



**EDILSON MARCELINO SILVA**

**PREDIÇÃO POR MODELOS NÃO-LINEARES DO C-CO<sub>2</sub>  
EVOLUÍDO DE ARGISSOLO TRATADO COM RESÍDUOS  
ORGÂNICOS**

**LAVRAS-MG  
2016**

**EDILSON MARCELINO SILVA**

**PREDIÇÃO POR MODELOS NÃO-LINEARES DO C-CO<sub>2</sub>  
EVOLUÍDO DE ARGISSOLO TRATADO COM RESÍDUOS  
ORGÂNICOS**

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

Orientador:  
Prof. Dr. Joel Augusto Muniz

**LAVRAS-MG  
2016**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Silva, Edilson Marcelino.

Predição por modelos não lineares do C-CO<sub>2</sub> evoluído de  
argissolo tratado com resíduos orgânicos / Edilson Marcelino Silva.  
– Lavras : UFLA, 2016.

72 p.

Dissertação (mestrado acadêmico)—Universidade Federal de  
Lavras, 2016.

Orientador(a): Joel Augusto Muniz.

Bibliografia.

1. Decomposição. 2. Meia-vida. 3. Autocorrelação. 4.  
Curvaturas de Bates e Watts. I. Universidade Federal de Lavras. II.  
Título.

**EDILSON MARCELINO SILVA**

**PREDIÇÃO POR MODELOS NÃO-LINEARES DO C-CO<sub>2</sub>  
EVOLUÍDO DE ARGISSOLO TRATADO COM RESÍDUOS  
ORGÂNICOS**

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

APROVADA em 4 de março de 2016.

Prof. Dr. Carlos Alberto Silva	UFLA
Profa. Dra. Carla Regina Guimarães Brighenti	UFSJ
Prof. Dr. Augusto Ramalho de Moraes	UFLA
Profa. Dra. Izabela Regina Cardoso de Oliveira	UFLA

Orientador:  
Prof. Dr. Joel Augusto Muniz

**LAVRAS-MG  
2016**

À minha filha, Giovana, pela admiração, amizade e amor.

**DEDICO.**

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as bênçãos concedidas.

Ao professor Dr. Joel Augusto Muniz, pela orientação, compreensão, paciência e pelas experiências compartilhadas.

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária, pelo conhecimento transmitido e suas contribuições para minha formação.

Aos professores, membros da banca, pois suas sugestões foram fundamentais na realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Lavras, por me propiciar a oportunidade de fazer pós-graduação de forma gratuita e de qualidade.

À CAPES, pela bolsa de estudos.

À minha filha Giovana, e a minha companheira Cleiba, pelo carinho e amor.

Aos meus pais, Terezinha e João, e as minhas irmãs Lucilene e Wanderléia, pelas orações, incentivo e amor em todos os momentos.

À Bruna, pela admiração e companheirismo.

Aos amigos de orientação, pelas experiências compartilhadas e também pela ajuda no uso de softwares.

Aos amigos, familiares e a todos que, de alguma maneira, contribuíram e torceram pela realização deste trabalho.

## RESUMO

Os diversos resíduos culturais e o tipo de manejo interfere na decomposição, bem como na qualidade do solo e produção das culturas. O conhecimento das curvas de mineralização do carbono permite buscar melhorias na qualidade do solo e maior produtividade de culturas. Objetivou-se, neste trabalho, comparar modelos não lineares que descrevem a mineralização do carbono e escolher o mais adequado, considerando resíduos na superfície ou incorporados ao solo. Os dados analisados foram obtidos de Giacomini et al. (2008) e correspondem aos resultados de um experimento com palha de aveia, dejetos líquidos de suínos e cama sobreposta de suínos. Foram utilizados os modelos não lineares de Stanford e Smith, Cabrera e Molina, considerando estrutura de erros autorregressivos AR(1), quando necessário. A estimação dos parâmetros foi feita utilizando-se a função “gnls” do software estatístico R, que utiliza o método de mínimos quadrados e o algoritmo de Gauss-Newton para convergência. Os ajustes foram comparados utilizando-se os seguintes critérios de seleção: critério de informação de Akaike (AIC) e curvaturas de Bates e Watts. Os modelos não lineares Stanford e Smith e Cabrera descrevem, de forma satisfatória, a mineralização do carbono no solo. O modelo Molina não se ajustou aos dados.

**Palavras-chave:** *Decomposição. Meia-vida. Autocorrelação. Curvaturas de Bates e Watts.*

## ABSTRACT

Many cultural residues and types of management interfere in the decomposition and quality of the soil and crop production. Knowledge of carbon mineralization curves enables us to seek improvements in soil quality and crop productivity. The aim of this study was to compare nonlinear models that describe carbon mineralization and choose the most appropriate, considering surface residue or incorporated into the soil. The data used were obtained from Giacomini et al. (2008) and correspond to the results of an experiment with oat straw, pig slurry and pig deep-litter. The Stanford e Smith, Cabrera and Molina nonlinear models were used, considering autoregressive structure errors AR(1) when necessary. Parameter estimation was performed using the “gnls” statistical tool of software R, using the least squares method and the Gauss-Newton algorithm for convergence. Adjustments were compared using the following evaluators: Akaike Information Criterion (AIC) and Bates and Watts curvature. The Stanford e Smith and Cabrera nonlinear models described satisfactorily carbon mineralization in the soil. The Molina model does not fit the data.

**Keywords:** *Decomposition. Half-life. Autocorrelation. Bates and Watts curvatures.*

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO . . . . .</b>	<b>12</b>
2.1	Decomposição da matéria orgânica e de suas frações . . . . .	12
2.2	Descrição da dinâmica de elementos químicos no solo por modelos não-lineares. . . . .	15
2.3	Descrição da mineralização do carbono não acumulado . . . . .	17
2.4	Descrição da mineralização do carbono acumulado . . . . .	19
2.5	Modelos de regressão . . . . .	22
2.5.1	Modelo de Stanford e Smith (1972) . . . . .	23
2.5.2	Modelo de Cabrera (1993) . . . . .	25
2.5.3	Modelo de Molina et al. (1980) . . . . .	27
2.6	Estimação dos parâmetros em modelos não-lineares. . . . .	28
2.7	Métodos numéricos iterativos. . . . .	32
2.7.1	Método <i>Steepest Descent</i> . . . . .	33
2.7.2	Método de Newton-Raphson . . . . .	33
2.7.3	Método de Gauss . . . . .	34
2.8	Avaliadores de qualidade do ajuste e critérios de seleção de modelo . . . . .	35
2.8.1	Coefficiente de determinação ajustado ( $R_{aj}^2$ ) . . . . .	35
2.8.2	Desvio padrão residual ( <i>DPR</i> ) . . . . .	35
2.8.3	Critério de informação de Akaike (AIC) . . . . .	36
2.8.4	Curvaturas de Bates e Watts. . . . .	36
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS . . . . .</b>	<b>38</b>
3.1	Material . . . . .	38
3.2	Metodologia . . . . .	41
3.2.1	Modelos ajustados . . . . .	41
3.2.2	Análise de resíduos. . . . .	42
3.2.3	Intervalos de confiança para os parâmetros . . . . .	43
3.2.4	Avaliação e comparação dos modelos. . . . .	43
3.2.5	Recursos computacionais . . . . .	44

