6893 1.1453]
BELS	[0.0094 0.0120] [0.1980 0.2329] [0.5264 0.6332] [0.8789 0.9671] $\chi^2_{red} = 1.0607$	[0.0081 0.0133] [0.1805 0.2504] [0.4729 0.6867] [0.8348 1.0112]	[0.0068 0.0145] [0.1630 0.2678] [0.4195 0.7401] [0.7907 1.0553]



**Tabela a.21:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da curva cúbica  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3$  simulada com cinco replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^3$
OLS	5	$\hat{b}_0 = 0.0087$ $\hat{b}_1 = 0.2377$ $\hat{b}_2 = 0.5169$ $\hat{b}_3 = 0.9794$	$s(\hat{b}_0) = 0.0080$ $s(\hat{b}_1) = 0.0715$ $s(\hat{b}_2) = 0.1670$ $s(\hat{b}_3) = 0.1103$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.5252$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 1.1252$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.6931$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -11.7088$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 7.4698$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -18.2504$
WLS	5	$\hat{b}_0 = 0.0089$ $\hat{b}_1 = 0.2351$ $\hat{b}_2 = 0.5268$ $\hat{b}_3 = 0.9681$	$s(\hat{b}_0) = 0.0008$ $s(\hat{b}_1) = 0.0100$ $s(\hat{b}_2) = 0.0285$ $s(\hat{b}_3) = 0.0229$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0076$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0209$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0159$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.2793$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.2155$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -0.6452$
AJUSTE	5	$\hat{b}_0 = 0.0079$ $\hat{b}_1 = 0.2475$ $\hat{b}_2 = 0.4900$ $\hat{b}_3 = 0.9989$	$s(\hat{b}_0) = 0.0028$ $s(\hat{b}_1) = 0.0359$ $s(\hat{b}_2) = 0.1041$ $s(\hat{b}_3) = 0.0821$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.1003$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.2862$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.2195$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -3.7078$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 2.8610$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -8.4816$
BLS	5	$\hat{b}_0 = 0.0093$ $\hat{b}_1 = 0.2297$ $\hat{b}_2 = 0.5400$ $\hat{b}_3 = 0.9618$	$s(\hat{b}_0) = 0.0017$ $s(\hat{b}_1) = 0.0230$ $s(\hat{b}_2) = 0.0721$ $s(\hat{b}_3) = 0.0596$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0380$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.1163$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0923$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -1.6340$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 1.3086$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -4.2458$
BELS	5	$\hat{b}_0 = 0.0092$ $\hat{b}_1 = 0.2320$	$s(\hat{b}_0) = 0.0010$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0136$

		$\hat{b}_2 = 0.5337$ $\hat{b}_3 = 0.9651$	$s(\hat{b}_1) = 0.0136$ $s(\hat{b}_2) = 0.0418$ $s(\hat{b}_3) = 0.0346$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0404$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0320$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.5623$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.4497$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -1.4305$
--	--	--	---	--

Técnica de regressão	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
OLS	[0.0007 0.0167] [0.1662 0.3093] [0.3499 0.6839] [0.8691 1.0897] $\chi^2_{red} = 5.6397 \times 10^{-5}$	[-0.0072 0.0246] [0.0947 0.3808] [0.1829 0.8508] [0.7588 1.2000]	[-0.0152 0.0326] [0.0231 0.4523] [0.0160 1.0178] [0.6486 1.3103]
WLS	[0.0081 0.0097] [0.2252 0.2451] [0.4983 0.5554] [0.9453 0.9910] $\chi^2_{red} = 12.2870$	[0.0073 0.0105] [0.2152 0.2551] [0.4698 0.5839] [0.9224 1.0139]	[0.0066 0.0113] [0.2052 0.2650] [0.4413 0.6124] [0.8995 1.0368]
AJUSTE	[0.0051 0.0107] [0.2116 0.2834] [0.3859 0.5941] [0.9168 1.0810]	[0.0023 0.0135] [0.1757 0.3193] [0.2818 0.6982] [0.8348 1.1631]	[-0.0005 0.0163] [0.1398 0.3552] [0.1776 0.8023] [0.7527 1.2451]
BLS	[0.0077 0.0110] [0.2067 0.2526] [0.4679 0.6121] [0.9022 1.0214] $\chi^2_{red} = 1.0872$	[0.0060 0.0127] [0.1838 0.2756] [0.3959 0.6842] [0.8426 1.0810]	[0.0043 0.0143] [0.1608 0.2985] [0.3238 0.7563] [0.7830 1.1406]
BELS	[0.0082 0.0102] [0.2184 0.2457] [0.4918 0.5755] [0.9306 0.9997] $\chi^2_{red} = 1.2825$	[0.0071 0.0112] [0.2047 0.2593] [0.4500 0.6173] [0.8960 1.0343]	[0.0061 0.0122] [0.1911 0.2730] [0.4082 0.6591] [0.8614 1.0689]

**Tabela a.22:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da curva cúbica  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3$  simulada com sete replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^3$
OLS	7	$\hat{b}_0 = 0.0148$ $\hat{b}_1 = 0.1633$ $\hat{b}_2 = 0.7082$ $\hat{b}_3 = 0.8526$	$s(\hat{b}_0) = 0.0044$ $s(\hat{b}_1) = 0.0397$ $s(\hat{b}_2) = 0.0928$ $s(\hat{b}_3) = 0.0613$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.1620$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.3472$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.2139$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -3.6158$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 2.3067$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -5.6328$
WLS	7	$\hat{b}_0 = 0.0121$ $\hat{b}_1 = 0.1952$ $\hat{b}_2 = 0.6198$ $\hat{b}_3 = 0.9238$	$s(\hat{b}_0) = 0.0007$ $s(\hat{b}_1) = 0.0084$ $s(\hat{b}_2) = 0.0240$ $s(\hat{b}_3) = 0.0193$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0054$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0149$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0113$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.1984$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.1531$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -0.4580$
AJUSTE	7	$\hat{b}_0 = 0.0145$ $\hat{b}_1 = 0.1678$ $\hat{b}_2 = 0.6960$ $\hat{b}_3 = 0.8614$	$s(\hat{b}_0) = 0.0021$ $s(\hat{b}_1) = 0.0270$ $s(\hat{b}_2) = 0.0742$ $s(\hat{b}_3) = 0.0544$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0574$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.1542$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.1097$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -1.9838$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 1.4202$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -4.0000$
BLS	7	$\hat{b}_0 = 0.0097$ $\hat{b}_1 = 0.2264$ $\hat{b}_2 = 0.5340$ $\hat{b}_3 = 0.9803$	$s(\hat{b}_0) = 0.0014$ $s(\hat{b}_1) = 0.0194$ $s(\hat{b}_2) = 0.0611$ $s(\hat{b}_3) = 0.0506$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0273$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0835$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0664$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -1.1735$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.9408$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -3.0537$
BELS	7	$\hat{b}_0 = 0.0106$	$s(\hat{b}_0) = 0.0008$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0097$

		$\hat{b}_1 = 0.2146$ $\hat{b}_2 = 0.5678$ $\hat{b}_3 = 0.9587$	$s(\hat{b}_1) = 0.0115$ $s(\hat{b}_2) = 0.0354$ $s(\hat{b}_3) = 0.0293$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0289$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0229$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.4025$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.3221$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -1.0247$
--	--	--	---	--