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .</b>	<b>45</b>
4.1	Dejetos líquidos incorporados e na superfície do solo . . . . .	48
4.2	Palha incorporada e na superfície do solo . . . . .	53
4.3	Palha + Dejetos líquidos incorporados e na superfície do solo . . . . .	56
4.4	Cama sobreposta incorporada e na superfície do solo . . . . .	60
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>64</b>
	<b>REFERÊNCIAS. . . . .</b>	<b>65</b>
	<b>ANEXO . . . . .</b>	<b>72</b>

# 1 INTRODUÇÃO

O tempo de decomposição da matéria orgânica depende da composição bioquímica dos resíduos, condições físicas e químicas do solo. O comportamento dos microrganismos é alterado pelo modo de preparo, manejo, entre outros fatores, que prejudicam ou favorecem a qualidade do solo. Estudos apontam que a quantidade de  $\text{CO}_2$  liberada é maior no início da decomposição, visto que é mineralizado o carbono facilmente degradável e, com o tempo, essa quantidade é reduzida, sendo mineralizado o carbono de mais difícil decomposição. Sendo assim, a curva de mineralização do carbono tem aspecto sigmoidal e seu comportamento é descrito por modelos exponenciais que são não-lineares.

A biomassa microbiana influi na dinâmica dos nutrientes e na fertilidade do solo, é a parte viva da matéria orgânica, sendo constituída por bactérias, fungos e microfauna. A matéria orgânica no solo é utilizada pelos organismos que aproveitam o carbono (C), durante as reações de oxidação respiratória, utilizando a energia para sua manutenção e crescimento. Assim, os resíduos são a base para a energia e também fonte de carbono na síntese de novas células dos microrganismos. As células microbianas recebem energia pela oxidação de compostos orgânicos. O  $\text{CO}_2$  é o resultado final do metabolismo energético dos microrganismos, assim a quantidade de  $\text{CO}_2$  liberada é utilizada como indicadora do estágio de decomposição e da atividade microbiana dos resíduos e matéria orgânica do solo (PULROLNIK, 2009). Além disso, é necessário compreender a questão ambiental, já que o  $\text{CO}_2$  emitido na atmosfera contribui para o efeito estufa e, consequentemente, para o aquecimento global.

Visando a melhor qualidade do solo, pesquisadores têm demonstrado, cada vez mais interesse em compreender a mineralização do carbono. Uma maneira de identificar esse comportamento é por meio do uso de modelos de regressão para descrever esse fenômeno. Nesse sentido, o uso de modelos de regressão não lineares tem ganhado destaque na literatura, pois além de apresentarem bons ajustes, esses modelos têm a vantagem de fornecer interpretação prática das estimativas dos parâmetros.

Um aspecto comum no estudo de medidas repetidas ao longo do tempo é que os resíduos podem estar relacionados, apresentando estruturas de dependência entre si e um bom ajuste deve considerar a modelagem dessa dependência residual.

Este trabalho foi realizado com o objetivo de descrever as curvas de mineralização do  $\text{CO}_2$ , com base na porcentagem de carbono mineralizado da palha de aveia e dejetos de suínos aplicados na superfície ou incorporados ao solo. Para isso, foram utilizados modelos não lineares unicompartimentais ou bicompartimentais, considerando-se erros independentes e estruturas de erros autocorrelacionados de primeira ordem, comparando-se os modelos para a escolha do mais adequado. Além disso, foi estimado o tempo de meia-vida dos resíduos em função do modelo escolhido e da incorporação ou não do resíduo no solo.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção é apresentada uma revisão de literatura sobre a mineralização do carbono no solo, os modelos não-lineares e a estimação dos parâmetros desses modelos, bem como os avaliadores de qualidade de ajuste.

### 2.1 Decomposição da matéria orgânica e de suas frações

Sempre que tem-se medidas observadas, ao longo do tempo, há uma relação entre as variáveis, sendo mais indicado e vantajoso modelar esta relação por meio de modelos de regressão do que comparar por teste de médias. Apesar disso, alguns autores comparam o carbono mineralizado ao longo do tempo utilizando teste de médias (BALOTA; CHAVES, 2010; FLAVEL; MURPHY, 2006; LOSS et al., 2014; MOITINHO et al., 2013; SOUZA COSTA et al., 2008).

Giacomini et al. (2008) avaliaram a mineralização do carbono da palha de aveia, dejetos líquidos e cama sobreposta de suínos aplicados na superfície ou incorporados ao solo. O trabalho foi realizado em laboratório e para incubação, utilizou-se um argissolo coletado na camada de 0-0,1 metro de área que vinha sendo manejada em sistema plantio direto. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente ao acaso com quatro repetições e nove tratamentos. A mineralização do carbono nos diferentes tratamentos foi avaliada por meio da emissão de C-CO<sub>2</sub>. A medida da emissão de C-CO<sub>2</sub> foi realizada aos 3, 5, 9, 14, 20, 25, 30, 35, 45, 55, 65 e 80 dias do início da incubação. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância, enquanto as médias de tratamentos foram comparadas por teste de médias. Os autores observaram que a incorporação dos materiais orgânicos ao solo não resultou em maior mineralização do carbono, quando comparado à permanência desses na superfície do solo e que, ao final do período, observou-se que foram mineralizados 59% do carbono dos dejetos líquidos e apenas 23% do carbono da cama sobreposta.

Zeng et al. (2010) tiveram como objetivo avaliar a dinâmica de decomposição de resíduos vegetais de qualidade variável em sistemas agroflorestais

e determinar se os efeitos interativos existem no processo de decomposição de resíduos de espécies mistas. Foram avaliados 10 tratamentos, compostos por folhas e resíduos de culturas (raízes finas e palhas) das culturas de milho e amendoim, puros ou consorciados e um tratamento testemunha (somente solo). Depois de 1, 3, 7, 14, 21, 35 e 49 dias da incubação, a produção de  $\text{CO}_2$  foi medida. Foi feita análise de variância e as médias dos tratamentos comparadas por teste de médias. As raízes de amendoim foram decompostas mais rapidamente do que outros resíduos individuais, em razão das suas elevadas concentrações de nitrogênio e fósforo e baixa relação C/N.

A decomposição de resíduos culturais puros e o efeito de resíduos consorciados, formados por diferentes composições químicas e combinados com distintos sistemas de manejo têm sido estudados com a finalidade de compreender esse fenômeno e melhorar a qualidade do solo para se ter mais produtividade das culturas e menor degradabilidade dos solos (LOVATO et al., 2004).

A decomposição e a liberação de N de resíduos culturais provenientes de plantas de cobertura, cultivadas solteiras e consorciadas foram estudadas por Aita e Giacomini (2003). O estudo foi realizado com os seguintes resíduos culturais: aveia preta, ervilhaca comum e nabo forrageiro. Foram cinco tratamentos: três dos resíduos culturais solteiros e dois consorciados (32% aveia preta + 68% ervilhaca comum e 51% aveia preta + 49% ervilhaca comum). A avaliação da decomposição e da liberação de N dos resíduos culturais foi feita de acordo com o tempo, realizando-se coletas aos 15, 29, 43, 59, 71, 82, 112 e 182 dias da instalação das parcelas. Foram ajustados dois modelos não-lineares aos dados obtidos para a obtenção das taxas de decomposição da matéria seca dos resíduos culturais das plantas de cobertura. Os dois modelos ajustados têm a seguinte equação matemática: (1)  $\text{MSR} = Ae^{-k_a t} + (100 - A)$ ; (2)  $\text{MSR} = Ae^{-k_a t} + (100 - A)e^{-k_b t}$  em que MSR = percentagem de matéria seca no tempo  $t$  (dias);  $k_a$ ,  $k_b$  = taxas constantes de decomposição da matéria seca do compartimento mais facilmente decomponível ( $A$ ) e do compartimento mais recalcitrante ( $100 - A$ ), respectivamente. Os dois modelos em estudo consideram que a matéria seca dos

resíduos culturais podem ser divididos em dois compartimentos. No modelo assintótico (1), apenas a matéria seca do compartimento mais facilmente decomponível (A) é transformada. No modelo exponencial duplo (2), a matéria seca dos dois compartimentos diminui exponencialmente a taxas constantes, sendo que a primeira fração é transformada a taxas mais elevadas do que a segunda, que é de mais difícil decomposição (recalcitrante).

Os autores escolheram o modelo em cada tratamento com base nos valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ). O modelo que melhor se ajustou aos valores de matéria seca remanescente, observados na aveia e no nabo solteiro foi o assintótico, enquanto o modelo exponencial duplo foi o mais adequado aos valores de matéria seca remanescente dos três tratamentos com ervilhaca. Foi feito teste de médias para comparar as estimativas dos parâmetros dos modelos. Dentre as espécies solteiras, a ervilhaca foi a que apresentou a maior taxa de decomposição ( $0,06119 \text{ dia}^{-1}$ ) da matéria seca do compartimento mais facilmente decomponível. A presença da aveia nos consórcios com ervilhaca reduziu em 30% ( $0,04264 \text{ dia}^{-1}$ ) e 50% ( $0,03113 \text{ dia}^{-1}$ ) a decomposição da matéria seca desse compartimento.

Por meio do estudo da quantidade de carbono orgânico nos diferentes manejos, considerando as profundidades e levando em conta a compactação do solo, é possível identificar a melhor forma de preparar o solo para que se tenha um solo de melhor qualidade. Observou-se que as maiores variações na quantidade de carbono ocorrem nas camadas superficiais (CALEGARI et al., 2006; CAMPOS et al., 2013; LOSS et al., 2015).

As quantidades de carbono armazenadas no solo considerando a extensão e diversidade da região dos Cerrados e diferentes tipos de sistemas de manejo, comparativamente ao ecossistema natural foram estimadas por Corazza et al. (1999). As amostras de solo foram coletadas em nove profundidades da superfície até 1 metro em seis sistemas de manejo: vegetação típica do cerrado, reflorestamento de eucalipto, pastagem cultivada, preparo com grade pesada, preparo com arado de discos e plantio direto para determinação do carbono orgânico. O balanço de carbono dos outros sistemas em relação à vegetação típica do cerrado foi utilizada para analisar

o comportamento do solo como fonte ou depósito de C-CO<sub>2</sub>. As alterações mais importantes na dinâmica do carbono, no que se refere a adições, perdas e distribuição, ocorreram nas camadas superficiais. Em comparação à vegetação típica do cerrado, verificou-se que a acumulação de carbono foi maior nos sistemas com menor intensidade de perturbação do solo (plantio direto, pastagem cultivada e reflorestamento de eucalipto) e menor nos sistemas mais perturbados (preparo com arado de discos e preparo com grade pesada). Os solos sob plantio direto, pastagem cultivada e reflorestamento de eucalipto funcionaram como depósito e os solos sob preparo com arado de discos e preparo com grade pesada como fonte de CO<sub>2</sub>.

Silva et al. (2011), em condições de laboratório, avaliaram os efeitos da compactação do solo sobre a atividade microbiana e mineralização do carbono e nitrogênio em dois solos: um oxídico-gibbsítico e um caulínítico. Foram avaliados oito tratamentos (níveis de compactação) para cada tipo de solo. As pressões de compactação foram de 0, 60, 120, 240, 360, 540, 720 e 900 kPa. Após a compactação dos solos, determinou-se a densidade resultante, por meio do novo volume ocupado pelo solo. Procedeu-se a uma incubação aeróbia dos solos, por um período de 35 dias, e a respiração basal (C-CO<sub>2</sub> mineralizado) foi estimada nas duas últimas semanas. Depois do período de incubação, foram realizadas análises químicas e microbiológicas em amostras dos solos: carbono da biomassa microbiana, carbono orgânico total, N total e N mineral. A compactação ocasionou decréscimo da taxa de perda de carbono orgânico total nos dois solos e de C-CO<sub>2</sub> no oxídico-gibbsítico e de carbono da biomassa microbiana em maiores níveis de compactação no caulínítico. Assim, a compactação reduziu a ciclagem de carbono orgânico total, provavelmente, decorrente do aumento da proteção física da matéria orgânica do solo e à menor atividade microbiana.

## **2.2 Descrição da dinâmica de elementos químicos no solo por modelos não-lineares**

A comparação e escolha do melhor modelo de regressão são fundamentais no estudo da liberação e mineralização de elementos químicos no solo. Em

geral, nesse tipo de curva, a liberação ou mineralização começam a taxas maiores nos períodos iniciais e vão decrescendo, ao longo do tempo, até se estabilizar. Nesse sentido, vários autores têm trabalhado com modelos não-lineares, na descrição de elementos químicos no solo (OLIVEIRA et al., 2014; SOUZA et al., 2010) e uma das grandes vantagens é o resumo dos dados em apenas alguns parâmetros com interpretação prática.

Camargo et al. (2002) compararam oito modelos não-lineares na descrição da mineralização do nitrogênio de dez solos, acumulado durante 32 semanas de incubação. Os autores observaram que o melhor ajuste do nitrogênio mineralizado foi obtido com os modelos exponenciais simples. Então, os autores concluíram que o nitrogênio mineralizado tem apenas um compartimento.

Pereira, Muniz e Silva (2005) avaliaram o ajuste de oito modelos não-lineares na descrição da mineralização do nitrogênio no solo, a quantidade acumulada de nitrogênio mineralizada foi observada em onze tempos de incubação até 28ª semana. Considerou-se, para os modelos não lineares, estrutura de erros autorregressivos até segunda ordem, AR(2) e verificou-se a significância dos parâmetros de autocorrelação, a estimação dos parâmetros foi feita pelo método de mínimos quadrados. A seleção dos modelos foi feita, por meio de critérios da qualidade do ajuste: coeficiente de determinação ajustado, quadrado médio do resíduo e erro de predição médio. O modelo que proporcionou melhor qualidade de ajuste ao conjunto de dados foi o de Juma: ( $N_m = \frac{N_0 t}{t^{1/2} + t}$ ) com AR(2), para a mineralização de nitrogênio sem calagem, seguido pelos modelos de Cabrera e Stanford e Smith sem estrutura de erros autorregressivos, tanto para os dados com, quanto para aqueles obtidos sem a correção da acidez do solo.