Técnica de regressão	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
OLS	[0.0104 0.0193] [0.1235 0.2030] [0.6154 0.8010] [0.7913 0.9139] $\chi^2_{red} = 2.4213 \times 10^{-5}$	[0.0060 0.0237] [0.0838 0.2428] [0.5226 0.8937] [0.7301 0.9751]	[0.0016 0.0281] [0.0440 0.2825] [0.4298 0.9865] [0.6688 1.0364]
WLS	[0.0114 0.0127] [0.1868 0.2036] [0.5958 0.6438] [0.9045 0.9431] $\chi^2_{red} = 12.1845$	[0.0107 0.0134] [0.1784 0.2120] [0.5718 0.6679] [0.8852 0.9623]	[0.0101 0.0140] [0.1700 0.2204] [0.5477 0.6919] [0.8659 0.9816]
AJUSTE	[0.0123 0.0166] [0.1407 0.1948] [0.6218 0.7701] [0.8071 0.9158]	[0.0102 0.0187] [0.1137 0.2218] [0.5477 0.8443] [0.7527 0.9701]	[0.0081 0.0209] [0.0867 0.2489] [0.4735 0.9184] [0.6984 1.0245]
BLS	[0.0083 0.0111] [0.2069 0.2458] [0.4729 0.5951] [0.9297 1.0309] $\chi^2_{red} = 0.9636$	[0.0069 0.0125] [0.1875 0.2653] [0.4118 0.6562] [0.8792 1.0815]	[0.0055 0.0140] [0.1680 0.2847] [0.3507 0.7173] [0.8286 1.1321]
BELS	[0.0097 0.0114] [0.2031 0.2262] [0.5324 0.6031] [0.9294 0.9879] $\chi^2_{red} = 0.9773$	[0.0089 0.0123] [0.1915 0.2377] [0.4970 0.6385] [0.9001 1.0172]	[0.0080 0.0131] [0.1800 0.2493] [0.4616 0.6739] [0.8708 1.0465]

**Tabela a.23:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da curva cúbica  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3$  simulada com dez replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^3$
OLS	10	$\hat{b}_0 = 0.0095$ $\hat{b}_1 = 0.2327$ $\hat{b}_2 = 0.5232$ $\hat{b}_3 = 0.9850$	$s(\hat{b}_0) = 0.0048$ $s(\hat{b}_1) = 0.0428$ $s(\hat{b}_2) = 0.1000$ $s(\hat{b}_3) = 0.0661$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.1879$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.4032$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.2486$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -4.1990$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 2.6815$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -6.5561$
WLS	10	$\hat{b}_0 = 0.0091$ $\hat{b}_1 = 0.2368$ $\hat{b}_2 = 0.5146$ $\hat{b}_3 = 0.9893$	$s(\hat{b}_0) = 0.0006$ $s(\hat{b}_1) = 0.0070$ $s(\hat{b}_2) = 0.0202$ $s(\hat{b}_3) = 0.0162$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0038$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0105$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0080$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.1397$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.1079$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -0.3234$
AJUSTE	10	$\hat{b}_0 = 0.0088$ $\hat{b}_1 = 0.2403$ $\hat{b}_2 = 0.5022$ $\hat{b}_3 = 1.0002$	$s(\hat{b}_0) = 0.0023$ $s(\hat{b}_1) = 0.0290$ $s(\hat{b}_2) = 0.0831$ $s(\hat{b}_3) = 0.0623$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0662$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.1881$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.1390$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -2.4054$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 1.7832$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -5.1533$
BLS	10	$\hat{b}_0 = 0.0086$ $\hat{b}_1 = 0.2434$ $\hat{b}_2 = 0.4941$ $\hat{b}_3 = 1.0060$	$s(\hat{b}_0) = 0.0012$ $s(\hat{b}_1) = 0.0162$ $s(\hat{b}_2) = 0.0511$ $s(\hat{b}_3) = 0.0423$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0190$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0582$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0463$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.8187$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.6572$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -2.1371$

BELS	10	$\hat{b}_0 = 0.0087$ $\hat{b}_1 = 0.2414$ $\hat{b}_2 = 0.5002$ $\hat{b}_3 = 1.0012$	$s(\hat{b}_0) = 0.0007$ $s(\hat{b}_1) = 0.0097$ $s(\hat{b}_2) = 0.0296$ $s(\hat{b}_3) = 0.0245$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0068$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0202$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0160$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.2817$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.2257$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -0.7192$
------	----	--	--	--

Técnica de regressão	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
OLS	[0.0047 0.0142] [0.1898 0.2755] [0.4232 0.6232] [0.9188 1.0511] $\chi^2_{red} = 4.0205 \times 10^{-5}$	[-0.0000 0.0190] [0.1470 0.3183] [0.3231 0.7233] [0.8527 1.1173]	[-0.0048 0.0237] [0.1042 0.3611] [0.2231 0.8233] [0.7866 1.1834]
WLS	[0.0085 0.0096] [0.2298 0.2439] [0.4944 0.5348] [0.9731 1.0055] $\chi^2_{red} = 18.2050$	[0.0079 0.0102] [0.2227 0.2509] [0.4742 0.5549] [0.9569 1.0217]	[0.0074 0.0107] [0.2157 0.2580] [0.4540 0.5751] [0.9407 1.0379]
AJUSTE	[0.0065 0.0111] [0.2113 0.2694] [0.4191 0.5853] [0.9378 1.0625]	[0.0043 0.0134] [0.1822 0.2984] [0.3360 0.6684] [0.8755 1.1248]	[0.0020 0.0157] [0.1532 0.3275] [0.2530 0.7515] [0.8132 1.1871]
BLS	[0.0074 0.0098] [0.2271 0.2596] [0.4430 0.5451] [0.9637 1.0483] $\chi^2_{red} = 0.6974$	[0.0062 0.0109] [0.2109 0.2758] [0.3919 0.5962] [0.9213 1.0907]	[0.0050 0.0121] [0.1947 0.2920] [0.3408 0.6473] [0.8790 1.1330]
BELS	[0.0080 0.0094] [0.2318 0.2511] [0.4706 0.5298] [0.9767 1.0258] $\chi^2_{red} = 0.7883$	[0.0073 0.0101] [0.2221 0.2607] [0.4410 0.5594] [0.9521 1.0503]	[0.0066 0.0109] [0.2125 0.2704] [0.4113 0.5891] [0.9276 1.0748]

**Tabela a.24:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da curva cúbica  $y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3$  simulada com cinquenta replicatas.

Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^3$
OLS	50	$\hat{b}_0 = 0.0079$ $\hat{b}_1 = 0.2515$ $\hat{b}_2 = 0.4744$ $\hat{b}_3 = 1.0183$	$s(\hat{b}_0) = 0.0023$ $s(\hat{b}_1) = 0.0203$ $s(\hat{b}_2) = 0.0475$ $s(\hat{b}_3) = 0.0314$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0425$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0911$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0562$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.9480$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.6054$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -1.4800$
WLS	50	$\hat{b}_0 = 0.0080$ $\hat{b}_1 = 0.2493$ $\hat{b}_2 = 0.4831$ $\hat{b}_3 = 1.0085$	$s(\hat{b}_0) = 0.0002$ $s(\hat{b}_1) = 0.0032$ $s(\hat{b}_2) = 0.0090$ $s(\hat{b}_3) = 0.0073$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0008$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0021$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0016$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.0281$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.0217$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -0.0649$
AJUSTE	50	$\hat{b}_0 = 0.0071$ $\hat{b}_1 = 0.2607$ $\hat{b}_2 = 0.4491$ $\hat{b}_3 = 1.0367$	$s(\hat{b}_0) = 0.0009$ $s(\hat{b}_1) = 0.0115$ $s(\hat{b}_2) = 0.0333$ $s(\hat{b}_3) = 0.0261$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0103$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0295$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0225$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.3801$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.2916$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -0.8627$
BLS	50	$\hat{b}_0 = 0.0083$ $\hat{b}_1 = 0.2454$ $\hat{b}_2 = 0.4921$ $\hat{b}_3 = 1.0047$	$s(\hat{b}_0) = 0.0005$ $s(\hat{b}_1) = 0.0073$ $s(\hat{b}_2) = 0.0229$ $s(\hat{b}_3) = 0.0189$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0038$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0117$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0093$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.1639$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.1316$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -0.4277$

BELS	50	$\hat{b}_0 = 0.0082$ $\hat{b}_1 = 0.2471$ $\hat{b}_2 = 0.4876$ $\hat{b}_3 = 1.0069$	$s(\hat{b}_0) = 0.0003$ $s(\hat{b}_1) = 0.0043$ $s(\hat{b}_2) = 0.0133$ $s(\hat{b}_3) = 0.0110$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0014$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0041$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0032$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.0565$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.0452$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -0.1441$
------	----	--	--	--