Zeviani et al. (2012) avaliaram o modelo Michaelis-Menten acrescido de uma constante,  $K = \frac{At}{V+t} + Dt$ , denominado pelo autor de quociente, e o modelo Cabrera (1993) reparametrizado,  $K = A(1 - e^{-\frac{\ln(2)t}{V}}) + Dt$ , denominado exponencial, na liberação de potássio (K) de resíduos orgânicos de origem animal, por meio das curvaturas de Bates e Watts, vício de Box e do estudo das propriedades amostrais dos estimadores de mínimos quadrados,

obtidos por simulação. Os resíduos estudados foram esterco bovino, esterco de codorna, esterco equino e esterco de galinha, que foram incubados com dois solos. O modelo exponencial foi mais adequado, em termos inferenciais e de aplicação prática.

A dinâmica de mineralização do nitrogênio por resíduos orgânicos incubados em amostras de solos com características químicas e texturas distintas foram avaliadas por Oliveira et al. (2013). Foram incubadas amostras de esterco, lodo, composto, substrato e turfa em areia lavada em dois solos. A quantidade de nitrogênio mineralizada foi medida aos 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210, 240 e 270 dias, após o início da incubação. O modelo de Stanford e Smith (1972) foi ajustado às quantidades acumuladas de nitrogênio mineralizado. A mineralização de nitrogênio ocorreu a maiores taxas nos períodos iniciais de incubação. Os esterco de galinha e de codorna propiciaram os maiores teores de nitrogênio mineralizados independentemente do meio utilizado.

### 2.3 Descrição da mineralização do carbono não acumulado

Diversos autores tem estudado a mineralização do carbono não acumulado, modelando essa dinâmica por exponenciais simples ou duplas (FEBRER et al., 2002; MATOS et al., 1998; SILVA et al., 2014; YANG; JANSSEN, 2002; YANG; PAN; YUAN, 2006) com o objetivo de obter e comparar a constante de mineralização de diferentes resíduos.

Khalil et al. (2005) tiveram como objetivo conhecer as características de decomposição e o padrão de liberação de nutrientes de materiais orgânicos adicionados em solos subtropicais. Realizaram um estudo de incubação de seis solos em laboratório em condições aeróbicas, incubaram-se os solos sem matéria orgânica adicionada (controle), com resíduos de trigos, com resíduos de palha e com esterco de galinha. Foi ajustado o modelo exponencial simples ( $X_t = X_0 e^{-kt}$ ) a porcentagem de carbono remanescente dos materiais orgânicos adicionados que permaneceu nos solos para calcular a taxa de decomposição. Os autores concluíram que a perda relativa de carbono adicionado diferiu entre os solos e sua magnitude depende das características

dos materiais orgânicos adicionados que se decompõem, em que esterco de galinha > resíduo de palha > resíduo de trigo.

O efeito de dois níveis de irrigação por aspersão (irrigado e não-irrigado) na dinâmica da matéria orgânica e nos estoques de carbono orgânico no solo, nas condições de clima subtropical úmido, do sul do Brasil, manejado em plantio direto e preparo convencional foram avaliados por Bona et al. (2006). Os sistemas de culturas foram baseados na sucessão aveia preta + ervilhaca, no inverno, e milho, no verão. Amostras de solo de quatro profundidades da superfície até 0,2 metros das parcelas de plantio direto e preparo convencional, com e sem irrigação foram coletadas. Foram ajustadas equações de regressão exponencial simples, para obter as taxas de decomposição do resíduo de aveia preta nos diferentes tratamentos de preparo de solo e de irrigação. Os autores concluíram que a irrigação aumentou a adição de carbono pelas culturas em ambos os sistemas de manejo, porém, isso, não se refletiu em aumento no estoque de carbono orgânico, pelo fato de a irrigação ter aumentado a taxa de decomposição da matéria orgânica em 19%, no solo, em plantio convencional e, em 15%, no solo, em plantio direto. Os estoques de carbono orgânico não diferiram entre os sistemas de preparo de solo, sendo os maiores estoques de carbono orgânico nas camadas superficiais, no solo, em plantio direto contrabalançados por maiores estoques de carbono orgânico, em subsuperfície, no solo, em plantio convencional. A taxa de decomposição dos resíduos de aveia preta aumentou com a suplementação hídrica, no solo, em plantio direto, e os resultados corroboram o efeito da irrigação no aumento da taxa de decomposição da matéria orgânica no solo.

O impacto de sistemas de preparo de solo e culturas nas emissões de longo prazo de C-CO<sub>2</sub> do solo e sua relação com a mineralização do carbono de resíduos culturais foram avaliados por Campos et al. (2011). Foram avaliados dois sistemas de preparo - convencional e plantio direto e três sistemas de culturas: sucessão de monoculturas; rotação de culturas de inverno e rotação intensiva de culturas. Durante dois anos, em intervalos fixos de 14 dias, foram feitas 48 medições de C-CO<sub>2</sub>. O modelo exponencial simples

foi ajustado aos dados de decomposição dos resíduos culturais. A mineralização do carbono dos resíduos de soja foi semelhante entre os sistemas de preparo de solo, enquanto que para os resíduos de aveia preta, trigo e milho a mineralização do carbono foi maior no preparo convencional do que no plantio direto.

A produção de fitomassa e a decomposição de resíduos culturais de plantas de cobertura, em culturas puras e consorciadas foram avaliadas por Doneda et al. (2012). Foram avaliados nove tratamentos, sendo quatro constituídos por plantas de cobertura em culturas puras e cinco por consórcios. A pesagem e determinação da matéria seca remanescente foram realizadas aos 7, 14, 21, 28, 57, 117 e 164 dias após a colocação de bolsas no campo. A taxa de decomposição dos resíduos culturais das plantas de cobertura foi estimada ajustando-se o modelo de regressão não-linear  $MSR = Ae^{-k_a t} + (100 - A)e^{-k_b t}$  aos valores observados, em que, MSR = percentagem de matéria seca remanescente no tempo t (dias); e  $k_a, k_b$  = taxas constantes de decomposição da matéria seca do compartimento mais facilmente decomponível (A) e do compartimento mais recalcitrante (100-A), respectivamente. A análise estatística, dos dados obtidos para a produção de matéria seca, acúmulo de N e relação C/N, foi feita por meio da análise da variância, e as médias dos tratamentos foram comparadas por teste de médias. Por meio do consórcio entre as espécies de cobertura, foi possível reduzir a taxa de decomposição dos resíduos culturais, em comparação com as culturas puras da leguminosa e da crucífera.