Técnica de regressão	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
OLS	[0.0056 0.0101] [0.2312 0.2719] [0.4269 0.5219] [0.9869 1.0498] $\chi^2_{red} = 4.5341 \times 10^{-5}$	[0.0034 0.0124] [0.2108 0.2922] [0.3793 0.5694] [0.9555 1.0812]	[0.0011 0.0147] [0.1905 0.3126] [0.3318 0.6170] [0.9241 1.1126]
WLS	[0.0078 0.0083] [0.2461 0.2524] [0.4741 0.4921] [1.0013 1.0158] $\chi^2_{red} = 11.8923$	[0.0075 0.0085] [0.2430 0.2556] [0.4650 0.5012] [0.9940 1.0231]	[0.0073 0.0088] [0.2398 0.2588] [0.4560 0.5102] [0.9868 1.0303]
AJUSTE	[0.0062 0.0080] [0.2493 0.2722] [0.4157 0.4824] [1.0106 1.0627]	[0.0053 0.0089] [0.2378 0.2837] [0.3824 0.5157] [0.9845 1.0888]	[0.0044 0.0098] [0.2263 0.2952] [0.3491 0.5491] [0.9585 1.1149]
BLS	[0.0078 0.0089] [0.2382 0.2527] [0.4692 0.5149] [0.9857 1.0236] $\chi^2_{red} = 0.8286$	[0.0073 0.0094] [0.2309 0.2599] [0.4464 0.5378] [0.9668 1.0425]	[0.0068 0.0099] [0.2236 0.2672] [0.4235 0.5607] [0.9478 1.0615]
BELS	[0.0079 0.0085] [0.2428 0.2514] [0.4744 0.5009] [0.9959 1.0179] $\chi^2_{red} = 1.0181$	[0.0076 0.0089] [0.2385 0.2557] [0.4611 0.5142] [0.9849 1.0288]	[0.0073 0.0092] [0.2341 0.2601] [0.4479 0.5274] [0.9739 1.0398]

**Tabela a.25:** Comparação dos parâmetros ajustados com diferentes técnicas de regressão, no ajuste da curva cúbica

$$y = 0.0087 + 0.2410x + 0.5000x^2 + 1.0000x^3 \quad \text{simulada com cem replicatas.}$$



Técnica de regressão	Replicatas	Parâmetros obtidos	Incerteza dos parâmetros	Covariância entre parâmetros $\times 10^3$
OLS	100	$\hat{b}_0 = 0.0098$ $\hat{b}_1 = 0.2271$ $\hat{b}_2 = 0.5393$ $\hat{b}_3 = 0.9712$	$s(\hat{b}_0) = 0.0017$ $s(\hat{b}_1) = 0.0155$ $s(\hat{b}_2) = 0.0362$ $s(\hat{b}_3) = 0.0239$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0247$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0530$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0326$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.5511$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.3516$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -0.8588$
WLS	100	$\hat{b}_0 = 0.0093$ $\hat{b}_1 = 0.2333$ $\hat{b}_2 = 0.5257$ $\hat{b}_3 = 0.9789$	$s(\hat{b}_0) = 0.0002$ $s(\hat{b}_1) = 0.0022$ $s(\hat{b}_2) = 0.0064$ $s(\hat{b}_3) = 0.0051$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0004$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0010$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0008$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.0139$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.0108$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -0.0322$
AJUSTE	100	$\hat{b}_0 = 0.0089$ $\hat{b}_1 = 0.2380$ $\hat{b}_2 = 0.5096$ $\hat{b}_3 = 0.9927$	$s(\hat{b}_0) = 0.0008$ $s(\hat{b}_1) = 0.0101$ $s(\hat{b}_2) = 0.0288$ $s(\hat{b}_3) = 0.0219$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0080$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0226$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0168$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.2888$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.2157$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -0.6271$
BLS	100	$\hat{b}_0 = 0.0088$ $\hat{b}_1 = 0.2399$ $\hat{b}_2 = 0.5050$ $\hat{b}_3 = 0.9957$	$s(\hat{b}_0) = 0.0004$ $s(\hat{b}_1) = 0.0051$ $s(\hat{b}_2) = 0.0161$ $s(\hat{b}_3) = 0.0134$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0019$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0058$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_3) = -0.0046$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.0817$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.0655$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -0.2128$
BELS	100	$\hat{b}_0 = 0.0089$ $\hat{b}_1 = 0.2379$ $\hat{b}_2 = 0.5114$	$s(\hat{b}_0) = 0.0002$ $s(\hat{b}_1) = 0.0031$ $s(\hat{b}_2) = 0.0094$	$\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_1) = -0.0007$ $\text{cov}(\hat{b}_0, \hat{b}_2) = 0.0020$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.0016$

		$\hat{b}_3 = 0.9907$	$s(\hat{b}_3) = 0.0077$	$\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_2) = -0.0281$ $\text{cov}(\hat{b}_1, \hat{b}_3) = 0.0225$ $\text{cov}(\hat{b}_2, \hat{b}_3) = -0.0716$
--	--	----------------------	-------------------------	---

Técnica de regressão	I1 [SOL-DP SOL+DP]	I2 [SOL-2DP SOL+2DP]	I3 [SOL-3DP SOL+3DP]
OLS	[0.0081 0.0116] [0.2116 0.2427] [0.5031 0.5755] [0.9473 0.9951] $\chi^2_{red} = 5.2812 \times 10^{-5}$	[0.0064 0.0133] [0.1961 0.2582] [0.4669 0.6118] [0.9233 1.0190]	[0.0047 0.0150] [0.1806 0.2737] [0.4307 0.6480] [0.8994 1.0430]
WLS	[0.0091 0.0094] [0.2311 0.2355] [0.5193 0.5321] [0.9737 0.9840] $\chi^2_{red} = 20.2198$	[0.0089 0.0096] [0.2288 0.2378] [0.5130 0.5385] [0.9686 0.9891]	[0.0087 0.0098] [0.2266 0.2400] [0.5066 0.5448] [0.9635 0.9942]
AJUSTE	[0.0081 0.0097] [0.2279 0.2480] [0.4808 0.5385] [0.9708 1.0146]	[0.0074 0.0105] [0.2178 0.2581] [0.4520 0.5673] [0.9489 1.0364]	[0.0066 0.0113] [0.2078 0.2682] [0.4231 0.5961] [0.9271 1.0583]
BLS	[0.0084 0.0092] [0.2348 0.2450] [0.4888 0.5211] [0.9824 1.0091] $\chi^2_{red} = 1.0409$	[0.0080 0.0095] [0.2296 0.2502] [0.4727 0.5372] [0.9690 1.0224]	[0.0077 0.0099] [0.2245 0.2553] [0.4566 0.5533] [0.9556 1.0358]
BELS	[0.0087 0.0092] [0.2348 0.2409] [0.5020 0.5207] [0.9830 0.9985] $\chi^2_{red} = 1.4417$	[0.0085 0.0094] [0.2318 0.2440] [0.4927 0.5301] [0.9752 1.0062]	[0.0083 0.0096] [0.2287 0.2470] [0.4833 0.5394] [0.9675 1.0139]

**Conclusões sobre a comparação simultânea das várias técnicas de regressão utilizadas para se obter os parâmetros ajustados e suas incertezas.**

**Os parâmetros verdadeiros são iguais a  $b_0 = 0.0087$ ,  $b_1 = 0.2410$ ,  $b_2 = 0.5000$  e  $b_3 = 1.0000$ .**

Podemos dizer que, para uma probabilidade maior do que 99%, a técnica de regressão WLS não pode ser utilizada para o ajuste de curva cúbica, nas condições de heterocedasticidade em ambas as variáveis. Este é novamente um contra exemplo. Também, para uma probabilidade de 95%, a técnica OLS não pode ser utilizada para o ajuste de curva cúbica, se tivermos heterocedasticidade em ambas as variáveis. As demais técnicas, inclusive AJUSTE, poderiam ser

utilizadas para o ajuste de uma curva cúbica, nas condições de heterocedasticidade.  
No entanto, a técnica de melhor desempenho é BLS.

---

## CONCLUSÃO FINAL SOBRE AS VÁRIAS TÉCNICAS DE REGRESSÃO (OLS, WLS, AJUSTE, BLS, BELS) ABORDADAS NESTE TRABALHO.

Este trabalho se destinou ao desenvolvimento de novos métodos estatísticos e matemáticos a ser utilizados no tratamento dos dados das medições químicas. Os métodos matemáticos e estatísticos desenvolvidos no trabalho se propõem a obter bons estimadores dos parâmetros verdadeiros (e desconhecidos!) quando se busca desenvolver novos métodos de regressão conceitualmente corretos, que devem levar em consideração o comportamento das incertezas da variável preditora e da resposta instrumental. Um bom estimador dos parâmetros verdadeiros deve possuir certas propriedades estatísticas desejáveis, como ser não tendencioso e de mínima variância. Por outro lado, a escolha do método de regressão conceitualmente correto depende do comportamento das incertezas da variável preditora e do comportamento das incertezas das respostas instrumentais.

### Ajuste da reta de Pearson e York aos dados experimentais.

A primeira discussão será sobre um exemplo que se constitui em uma “prova de fogo” para o ajuste de reta. Ele foi especialmente criado por Pearson e York. Boa qualidade de ajuste aos dados implica em um bom estimador de parâmetros, uma vez que o dito exemplo se constitui em um caso patológico.

Atualmente, utiliza-se quase que indiscriminadamente a técnica de regressão OLS. O exemplo aplicativo de Pearson e York mostra claramente a obtenção dos parâmetros de regressão contendo erros sistemáticos. Basta observar os valores de  $d_0$  e  $d_1$  da Tabela OLS no Apêndice. Para grandes valores de  $n$ , o erro sistemático  $d_0$  é bem maior do que a incerteza associada ao parâmetro estimado  $\hat{b}_0$ , e o mesmo ocorre para o parâmetro  $\hat{b}_1$ , isto é:  $|d_1| \gg \hat{b}_1$ .

Outro método de regressão, um pouco melhor do que o OLS é o WLS. No entanto, para os dados de Pearson e York, seu desempenho é péssimo. Notemos que, para “poucos pontos”, isto é quando o número de “replicatas” é igual a um, três ou cinco, as técnicas OLS e WLS se comportam bem, e nem se observa a tendenciosidade em seus estimadores. No entanto, conforme o número de “replicatas” vai aumentando, vai ficando cada vez mais evidente que os estimadores dos parâmetros verdadeiros são tendenciosos. Resumindo, esse exemplo aplicativo mostra claramente a obtenção de parâmetros contendo erro sistemático, quando supõe a ausência de incertezas na variável preditora (variável controlada, ou concentração do padrão de calibração). A Tabela WLS mostra, para grandes valores de  $n$ , uma tendenciosidade crescente. Porém, essa tendenciosidade é consequência dos fundamentos teóricos, pois estamos supondo a ausência de erros na variável preditora.

Teoricamente, o método de regressão BLS é superior ao OLS e ao WLS por levar em consideração as incertezas de ambas variáveis regressora e de resposta sem nenhuma hipótese adicional, ao contrário destes dois, que são considerados restritivos. Porém, o BLS só poderia, a princípio, ser usado para o ajuste de um polinômio de grau unitário (ajuste de reta). Essa limitação do método de regressão BLS adveio da teoria utilizada para sua fundamentação teórica. Vejamos se seu desempenho na prática corresponde ao que dele se espera. A Tabela BLS, constante

no Apêndice, será utilizada para esse fim. Primeiramente, cabe dizer que, dentro da realidade química (isto é, poucas medições, no máximo dez replicatas), o método de regressão BLS funciona muito bem. Para dez replicatas, ainda não se percebe se o estimador é tendencioso ou não, pois  $d_0 < \hat{b}_0$  e  $|d_1| < \hat{b}_1$ . No entanto, conforme o número de replicatas aumenta, a tendenciosidade do estimador é exposta! Por exemplo, para  $n = 497$ , quando já vigora o Teorema Central o Limite, para uma probabilidade maior que 95% temos que  $d_0 \square \hat{b}_0$  e  $|d_1| \square \hat{b}_1$ . Portanto, o estimador dos parâmetros é tendencioso!

BELS também leva em consideração as estimativas das incertezas nos dois eixos oriundas das medições realizadas das variáveis regressora e resposta, porém possui uma grande vantagem teórica sobre o BLS: a de fornecer parâmetros que possuem menor incerteza associada. Vejamos o seu desempenho para os dados de Pearson e York. A Tabela BELS, constante no Apêndice, será utilizada para tal análise do comportamento de BELS. Novamente, para o valor máximo de dez replicatas, a tendenciosidade do estimador passa despercebida. Porém, conforme o número de replicatas vai crescendo, observa-se que  $d_0 \square \hat{b}_0$  e  $|d_1| \square \hat{b}_1$ . Quando  $n = 430$  e, para uma probabilidade maior que 95% temos que  $d_0 \square \hat{b}_0$  e  $|d_1| \square \hat{b}_1$ . Portanto, o estimador dos parâmetros BELS também é tendencioso!

No entanto, para  $n = 430$  (quando já vigora o Teorema Central) temos:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\hat{b}_0 - b_0) = 0.0263 \quad e \quad \lim_{n \rightarrow \infty} (\hat{b}_1 - b_1) = -0.0103 \quad \text{para BELS.}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\hat{b}_0 - b_0) = 0.0881 \quad e \quad \lim_{n \rightarrow \infty} (\hat{b}_1 - b_1) = -0.0198 \quad \text{para BLS.}$$

E, deste modo, a tendenciosidade é menor para BELS do que para BLS. Os resultados confirmam o melhor desempenho de BELS relativamente ao de BLS. O Apêndice, que disponibiliza as aplicações da teoria desenvolvida e a convergência (ou não!) para os valores verdadeiros, mostra claramente a obtenção de parâmetros de regressão tendenciosos para ambos os métodos BELS e BLS, quando se trata do ajuste de reta. Porém, os parâmetros obtidos na técnica BELS possuem incerteza associada menor do que os parâmetros obtidos no BLS, para um mesmo número de medições realizadas. Sendo possível estimar a tendenciosidade dos parâmetros obtidos  $(\hat{b}_0, \hat{b}_1)$  quando se usa BLS e BELS, esta última é a melhor, se suas hipóteses de utilização são satisfeitas.

### **Ajuste de uma função parabólica aos dados experimentais.**

Para o ajuste de polinômio de grau  $m$  superior à unidade ( $m \geq 2$ ), foi proposto o método de regressão chamado de AJUSTE, que seria uma extensão do BLS, destinado ao ajuste de polinômios de grau  $m$  maior que um. Agora, vejamos o desempenho de cada técnica de regressão apresentada até aqui e incluindo-se o AJUSTE.

Para poucas replicatas (no máximo dez), todos os métodos de regressão, exceto AJUSTE, fornecem bons estimadores de parâmetros. Quando o número de replicatas é igual a 100, então já vigora o teorema central, e assim podemos falar de convergência, no sentido estatístico. O desempenho do método de regressão OLS é muito bom, embora esta técnica de regressão não possa ser utilizada para a situação de heterocedasticidade, ainda mais nos dois eixos. Também WLS teve um bom desempenho, embora não possa ser utilizada na situação de heterocedasticidade na variável preditora. BLS e BELS que, a princípio não poderiam ser utilizados no ajuste de função quadrática (conforme predito pela fundamentação teórica), forneceram parâmetros não tendenciosos. Os parâmetros fornecidos por BELS (que felizmente são todos não tendenciosos para o ajuste de parábola) novamente possuem menor incerteza associada do que aqueles fornecidos por BLS. Porém, o desempenho de AJUSTE deixou a desejar, pois os parâmetros obtidos foram todos tendenciosos, para uma probabilidade superior a 99%. Conseqüentemente foi descartado o seu uso para ajuste de polinômios de grau dois aos dados experimentais.