## 2.4 Descrição da mineralização do carbono acumulado

Dentre as várias aplicações dos modelos não-lineares, destaca-se seu uso no estudo da dinâmica de elementos químicos no solo (ANDRADE et al., 2013, 2015; MANTOVANI et al., 2006; PAULA et al., 2013; REIS; RODELLA, 2002), sendo que o modelo mais utilizado para descrever a mineralização do carbono acumulado é o Stanford e Smith.

Alves et al. (1999) avaliaram a capacidade de mineralização de carbono e de nitrogênio de vinte solos de Pernambuco (10 da zona úmida

e 10 da semiárida) incubando-se amostras da profundidade de 0-0,2 metros durante 20 semanas e da profundidade de 0,2-0,4 metros, durante 4 semanas e, medindo-se, periodicamente, o C-CO<sub>2</sub> liberado e o nitrogênio mineral acumulado. Foram ajustados, aos dados, o modelo exponencial simples ( $C_t=C_0(1-e^{-kt})$ ), proposto por Stanford e Smith (1972), o modelo exponencial duplo ( $C_t=C_{0q}(1-e^{-k_q t})+C_{0s}(1-e^{-k_s t})$ ) proposto por Molina et al. (1980) e o modelo misto exponencial e linear ( $C_t=C_1(1-e^{-k_1 t})+k_0 t$ ) proposto por Seyfried e Rao (1988). O modelo Molina diminuiu o desvio padrão residual em 9 das 20 amostras de nitrogênio, em relação ao ajuste com exponencial simples; em 2 amostras aumentou o desvio padrão residual e nas outras 9 foi semelhante nos dois tipos de ajuste. Para possibilitar o ajuste de curvas de mineralização com tendência a linearidade nos períodos finais de incubação, foi proposto o modelo Seyfried e Rao. As curvas de mineralização de carbono que, segundo os autores, seguiram padrões semelhantes às de nitrogênio, apenas com maior tendência à linearização no final da incubação. Os autores concluíram que o modelo Molina forneceu resultados mais realistas para a mineralização de nitrogênio e que as curvas de carbono tenderam mais à estabilização final que as de nitrogênio.

Fernández, Cabaneiro e Carballas (1999) estudaram a dinâmica de mineralização do carbono de duas florestas em diferentes altitudes. Os solos foram amostrados em duas profundidades da superfície até 0,1 metro, após altas intensidades de incêndios. Solos queimados e não queimados foram amostrados cinco vezes (1 dia, 1, 8, 12 e 24 meses após o incêndio) durante dois anos, para determinar alterações na concentração de carbono e na atividade potencial de mineralização da matéria orgânica. Amostras de solo, das mesmas florestas não afetadas pelos incêndios, foram utilizadas como controle. O modelo duplo exponencial ( $C_t=C_0(1-e^{-kt})+(TC-C_0)(1-e^{-ht})$ ) foi ajustado aos dados de C-CO<sub>2</sub> liberados acumulados, ao longo do tempo. Quando o erro padrão do modelo duplo exponencial ultrapassou 10% do valor estimado foi ajustado o modelo proposto por Stanford e Smith (1972) sendo que, em muitos casos, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi alto para o modelo duplo exponencial. Em ambos os solos, o incêndio resultou em

uma diminuição significativa na concentração de carbono.

Martines, Andrade e Cardoso (2006) avaliaram a mineralização do carbono orgânico com diferentes doses de lodo de curtume, aplicado em solos com diferentes classes texturais. Os dados foram interpretados na forma de C-CO<sub>2</sub> acumulado até 105 dias de incubação. Foi ajustado o modelo não-linear de Stanford e Smith aos dados e, posteriormente, obtidos os tempos de meia-vida. Foram obtidos valores de coeficiente de determinação superiores a 0,98 em todas as situações e a meia-vida foi, em média, igual a seis dias. Os autores concluíram que, independentemente da classe textural do solo, a atividade microbiana aumenta com a aplicação de doses crescentes de lodo de curtume e que a mineralização do carbono adicionado por meio do lodo de curtume é dividido em duas fases distintas; uma de mineralização intensa, de aproximadamente seis dias, e outra mais lenta, observando-se tendência de redução e estabilização do fluxo de carbono na forma de CO<sub>2</sub>.

As taxas de mineralização de nitrogênio e de carbono foram estimadas por Barreto et al. (2010), além disso, avaliaram os potenciais de mineralização de nitrogênio e de carbono de solos sob plantações de eucalipto de 1,3, 5 e 13 anos de idade. Amostras de solo foram incubadas durante 19 semanas e foram feitas oito medidas neste tempo. A cinética de mineralização, os potenciais de mineralizações e a constante de mineralização de nitrogênio e carbono foram obtidos a partir dos valores acumulados de nitrogênio e de carbono mineralizado, durante as 19 semanas de incubação. Foram ajustados os modelos não-lineares de Molina et al. (1980) e Stanford e Smith (1972) e aos dados. Dos dois modelos analisados, apenas o Stanford e Smith (1972) que considera um único compartimento de nitrogênio, mostrou bom ajuste aos dados de nitrogênio e carbono mineralizados de todos os solos estudados. Os autores concluíram que as quantidades totais de carbono mineralizado diferiram, significativamente, entre as idades e que a taxa e o potencial de mineralização de carbono e nitrogênio não foram influenciados pela idade das plantações do eucalipto.

As taxas de nitrificação do nitrogênio e a mineralização de carbono em solo, em condições de laboratório, após a aplicação de diferentes doses (con-

trole sem adição e adição de 7,5; 15 e 30 m<sup>3</sup>ha<sup>-1</sup>mês<sup>-1</sup>) de dejetos de suínos tratados em biorreatores anaeróbicos foram estimadas por Fernandes et al. (2011). Foram determinadas as taxas diárias de mineralização na forma de C-CO<sub>2</sub> liberado em cada tratamento e calculados os seus respectivos valores acumulados durante o período de incubação. O modelo de Stanford e Smith foi ajustado aos dados obtidos. Os autores concluíram que, em condições de laboratório, a aplicação de quantidade equivalente a 30 m<sup>3</sup>ha<sup>-1</sup> estimulou significativamente a atividade microbiana do solo, o que promoveu um aumento da mineralização do carbono na forma de C-CO<sub>2</sub> liberado durante o período de 26 dias de incubação.

## 2.5 Modelos de regressão

Os modelos de regressão são funções matemáticas que expressam a relação entre duas ou mais variáveis. Segundo Draper e Smith (1998), os modelos de regressão podem ser classificados como lineares, não-lineares e linearizáveis em relação aos seus parâmetros. Considera-se o modelo de regressão como linear quando as derivadas parciais em relação a cada parâmetro do modelo não dependem de nenhum parâmetro. Por outro lado, se, pelo menos, uma derivada parcial em relação aos parâmetros depende de algum parâmetro do modelo este é classificado como não-linear. Considera-se o modelo de regressão como linearizável, se este é não-linear em sua forma inicial, mas, a partir de alguma transformação, pode se tornar linear.