---

### **Ajuste de uma função cúbica aos dados experimentais.**

Para poucas replicatas como um, três, cinco, sete e dez, todos os métodos de regressão, oscilam, ora fornecendo bons estimadores de parâmetros, ora fornecendo maus estimadores. Porém, quando o número de replicatas é igual a 100, observamos que o desempenho do método de regressão OLS é regular, embora esta técnica de regressão não possa ser utilizada para a situação de heterocedasticidade, ainda mais nos dois eixos. WLS teve um péssimo desempenho, devendo ser descartada para o ajuste de curva cúbica, embora se saiba que ela não pode ser utilizada na situação de heterocedasticidade na variável preditora. Restam as técnicas AJUSTE, BLS e BELS que poderiam ser utilizadas. BLS e BELS, que a princípio não poderiam ser utilizados no ajuste de função cúbica (conforme predito pela fundamentação teórica), forneceram parâmetros não tendenciosos. Dentre ambas, BLS demonstrou melhor desempenho.

-----

Por tudo o que foi dito até aqui, concluímos dizendo que, para o ajuste de uma reta, todos os métodos de regressão fornecem parâmetros tendenciosos. Porém, se o número de replicatas é pequeno (no máximo cinco), a tendenciosidade de cada parâmetro estimado é menor do que a sua incerteza, podendo então ser relevada. Isso se observa para as técnicas de regressão OLS, WLS, BLS e BELS. Dessas, a melhor é BELS, por fornecer parâmetros com menor incerteza associada.

Para o ajuste de uma parábola, a situação é a seguinte: como não se observa nenhuma tendenciosidade, a princípio qualquer técnica de regressão, com exceção de AJUSTE, pode ser utilizada. Porém, a que fornece parâmetros com menos incerteza associada é BELS, seguida de BLS.

Para o ajuste de curva cúbica, a situação é a seguinte: OLS e WLS não podem ser utilizadas, se tivermos heterocedasticidade em ambas as variáveis. Com relação às técnicas de regressão AJUSTE, BLS e BELS, todas podem ser utilizadas. Porém, a que possui melhor desempenho é BLS.

## REFERÊNCIAS

- [1] INMETRO, “Vocabulário de Termos Fundamentais de Metrologia”, segunda edição, 2003 (disponível no site: [www.inmetro.gov.br](http://www.inmetro.gov.br)).
- [2] Draper, N. R., Smith, H., “Applied Regression Analysis”, Third edition, John Wiley & Sons, New York, 1998. ISBN 0-471-17082-8
- [3] MASSART, D.L; VANDEGINSTE, B.G.M; BUYDENS, L.M.C; DE JONG, S; LEWI, P.J. & SMEYERS-VERBEKE, J, “Handbook of Chemometrics and Qualimetrics – Part A”, Elsevier, Amsterdam, 1997. ISBN 0-444-89724-0 Set ISBN 0-444-82854-0
- [4] Miller, J. N.; Miller, J. C., “Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry”, 4th Pearson Education, Prentice Hall, 2000, ISBN: 0-13-022888-5
- [5] RIU, J., RIUS, F.X., “Assessing the Accuracy of Analytical Methods Using Linear Regression with Errors in Both Axes”, *Anal. Chem.*, 68: 1851-1857, 1996
- [6] del RÍO, F.J., RIU, J., RIUS, F.X., “Prediction Intervals in Linear Regression Taking into Account Errors on Both Axes”, *J. Chemometrics*, 15: 773-788, 2001
- [7] INMETRO, ABNT, SBM, “Guia para a Expressão da Incerteza de Medição” – GUM, Terceira Edição Brasileira do “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”, Edição Revisada (agosto de 2003), 3a edição, 2003. ISBN 85-07-00251-X
- [8] York D 1966 “Least squares fitting of a straight line” *Can. J. Phys.* **44** 1079–86
- [9] Williamson J 1968 “Least squares fitting of a straight line” *Can. J. Phys.* **46** 1845–7
- [10] Astrua M., Ichim D., Pennecci F. and Pisani M., “Statistical techniques for assessing agreement between two instruments” *Metrologia* **44** 385-392 2006
- [11] Barros Neto, B., Scarmínio, I. S., Bruns, R. E., “Como Fazer Experimentos”, Editora da Unicamp, Campinas, P. 401. ISBN 85-268-0598-3 2002.
- [12] Barros Neto, B., Pimentel, M. F., Araújo, M. C. U., “Recomendações para calibração em química analítica – parte I. Fundamentos de calibração com uma componente (calibração univariada)” *Química Nova*, Vol. 25, Num. 53 pp. 856-865, 2002.
- [13] Barros Neto, B., Scarmínio, I. S., Bruns, R. E. “Como Fazer Experimentos”, Editora da Unicamp, Campinas, SP, ISBN 85-268-0666-1 2003.



- [14] "Statistique Appliquée à l'exploitation des Mesures", CETAMA – Commission d'Établissement des Méthodes d'Analyses du Commissariat à l'Énergie Atomique, 2<sup>ème</sup> édition, Masson, Paris, 1983. pp 443 + pp 126 of tables, ISBN 2-225-80488-5
- [15] Meier, P. C., Zünd, R. E., "Statistical Methods in Analytical Chemistry", 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley e Sons, Wiley Interscience Publications, NY, 2000, pp 424. ISBN 0-471-29363-6
- [17] EURACHEM/CITAC, "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement- EURACHEM/CITAC Guide, QUAM: 2000.P1, Second Edition, 2000.  
[www.eurachem.ul.pt](http://www.eurachem.ul.pt), [www.measurementuncertainty.org](http://www.measurementuncertainty.org).
- [18] Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., "Princípios de Análise Instrumental", 5<sup>a</sup> Edição, Bookman Companhia Editora, Porto alegre, Brasil, 2002. ISBN 85-7307-976-2
- [19] Bevington, P. R., "Data Reduction and Error Analysis for Physical Science", McGraw Hill, New York, 1969, ISBN 0754321069, Library of Congress Card Number: 69-16942
- [20] Hair, J., Anderson, H., Tatham, R., Black, W., "Análise Multivariada dos Dados", 5<sup>a</sup> edição, Bookman, 2005, ISBN 85-363-0482-0.
- [21] Hamilton, W. C., "Statistics in Physical Science: Estimation, Hypothesis Testing and Least Squares", The Ronald Press Company, NY, 1964, Library Congress Catalog Card Number 64-22168
- [22] Johnson, R. A., Wichern, D. W. "Applied Multivariate Statistical Analysis" 5<sup>th</sup> Ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, 2002
- [23] Montgomery, D.C. "Introdução ao Controle Estatístico da Qualidade", 4<sup>a</sup> Ed. LTC Editora S.A., Rio de Janeiro, RJ, 2004, ISBN 85-216-1398-9.
- [24] Moreira, D. F., Magalhães, W. F. "Calculando as incertezas de diluição nas concentrações das soluções padrão usadas na calibração de um instrumento de medição analítica", volume 33, páginas 42-50, 2008.
- [25] Oliveira, M. S.; Prado, G.; Junqueira, R. G. "Comparação das Técnicas de Cromatografia em Camada Delgada e *Elisa* na Quantificação de Aflatoxinas em Amostras de Milho", Ciênc. Tecnol. Aliment. v.20 n.3 Campinas, 2000, ISSN 0101-2061.
- [26] Ávila, A. K., Araújo, T. O., Couto, P. R. G., Borges, R. M. H; "Comparação interlaboratorial de constituintes menores e traços em soro humano: "Estimativa da incerteza de medição", INMETRO, Xerém, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, 2003.

- [27] Sprent, P., "A Generalized Least-Squares Approach to Linear Functional Relationships", J. Royal Stat. Soc. Ser. B, V. 28, p. 278-297, 1966.
- [28] Lisý, J.M., Cholvadova, A. and Kutej, J., "Multiple straight-Line Least-squares Analysis With Uncertainties in All Variables" computers and Chemistry, V. 14, p. 189-192, 1990.
- [29] Wolter, K.W. and Fuller, W.A., "Estimation of the quadratic errors-in-variables model" Biometrika, 69, 175-182, 1982.
- [30] Fuller, A., "Measurement Errors Models", John Wiley & sons, 1987.
- [31] Cheng, C.L. and Van Ness, J.W., "Statistical Regression with Measurement Error", Arnold, London, 1999.
- [32] Paul de Bièvre, Editorial: "Measurement Results without Statement of Reliability (Uncertainty) should not be Taken Seriously" Accreditation and Quality Assurance, Vol.2, pp.269–271, 1997.
- [33] Berger, R., Casella, G., "Inferência Estatística", Springer-Verlag, 2010, New York.