Para os modelos de regressões lineares, é possível obter forma analítica para estimação dos parâmetros, já para os modelos não lineares, não existe forma analítica para a estimação dos parâmetros, sendo necessário o uso de algum método numérico para obter as estimativas aproximadas dos mesmos.

Os modelos não lineares, encontrados na literatura, que descrevem a relação de mineralização do carbono no solo em função do tempo, serão apresentados a seguir.

### 2.5.1 Modelo de Stanford e Smith (1972)

Segundo Gonçalves et al. (2001) Stanford e Smith propuseram seu modelo para descrição da mineralização do nitrogênio (N) no solo. Esses autores consideraram que não é todo N do solo que é pontencialmente mineralizável e propuseram que o processo de mineralização de N segue uma cinética de primeira ordem,

$$\frac{dN}{dt} = -kN,$$

em que  $N = N_0 - N_t$ ;  $N_0$  é o N potencialmente mineralizável;  $N_t$  é o N mineralizado acumulado até o tempo  $t$ ; e  $k$  é a constante de mineralização de N. Integrando-se a expressão é obtida a solução linear, cuja forma exponencial é:

$$N_t = N_0(1 - e^{-kt}).$$

Então, usa-se essa equação com a seguinte notação para mineralização do carbono:

$$C_t = C_0(1 - e^{-kt}),$$

em que  $C_t$  corresponde a porcentagem de carbono mineralizado até o tempo  $t$  (em dias);  $C_0$  é o carbono potencialmente mineralizável;  $k$  é a taxa de mineralização.

De acordo com Alves et al. (1999), esse modelo considera que existe apenas um compartimento de C mineralizável.

As características do modelo Stanford e Smith são as seguintes:

a)  $C_t = C_0$  é assíntota horizontal superior, isto é:

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} (C_0(1 - e^{-kt})) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \left( C_0 - \frac{C_0}{e^{kt}} \right) = C_0$$

b) O modelo de Stanford e Smith não tem ponto crítico e é estritamente crescente. A derivada da função é

$$f'(t) = (C_0(1 - e^{-kt}))'$$

$$= kC_0e^{-kt}$$

Fazendo  $f'(t) = 0$ , os pontos críticos seriam encontrados. Então, deveríamos ter  $kC_0e^{-kt} = 0$ , mas os parâmetros  $k$  e  $C_0$  são estritamente positivos e a exponencial nunca se anula. Logo essa função não tem ponto crítico. E como a derivada é maior que zero para todo valor do domínio, a função é estritamente crescente.

c) Não tem ponto de inflexão.

O ponto de inflexão de uma função é aquele no qual ocorre a mudança de concavidade da curva e é dado pelo valor da variável independente em que a derivada de segunda ordem da função se anula.

A segunda derivada do modelo de Stanford e Smith é dada por:

$$f''(t) = -k^2C_0e^{-kt}$$

Os parâmetros  $k$  e  $C_0$  são sempre positivos e a exponencial nunca se anula, então essa derivada nunca será igual a zero. Logo, esse modelo não tem ponto de inflexão, apresentando concavidade apenas voltada para baixo. Portanto, nesse modelo, a taxa de mineralização começa no máximo e vai decrescendo, ao longo do tempo, até se estabilizar em zero.

d) Tempo de meia-vida  $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)$

O tempo de meia-vida é dado pelo tempo  $t$  em que metade do carbono potencialmente mineralizável é mineralizado, ou seja, quando  $C_t = \frac{C_0}{2}$ .

$$\frac{C_0}{2} = C_0(1 - e^{-kt_{\frac{1}{2}}}) = C_0 - C_0e^{-kt_{\frac{1}{2}}}$$

$$C_0e^{-kt_{\frac{1}{2}}} = \frac{C_0}{2}$$

$$e^{-kt_{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{2}$$

Tomando-se o logaritmo natural de ambos os lados resulta que  $kt_{\frac{1}{2}} = \ln 2$ ,

portanto o tempo de meia-vida é

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}.$$

### 2.5.2 Modelo de Cabrera (1993)

O modelo de Cabrera (1993) tem a seguinte equação:

$$C_t = C_1(1 - e^{-k_1 t}) + k_0 t,$$

em que  $C_t$  corresponde a porcentagem de carbono mineralizado até o tempo  $t$  (em dias);  $C_1$  carbono facilmente mineralizável;  $k_1$  e  $k_0$  são taxas de mineralização.

De acordo com Alves et al. (1999), esse modelo considera um compartimento com mineralização, realizando-se de acordo com uma reação cinética de primeira ordem e outro infinito.

É importante ressaltar que, se o parâmetro  $k_0$  do modelo Cabrera for zero esse modelo é reduzido ao Stanford e Simth.

As características do modelo Cabrera são as seguintes:

a) Não tem assíntota horizontal superior, isto é:

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} (C_1(1 - e^{-k_1 t}) + k_0 t) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \left( C_1 - \frac{C_1}{e^{k_1 t}} + k_0 t \right) = +\infty$$

b) O modelo Cabrera não tem ponto crítico e é estritamente crescente. A derivada da função é

$$\begin{aligned} f'(t) &= (C_1(1 - e^{-k_1 t}) + k_0 t)' \\ &= k_1 C_1 e^{-k_1 t} + k_0 \end{aligned}$$

Fazendo  $f'(t) = 0$ , os pontos críticos seriam encontrados. Então, deveríamos ter  $e^{-k_1 t} = \frac{-k_0}{k_1 C_1}$ , o que não é possível, pois a exponencial nunca assume valor negativo. Logo, essa função não tem ponto crítico. Além disso, como a derivada é maior que zero para todo valor do domínio, a função é estrita-

mente crescente.

c) Não tem ponto de inflexão.

A segunda derivada do modelo Cabrera é dada por:

$$f''(t) = -k_1^2 C_1 e^{-k_1 t}$$

Os parâmetros  $k_1$  e  $C_1$  são sempre positivos e a exponencial nunca se anula, então, essa derivada nunca será igual a zero. Logo, esse modelo não tem ponto de inflexão, apresentando concavidade apenas voltada para baixo.

d) Tempo de meia-vida  $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)$

Visto que o modelo Cabrera não tem assíntota horizontal superior, não é possível obter o tempo de meia-vida desse modelo. Zeviani et al. (2012) propuseram uma parametrização do modelo, pela qual é possível obter o tempo de meia-vida do carbono facilmente mineralizável. Então, neste trabalho, foi utilizado o modelo parametrizado dado por:

$$C_t = C_1 \left(1 - e^{-\frac{\ln 2 t}{v}}\right) + k_0 t,$$

em que o parâmetro  $v$  é o tempo de meia vida do carbono facilmente mineralizável, pois quando  $t = v$  tem-se

$$C_1 \left(1 - e^{-\frac{\ln 2 v}{v}}\right) = C_1 \left(1 - e^{-\ln 2}\right) = C_1 \left(1 - \frac{1}{e^{\ln 2}}\right) = C_1 \left(1 - \frac{1}{2}\right) = \frac{C_1}{2}.$$

Segundo Mischan e Pinho (2014), se os parâmetros de um modelo puderem ser expressos em função dos parâmetros do outro, esses modelos são chamados reparametrizações um do outro. Um modelo com diferentes parametrizações produz os mesmos valores ajustados, porém as propriedades dos estimadores podem ser bastante diferentes. Uma reparametrização do modelo pode fazer com que seu comportamento aproxime-se do linear.