## FONTES DOS PROGRAMAS UTILIZADOS NOS CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

```
function [DADOS,SOLOLS,DPOLS]=OLSRIGHT(x,y,sx,sy);
n=length(x);
sx=sx';
sy=sy';
ELE=input('entre com a quantidade de pontos da nuvem: ')
for L=1:ELE
    for i=1:n
        [ny(i,L)]=normrnd([y(i,1)],[sy(i,1)]);
        [nx(i,L)]=normrnd([x(i,1)],[sx(i,1)]);
        [sny(i,L)]=[sy(i,1)];
        [snx(i,L)]=[sx(i,1)];
    end
end
X=reshape(nx,1,n*ELE);
Y=reshape(ny,1,n*ELE);
X=X';
Y=Y';
SX=reshape(snx,1,n*ELE);
SX=SX';
SY=reshape(sny,1,n*ELE);
SY=SY';
DADOS=[X Y SX SY];
X1=[ones(n*ELE,1) X];
SOLOLS=inv((X1')*X1)*((X1')*Y);
S2=sum((Y-X1*SOLOLS).^2)/(n*ELE-2);
VP=S2*inv((X1')*X1);
```

```
-----
function [SOLOLS,DPOLS,COVOLS]=DATAOLS(x,DADOS);
n=length(x);
ELE=input('entre com a quantidade de pontos da nuvem: ')
X=DADOS(1:n*ELE,1);
Y=DADOS(1:n*ELE,2);
[XM]=xvar(X);
[Y,S2Y]=mvar(Y);
X1=[ones(n*ELE,1) XM];
```

```

SOLOLS=inv((X1')*X1)*((X1')*Y);
P=Y-X1*SOLOLS;
m=input('entre com o grau do polinômio a ser ajustado: ');
S2=((P')*P)/(n-m-1);
DPOLS=S2*inv((X1')*X1);
COVOLS=DPOLS;
DPOLS=sqrt(diag(DPOLS));

```

```

-----
function [SOLWLS,DPWLS,COVWLS]=DATAWLS(x,DADOS);
n=length(x);
%DADOS=[X Y SX SY];
ELE=input('entre com a quantidade de pontos da nuvem: ');
X=DADOS(1:n*ELE,1);
Y=DADOS(1:n*ELE,2);
SX=DADOS(1:n*ELE,3);
SY=DADOS(1:n*ELE,4);
[XM]=xvar(X);
X1=[ones(n*ELE,1) XM];
S2Y=(SY.^2);
vary=diag(S2Y);
N=(X1')*(inv(vary));
SOLWLS=inv(N*X1)*(N*Y);
VP=inv(N*X1);
COVWLS=VP;
DPWLS=sqrt(diag(VP));

```

```

-----
function [SOLAJUSTE,DPAJUSTE,COVAJUSTE]=AJUSTERIGHT(x,DADOS);
n=length(x);
ELE=input('entre com a quantidade de pontos da nuvem: ');
X=DADOS(1:n*ELE,1);
Y=DADOS(1:n*ELE,2);
SX=DADOS(1:n*ELE,3);
varx=(SX.^2);
SY=DADOS(1:n*ELE,4);
vary=(SY.^2);
X1=[ones(n*ELE,1) X];
sigmaX=sqrt(varx);

```

```

mediay=(1/(n*ELE))*sum(vary);
myy=(1/(n*ELE))*sum(Y.^2);
for i=1:n*ELE
    [F2]=@(d)((d.^2).*(1/(sigmaX(i,1)*sqrt(2*pi))*exp(-(1/2)*(d./sigmaX(i,1)).^2)));
    [INT2(i,1)]=[quadr(F2,-3*sigmaX(i,1),3*sigmaX(i,1))];
    [F4]=@(d)((d.^4).*(1/(sigmaX(i,1)*sqrt(2*pi))*exp(-(1/2)*(d./sigmaX(i,1)).^2)));
    [INT4(i,1)]=[quadr(F4,-3*sigmaX(i,1),3*sigmaX(i,1))];
    [F6]=@(d)((d.^6).*(1/(sigmaX(i,1)*sqrt(2*pi))*exp(-(1/2)*(d./sigmaX(i,1)).^2)));
    [INT6(i,1)]=[quadr(F6,-3*sigmaX(i,1),3*sigmaX(i,1))];
end
t0=ones((n*ELE),1);
t1=X;
t2=INT2+X.^2;
t3=3*INT2.*X+X.^3;
t4=INT4+6*INT2.*X.^2+X.^4;
t5=5*INT4.*X+10*INT2.*X.^3+X.^5;
t6=INT6+15*INT4.*X.^2+15*INT2.*X.^4+X.^6;
m=input('entre com o grau do polinômio a ser ajustado: ');
if m==1
    t=[t0 t1];
    t=t';
    for i=1:n*ELE
        [Mty(1:m+1,i)]=[Y(i,1)*t(1:m+1,i)];
    end
    mty=(1/(n*ELE))*[sum(Mty(1,1:(n*ELE))) sum(Mty(2,1:(n*ELE)))];
elseif m~=1
    if m==2
        t=[t0 t1 t2];
        t=t';
        for i=1:(n*ELE)
            [Mty(1:m+1,i)]=[Y(i,1)*t(1:m+1,i)];
        end
        mty=(1/(n*ELE))*[sum(Mty(1,1:(n*ELE))) sum(Mty(2,1:(n*ELE)))
            sum(Mty(3,1:(n*ELE)))];
    elseif m~=2
        if m==3
            t=[t0 t1 t2 t3];
            t=t';

```



```

T23=sum(t2.*t3);
T33=sum(t3.^2);
m=input('entre com o grau do polinômio a ser ajustado: ');
if m==1
    HMEDIO=(1/(n*ELE))*[H0 H1;H1 H2];
    TMEDIO=(1/(n*ELE))*[T00 T01;T01 T11];
    VMEDIO=TMEDIO-HMEDIO;
    WMEDIO=[mediay zeros(1,m+1);zeros(m+1,1) VMEDIO];
    Mtt=TMEDIO;
    M=[myy mty';mty Mtt];
    X0=fzero(@(X) det(M-X*WMEDIO),0);
    SOLAJUSTE=(inv(Mtt-X0*VMEDIO))*mty;
elseif m~=1
    if m==2
        HMEDIO=(1/(n*ELE))*[H0 H1 H2;H1 H2 H3;H2 H3 H4];
        TMEDIO=(1/(n*ELE))*[T00 T01 T02;T01 T11 T12;T02 T12 T22];
        VMEDIO=TMEDIO-HMEDIO;
        WMEDIO=[mediay zeros(1,m+1);zeros(m+1,1) VMEDIO];
        Mtt=TMEDIO;
        M=[myy mty';mty Mtt];
        X0=fzero(@(X) det(M-X*WMEDIO),0);
        SOLAJUSTE=(inv(Mtt-X0*VMEDIO))*mty;
    elseif m~=2
        if m==3
            HMEDIO=(1/(n*ELE))*[H0 H1 H2 H3;H1 H2 H3 H4;H2 H3 H4 H5;H3 H4 H5 H6];
            TMEDIO=(1/(n*ELE))*[T00 T01 T02 T03;T01 T11 T12 T13;T02 T12 T22 T23;T03
                T13 T23 T33];
            VMEDIO=TMEDIO-HMEDIO;
            WMEDIO=[mediay zeros(1,m+1);zeros(m+1,1) VMEDIO];
            Mtt=TMEDIO;
            M=[myy mty';mty Mtt];
            X0=fzero(@(X) det(M-X*WMEDIO),0);
            SOLAJUSTE=(inv(Mtt-X0*VMEDIO))*mty;
        end
    end
end
Y2=Y.*Y;
P1=VMEDIO*SOLAJUSTE;%vetor coluna de ordem m+1;

```

```

TETA=[1 (-1)*SOLAJUSTE'];
D=(TETA)*WMEDIO*(TETA);
m=input('entre com o grau do polinômio a ser ajustado:');
if m==1
    [H0SOLAJUSTE(1,1:(n*ELE))]=[t0*SOLAJUSTE(1,1)+t1*SOLAJUSTE(2,1)];
    [H1SOLAJUSTE(1,1:(n*ELE))]=[t1*SOLAJUSTE(1,1)+t2*SOLAJUSTE(2,1)];
    HiSOLAJUSTE=[H0SOLAJUSTE;H1SOLAJUSTE];
    for i=1:(n*ELE)
        [T(1:m+1,1:m+1,i)]=[t0(i,1) t1(i,1)]*([t0(i,1) t1(i,1)]');%n*ELE matrizes quadradas de
            ordem m+1;
        [Z(1:m+2,1:m+2,i)]=[Y(i,1) t0(i,1) t1(i,1)]*([Y(i,1) t0(i,1) t1(i,1)]');
        [ty(1:m+1,i)]=[Y(i,1)*t0(i,1) Y(i,1)*t1(i,1)];
        [t0y(i,1)]=[t0(i,1)*Y(i,1)];
        [t1y(i,1)]=[t1(i,1)*Y(i,1)];
        [H(1:m+1,1:m+1,i)]=[t0(i,1) t1(i,1);t1(i,1) t2(i,1)];%n*ELE matrizes quadradas de ordem
            m+1;
        [HSOLAJUSTE(1:m+1,1,i)]=[t0(i,1) t1(i,1);t1(i,1) t2(i,1)]*SOLAJUSTE;%matriz contendo
            (m+1)linhas e n*ELE colunas.
        V=T-H;
        [W(1:m+2,1:m+2,i)]=[vary(i,1) zeros(1,m+1);zeros(m+1,1) V(1:m+1,1:m+1,i)];
    end
T;%n*ELE matrizes quadradas de ordem m+1.
W;%n*ELE matrizes quadradas de ordem m+2.
Z;%n*ELE matrizes quadradas de ordem m+2.
V;%n*ELE matrizes quadradas de ordem m+1.
H;%n*ELE matrizes quadradas de ordem m+1.
ty=[ty(1:m+1,1:(n*ELE))];%matriz contendo (m+1)linhas e n*ELE colunas.
tySOLAJUSTE=(SOLAJUSTE(1,1)*(t0y')+SOLAJUSTE(2,1)*(t1y'))';%vetor coluna de ordem
    n.
HSOLAJUSTE=[HSOLAJUSTE(1:m+1,1:(n*ELE))];%matriz contendo (m+1)linhas e
    (n*ELE) colunas.
N=Y2-vary-
    2*tySOLAJUSTE+(SOLAJUSTE(1,1)^2)*t0+2*SOLAJUSTE(1,1)*SOLAJUSTE(
    2,1)*t1+(SOLAJUSTE(2,1)^2)*t2; %vetor coluna de ordem (n*ELE).
N=N';%vetor linha de ordem (n*ELE).
PSI1=ty-HSOLAJUSTE;%matriz contendo (m+1)linhas e (n*ELE) colunas.
P1=VMEDIO*SOLAJUSTE;%vetor coluna de ordem m+1;
PSI2=(P1*N)/D;%matriz contendo (m+1)linhas e (n*ELE) colunas.
PSI=PSI1+PSI2;
FI=PSI*(PSI');

```



```

FIMEDIO=FI/(n*ELE);
VARAJUSTE=(1/(n*ELE))*(inv(HMEDIO))*FIMEDIO*(inv(HMEDIO));
elseif m~=1
    if m==2

        [H0SOLAJUSTE(1,1:(n*ELE))]=[t0*SOLAJUSTE(1,1)+t1*SOLAJUSTE(2,1)+t2
*SOLAJUSTE(3,1)];

        [H1SOLAJUSTE(1,1:(n*ELE))]=[t1*SOLAJUSTE(1,1)+t2*SOLAJUSTE(2,1)+t3
*SOLAJUSTE(3,1)];

        [H2SOLAJUSTE(1,1:(n*ELE))]=[t2*SOLAJUSTE(1,1)+t3*SOLAJUSTE(2,1)+t4
*SOLAJUSTE(3,1)];

        HiSOLAJUSTE=[H0SOLAJUSTE;H1SOLAJUSTE;H2SOLAJUSTE];

        for i=1:(n*ELE)

            [T(1:m+1,1:m+1,i)]=[t0(i,1) t1(i,1) t2(i,1)]*([t0(i,1) t1(i,1) t2(i,1)]');
            [Z(1:m+2,1:m+2,i)]=[Y(i,1) t0(i,1) t1(i,1) t2(i,1)]*[Y(i,1) t0(i,1) t1(i,1) t2(i,1)]');
            [ty(1:m+1,i)]=[Y(i,1)*t0(i,1) Y(i,1)*t1(i,1) Y(i,1)*t2(i,1)];
            [t0y(i,1)]=[t0(i,1)*Y(i,1)];
            [t1y(i,1)]=[t1(i,1)*Y(i,1)];
            [t2y(i,1)]=[t2(i,1)*Y(i,1)];
            [H(1:m+1,1:m+1,i)]=[t0(i,1) t1(i,1) t2(i,1);t1(i,1) t2(i,1) t3(i,1);t2(i,1) t3(i,1)
t4(i,1)];%(n*ELE) matrizes quadradas de ordem m+1;
            [HSOLAJUSTE(1:m+1,1,i)]=[t0(i,1) t1(i,1) t2(i,1);t1(i,1) t2(i,1) t3(i,1);t2(i,1) t3(i,1)
t4(i,1)]*SOLAJUSTE;%(matriz contendo (m+1)linhas e (n*ELE) colunas.

            V=T-H;

            [W(1:m+2,1:m+2,i)]=[vary(i,1) zeros(1,m+1);zeros(m+1,1) V(1:m+1,1:m+1,i)];
        end

        ty=[ty(1:m+1,1:(n*ELE))];%(matriz contendo (m+1)linhas e (n*ELE) colunas.
        tySOLAJUSTE=(SOLAJUSTE(1,1)*(t0y')+SOLAJUSTE(2,1)*(t1y')+SOLAJUSTE(3,1)*(t2y')
)';%(vetor coluna de ordem (n*ELE).

        HSOLAJUSTE=[HSOLAJUSTE(1:m+1,1:(n*ELE))];%(matriz contendo (m+1)linhas e
(n*ELE) colunas.

        S1=(SOLAJUSTE(1,1)^2)*t0+(SOLAJUSTE(2,1)^2)*t2+(SOLAJUSTE(3,1)^2)*t4;
        S2=SOLAJUSTE(1,1)*SOLAJUSTE(2,1)*t1+SOLAJUSTE(1,1)*SOLAJUSTE(3,1)*t2+SOLA
JUSTE(2,1)*SOLAJUSTE(3,1)*t3;

        N=Y2-vary-2*tySOLAJUSTE+S1+2*S2;%(vetor coluna de ordem (n*ELE).

        N=N';%(vetor linha de ordem (n*ELE).

        PSII=ty-HSOLAJUSTE;%(matriz contendo (m+1)linhas e (n*ELE) colunas.

        P1=VMEDIO*SOLAJUSTE;%(vetor coluna de ordem m+1;

        PSI2=(P1*N)/D;%(matriz contendo (m+1)linhas e (n*ELE) colunas.