### 2.5.3 Modelo de Molina et al. (1980)

O modelo de Molina tem a seguinte equação:

$$C_t = C_{0q}(1 - e^{-k_q t}) + C_{0s}(1 - e^{-k_s t}),$$

em que  $C_t$  corresponde a porcentagem de carbono mineralizado até o tempo  $t$  (em dias);  $C_{0q}$  carbono facilmente mineralizável;  $C_{0s}$  carbono dificilmente mineralizável;  $k_q$  e  $k_s$  são taxas de mineralização.

De acordo com Alves et al. (1999), esse modelo considera que existem dois compartimentos de C potencialmente mineralizável,  $C_{0q}$  e  $C_{0s}$ , com suas respectivas taxas de mineralização,  $k_q$  e  $k_s$ .

É importante ressaltar que se algum parâmetro do modelo Molina for zero esse modelo é reduzido ao Stanford e Simth.

As características do modelo Molina são as seguintes:

a)  $C_t = C_{0q} + C_{0s}$  é assíntota horizontal superior, já que:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow +\infty} \left( C_{0q}(1 - e^{-k_q t}) + C_{0s}(1 - e^{-k_s t}) \right) &= \\ \lim_{t \rightarrow +\infty} \left( C_{0q} - C_{0q}e^{-k_q t} + C_{0s} - C_{0s}e^{-k_s t} \right) &= \\ \lim_{t \rightarrow +\infty} \left( C_{0q} - \frac{C_{0q}}{e^{k_q t}} + C_{0s} - \frac{C_{0s}}{e^{k_s t}} \right) &= C_{0q} + C_{0s} \end{aligned}$$

b) O modelo Molina não tem ponto crítico e é estritamente crescente. A derivada da função é

$$\begin{aligned} f'(t) &= \left( C_{0q}(1 - e^{-k_q t}) + C_{0s}(1 - e^{-k_s t}) \right)' \\ &= k_q C_{0q} e^{-k_q t} + k_s C_{0s} e^{-k_s t} \end{aligned}$$

Fazendo  $f'(t) = 0$ , os pontos críticos seriam encontrados. Então, deveríamos ter  $k_q C_{0q} e^{-k_q t} + k_s C_{0s} e^{-k_s t} = 0$ , mas os parâmetros  $k_q$ ,  $C_{0q}$ ,  $k_s$  e  $C_{0s}$  são estritamente positivos e as exponenciais nunca se anulam. Logo, essa função não tem ponto crítico. Como a derivada é maior que zero para todo valor do domínio a função é estritamente crescente.

c) Não tem ponto de inflexão.

A segunda derivada do modelo Molina é dada por:

$$f''(t) = -k_q^2 C_{0q} e^{-k_q t} - k_s^2 C_{0s} e^{-k_s t}$$

Os parâmetros  $k_q$ ,  $C_{0q}$ ,  $k_s$  e  $C_{0s}$  são sempre positivos e as exponenciais nunca se anulam, então essa derivada nunca será igual a zero. Logo, esse modelo não tem ponto de inflexão, apresentando concavidade apenas voltada para baixo. Portanto, nesse modelo, a taxa de mineralização começa, no máximo e vai decrescendo, ao longo do tempo, até estabilizar em zero.

d) Tempo de meia-vida  $\left(t_{\frac{1}{2}}\right)$

O tempo de meia-vida é dado pelo tempo  $t$  em que metade do carbono, potencialmente mineralizável, é mineralizado, ou seja, quando  $C_t = \frac{C_{0q} + C_{0s}}{2}$ . Nesse modelo tem-se que:

$$\frac{C_{0q} + C_{0s}}{2} = C_{0q}(1 - e^{-k_q t_{\frac{1}{2}}}) + C_{0s}(1 - e^{-k_s t_{\frac{1}{2}}}) = C_{0q} - \frac{C_{0q}}{e^{k_q t_{\frac{1}{2}}}} + C_{0s} - \frac{C_{0s}}{e^{k_s t_{\frac{1}{2}}}}$$

$$\frac{C_{0q}}{e^{k_q t_{\frac{1}{2}}}} + \frac{C_{0s}}{e^{k_s t_{\frac{1}{2}}}} = C_{0q} + C_{0s} - \frac{C_{0q} + C_{0s}}{2} = \frac{C_{0q} + C_{0s}}{2}.$$

Tomando-se o logaritmo natural de ambos os lados, resulta que

$$\ln C_{0q} - k_q t_{\frac{1}{2}} + \ln C_{0s} - k_s t_{\frac{1}{2}} = \ln(C_{0q} + C_{0s}) - \ln 2.$$

Portanto, o tempo de meia-vida é

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln C_{0q} + \ln C_{0s} - \ln(C_{0q} + C_{0s}) + \ln 2}{k_q + k_s}.$$

## 2.6 Estimação dos parâmetros em modelos não-lineares

Para estimar os parâmetros em modelos de regressão não-lineares o método mais utilizado é o método dos mínimos quadrados (SMYTH, 2002). O método dos mínimos quadrados é, puramente, matemático e não exige nenhuma pressuposição para ser aplicado, mas para se inferir sobre os

parâmetros estimados é preciso que as pressuposições básicas de um modelo de regressão sejam atendidas.

O método de mínimos quadrados consiste em minimizar a soma de quadrados dos erros. Dado o modelo não linear  $Y_i = f(X_i, \beta) + \varepsilon_i$ , observe que o erro é dado por  $\varepsilon_i = Y_i - f(X_i, \beta)$ . O estimador para o vetor de parâmetros  $\beta$  é dado pelo vetor  $\hat{\beta}$  que minimiza a soma de quadrados dos erros:

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = [Y_i - f(X_i, \beta)]^2.$$

A soma de quadrados dos erros,  $\sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2$ , pode ser escrita em notação matricial, da seguinte forma

$$\varepsilon' \varepsilon = [Y - F(\beta)]'[Y - F(\beta)],$$

em que

$$Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix}, \quad F(\beta) = \begin{bmatrix} f(X_1, \beta) \\ f(X_2, \beta) \\ \vdots \\ f(X_n, \beta) \end{bmatrix} \quad e \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}.$$

Então,

$$\varepsilon' \varepsilon = Y'Y - Y'F(\beta) - F(\beta)'Y + F(\beta)'F(\beta).$$

Derivando a forma quadrática  $\varepsilon' \varepsilon$  em relação a  $\beta$  e igualando-se essa derivada a zero é obtido o ponto de mínimo. Então,

$$\frac{\partial \varepsilon' \varepsilon}{\partial \beta} = -2Y' \frac{\partial F(\hat{\beta})}{\partial \beta} + \frac{\partial F'(\hat{\beta})}{\partial \beta} \times F(\hat{\beta}) + F'(\hat{\beta}) \frac{\partial F(\hat{\beta})}{\partial \beta} = 0.$$

Seja  $\frac{\partial F(\hat{\beta})}{\partial \beta} = X$  e observando que a segunda parcela é igual a terceira, o sistema de equações normais fica da seguinte forma,

$$\frac{\partial \varepsilon' \varepsilon}{\partial \beta} = -2Y'X + 2F'(\hat{\beta})X = 0.$$

Então,

$$X'F(\hat{\beta}) = X'Y.$$

Pela definição de modelos não-lineares, pelo menos uma derivada parcial de  $X$  depende dos parâmetros. Portanto,  $F(\hat{\beta})$  e  $X$  dependem de  $\beta$ . Desse modo, não é possível obter forma fechada para encontrar a solução  $\hat{\beta}$ , sendo utilizados métodos numéricos para aproximação da solução (DRAPER; SMITH, 1998).