```

```

PSI=PSI1+PSI2;
FI=PSI*(PSI);
FIMEDIO=FI/(n*ELE);
VARAJUSTE=(1/(n*ELE))*(inv(HMEDIO))*FIMEDIO*(inv(HMEDIO));
elseif m~=2
    if m==3

        [H0SOLAJUSTE(1,1:(n*ELE))]=[t0*SOLAJUSTE(1,1)+t1*SOLAJUSTE(2,1)+t2
*SOLAJUSTE(3,1)+t3*SOLAJUSTE(4,1)];

        [H1SOLAJUSTE(1,1:(n*ELE))]=[t1*SOLAJUSTE(1,1)+t2*SOLAJUSTE(2,1)+t3
*SOLAJUSTE(3,1)+t4*SOLAJUSTE(4,1)];

        [H2SOLAJUSTE(1,1:(n*ELE))]=[t2*SOLAJUSTE(1,1)+t3*SOLAJUSTE(2,1)+t4
*SOLAJUSTE(3,1)+t5*SOLAJUSTE(4,1)];

        [H3SOLAJUSTE(1,1:(n*ELE))]=[t3*SOLAJUSTE(1,1)+t4*SOLAJUSTE(2,1)+t5
*SOLAJUSTE(3,1)+t6*SOLAJUSTE(4,1)];

        HiSOLAJUSTE=[H0SOLAJUSTE;H1SOLAJUSTE;H2SOLAJUSTE;H3SOLAJU
STE];
for i=1:(n*ELE)
    [T(1:m+1,1:m+1,i)]=[t0(i,1) t1(i,1) t2(i,1) t3(i,1)]*([t0(i,1) t1(i,1) t2(i,1) t3(i,1)]');
    [Z(1:m+2,1:m+2,i)]=[Y(i,1) t0(i,1) t1(i,1) t2(i,1) t3(i,1)]*([Y(i,1) t0(i,1) t1(i,1) t2(i,1)
t3(i,1)]');
    [ty(1:m+1,i)]=[Y(i,1)*t0(i,1) Y(i,1)*t1(i,1) Y(i,1)*t2(i,1) Y(i,1)*t3(i,1)];
    [t0y(i,1)]=[t0(i,1)*Y(i,1)];
    [t1y(i,1)]=[t1(i,1)*Y(i,1)];
    [t2y(i,1)]=[t2(i,1)*Y(i,1)];
    [t3y(i,1)]=[t3(i,1)*Y(i,1)];
    [H(1:m+1,1:m+1,i)]=[t0(i,1) t1(i,1) t2(i,1) t3(i,1);t1(i,1) t2(i,1) t3(i,1) t4(i,1);t2(i,1)
t3(i,1) t4(i,1) t5(i,1);t3(i,1) t4(i,1) t5(i,1) t6(i,1)];%(n*ELE) matrizes quadradas de
ordem m+1;
    [HSOLAJUSTE(1:m+1,1,i)]=[t0(i,1) t1(i,1) t2(i,1) t3(i,1);t1(i,1) t2(i,1) t3(i,1)
t4(i,1);t2(i,1) t3(i,1) t4(i,1) t5(i,1);t3(i,1) t4(i,1) t5(i,1)
t6(i,1)]*SOLAJUSTE;%matriz contendo (m+1)linhas e (n*ELE) colunas.
    V=T-H;
    [W(1:m+2,1:m+2,i)]=[vary(i,1) zeros(1,m+1);zeros(m+1,1) V(1:m+1,1:m+1,i)];
end
ty=[ty(1:m+1,1:(n*ELE))];%matriz contendo (m+1)linhas e (n*ELE) colunas.

tySOLAJUSTE=SOLAJUSTE(1,1)*t0y+SOLAJUSTE(2,1)*t1y+SOLAJUSTE(3,1
)*t2y+SOLAJUSTE(4,1)*t3y;

```

```

HSOLAJUSTE=[HSOLAJUSTE(1:m+1,1:(n*ELE))];%matriz contendo (m+1)linhas e
(n*ELE) colunas.

S1=(SOLAJUSTE(1,1)^2)*t0+(SOLAJUSTE(2,1)^2)*t2+(SOLAJUSTE(3,1)^2)*t
4+(SOLAJUSTE(4,1)^2)*t6;

S2=SOLAJUSTE(1,1)*SOLAJUSTE(2,1)*t1+SOLAJUSTE(1,1)*SOLAJUSTE(3,
1)*t2+SOLAJUSTE(1,1)*SOLAJUSTE(4,1)*t3+SOLAJUSTE(2,1)*SOLAJUSTE
(3,1)*t3+SOLAJUSTE(2,1)*SOLAJUSTE(4,1)*t4+SOLAJUSTE(3,1)*SOLAJUS
TE(4,1)*t5;

N=Y2-vary-2*tySOLAJUSTE+S1+2*S2;
N=N';

PSI1=ty-HSOLAJUSTE;%matriz contendo (m+1)linhas e (n*ELE) colunas.
P1=VMEDIO*SOLAJUSTE;%vetor coluna de ordem m+1;
PSI2=(P1*N)/D;%matriz contendo (m+1)linhas e (n*ELE) colunas.
PSI=PSI1+PSI2;
FI=PSI*(PSI');
FIMEDIO=FI/(n*ELE);
VARAJUSTE=(1/(n*ELE))*(inv(HMEDIO))*FIMEDIO*(inv(HMEDIO));
end
end
end
COVAJUSTE=VARAJUSTE;
DPAJUSTE=sqrt(diag(VARAJUSTE));
-----
function [SOLBLS,DPBLS,k,COVBLS]=DATABLS(x,DADOS);
n=length(x);
%DADOS=[X Y SX SY];
ELE=input('entre com a quantidade de pontos da nuvem: ');
X=DADOS(1:n*ELE,1);
Y=DADOS(1:n*ELE,2);
SX=DADOS(1:n*ELE,3);
SY=DADOS(1:n*ELE,4);
[XM]=xvar(X);
X1=[ones(n*ELE,1) XM];
S2Y=(SY.^2);
vary=diag(S2Y);
[PAR]=DATAOLS(x,DADOS);
m=input('entre com o grau do polinômio a ser ajustado: ');
B=zeros(m+1,1);

```

```

%p=input('entre com a precisão desejada: ')
k=0;
while max(abs(PAR-B))>10^(-6)
    PAR=B;
    Y=DADOS(:,2);
    SY=DADOS(:,4);
    S2Y=(SY.^2);
    m=input('entre com o grau do polinômio a ser ajustado: ')
    XM=xvar(X);
    X1=[ones(n*ELE,1) XM];
    SX=DADOS(:,3);
    S2X=(SX.^2);
    Xm=X1(:,1:m);
    z=(1:m)';
    Bm=z.*B(2:m+1);
    s2e=S2Y+(Xm*Bm).*(Xm*Bm).*S2X;
    e=abs(Y-(X1*B));
    w=(s2e).^(-1);
    W=diag(w);
    g=(X1')*W*Y;
    R=(X1')*W*X1;
    k=k+1;
    VPBLS=inv(R);
    SOLBLS=VPBLS*g;
    B=SOLBLS;
end
COVBLS=VPBLS;
QUIR=((e')*W*e)/(n*ELE-m-1)
DPBLS=sqrt(diag(VPBLS));
-----
function [K,DPBELS,SOLBELS,COVBELS]=DATABELS(x,DADOS);
n=length(x);
ELE=input('entre com a quantidade de pontos da nuvem: ');
X=DADOS(1:n*ELE,1);
Y=DADOS(1:n*ELE,2);
SX=DADOS(1:n*ELE,3);
SY=DADOS(1:n*ELE,4);

```

```

[XM]=xvar(X);
X1=[ones(n*ELE,1) XM];
S2Y=(SY.^2);
vary=diag(S2Y);
[SOLBLS]=DATABLES(x,DADOS);
m=input('entre com o grau do polinômio a ser ajustado: ')
P=zeros(m+1,1);
[B]=[SOLBLS];
%p=input('entre com a precisão desejada: ')
K=0;
while max(abs(P-B))>10^(-3)
    P=B;
    X=DADOS(:,1);
    SX=DADOS(:,3);
    S2X=(SX.^2);
    Y=DADOS(:,2);
    SY=DADOS(:,4);
    S2Y=(SY.^2);
    m=input('entre com o grau do polinômio a ser ajustado: ')
    [XM]=xvar(X);
    X1=[ones(n*ELE,1) XM];
    w=abs((((sqrt(S2Y)).*(sqrt(S2X))))).^(-1));
    W=diag(w);
    [XM,S2X1,dXM]=xvar(X);
    v=abs((dXM*B).^(-1));
    V=diag(v);
    U=W*V;
    G=(X1')*U*Y;
    R1=(X1')*U*X1;
    VPBELS=inv(R1);
    SOLBELS=VPBELS*G;
    B=SOLBELS;
    K=K+1;
end
COVBELS=VPBELS;
DPBELS=sqrt(diag(VPBELS));

```

---