De acordo com a estrutura dos erros, a estimação dos parâmetros em modelos de regressão podem ser feitas pelos seguintes métodos: mínimos quadrados ordinários, ponderados ou generalizados.

Segundo Draper e Smith (1998), o método de mínimos quadrados ordinários é utilizado quando os erros têm distribuição normal, são independentes e identicamente distribuídos, ou seja,  $\varepsilon \sim N(0, I\sigma^2)$ , em que  $I$  é a matriz identidade.

Segundo Sousa (1998), o método de mínimos quadrados ponderados deve ser utilizado quando houver heterogeneidade de variâncias. Nesse caso, considera-se o modelo linear:

$$Y = X\beta + u$$

e admite-se que  $u \sim N(0, D\sigma^2)$ . Então  $E[u] = 0$  e  $Var[u] = D\sigma^2$ , em que  $D$  é uma matriz diagonal, positiva definida com os pesos que ponderam a variância. Seja uma matriz simétrica não singular  $P$  tal que  $D = P'P = PP'$  e  $Z = X\beta + \varphi$  um novo modelo. Se

$$\begin{aligned} \varphi &= P^{-1}u, \text{ tem-se } E[\varphi] = E[P^{-1}u] = P^{-1}E[u] = 0 \text{ e} \\ Var[\varphi] &= E[\varphi\varphi'] - [E[\varphi]]^2 = E[P^{-1}uu'P^{-1}] = P^{-1}V\sigma^2P^{-1} \\ &= \sigma^2P^{-1}PPP^{-1} = \sigma^2I. \end{aligned}$$

Multiplicando-se por  $P^{-1}$  cada termo do modelo  $Y = X\beta + u$ , obtém-se o novo modelo:

$$P^{-1}Y = P^{-1}X\beta + P^{-1}u \Leftrightarrow Z = Q\beta + \varphi,$$

em que  $\varphi = P^{-1}u \sim N(0, \sigma^2 I)$ . Então, aplicando-se o método dos mínimos quadrados ordinários, o sistema de equações normal (SEN) fornece:

$$X'V^{-1}X\hat{\beta} = X'V^{-1}Y,$$

cuja solução é:

$$\hat{\beta} = (X'V^{-1}X)^{-1}X'V^{-1}Y.$$

De acordo com Hoffmann e Vieira (1998), o método de mínimos quadrados generalizados é utilizado quando os erros apresentarem dependência residual e heterogeneidade de variâncias.

Seja o modelo

$$y = X\beta + u,$$

em que  $E[u] = 0$ ,  $E[uu'] = V\sigma^2$  e  $V$  é uma matriz simétrica positiva definida de dimensão  $n$  diretamente associada à matriz de variâncias e covariâncias dos erros. Os elementos da diagonal principal ponderam a variância e os elementos fora dela indicam a correlação dos resíduos. Se os erros são correlacionados na forma de um processo autorregressivo estacionário de primeira ordem AR(1), por exemplo,  $u_t$  é da seguinte forma:

$$u_t = \phi u_{t-1} + \varepsilon_t,$$

em que  $\phi$  é o parâmetro de autocorrelação e  $\varepsilon_t$  é o erro puro. Assim,  $E[\varepsilon_t] = 0$ ,  $E[\varepsilon_t^2] = \sigma^2$ ,  $E[\varepsilon_t \varepsilon_{t-h}] = 0$  se  $h \neq 0$  e  $-1 \leq \phi \leq 1$ .

De maneira análoga ao método dos mínimos quadrados ponderados, encontra-se  $\hat{\beta}$ :

$$\hat{\beta} = (X'V^{-1}X)^{-1}X'V^{-1}Y.$$

## 2.7 Métodos numéricos iterativos

Como observado na seção anterior, para estimar os parâmetros em modelos não-lineares é necessário o uso de métodos numéricos iterativos. Nas iterações o objetivo será encontrar uma sequência  $\beta^0, \beta^1, \dots, \beta^N$  de vetores nos parâmetros tal que  $\beta^N$  minimize  $F(\beta)$ . Dado um vetor inicial  $\beta^0$ , cada elemento seguinte da sequência será baseado no anterior, adicionado um vetor  $\zeta^n$ , ou seja,  $\beta^n$  determina  $\beta^{n+1}$ . Assim,

$$\beta^{n+1} = \beta^n + \zeta^n,$$

para  $n = 0, 1, \dots, N$ .

Geralmente, pretende-se minimizar  $F(\beta)$ , então requer que  $F(\beta^{n+1}) < F(\beta^n)$ .

Considera-se que o método convergiu, se atingido algum critério de parada, como, por exemplo, as atualizações dos parâmetros forem insignificantes ou a diferença da soma de quadrados for desprezível ou parar quando atingir um determinado número de iterações.

Em geral, usam-se os métodos gradientes para se obter a solução da função, pois esses métodos escolhem a direção do gradiente que é a direção de maior crescimento ou decrescimento da função. Então, o objetivo é encontrar um tamanho de passo adequado  $t$  e uma direção  $\delta$  tal que

$$F(\beta^n + t\delta) < F(\beta^n).$$

Denominando-se o gradiente da função

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \beta} \right|_{\beta^n}$$

por  $\gamma^n$ , pode-se escolher

$$\delta = -P^n \gamma^n,$$

em que  $P^n$  é alguma matriz positiva definida. Uma forma geral das iterações é dada por:

$$\beta^{n+1} = \beta^n - t^n P^n \gamma^n,$$

em que  $t^n$  é o tamanho do passo na  $i$ -ésima iteração.

De forma geral, os métodos gradientes são diferenciados pelo passo de direção ou pela direção da matriz  $P^n$  (BARD, 1974). Neste trabalho, serão apresentados o método *Steepest Descent*, Newton e de Gauss.

De acordo com Mischan e Pinho (2014), o método *Steepest Descent* concentra a atenção na função soma de quadrados do erro, calculando as derivadas da função em relação a cada parâmetro e estudando a variação dessas derivadas a cada passo do processo iterativo, sendo que, nesse método, a convergência pode ocorrer com muita lentidão. Já, os métodos de Newton e de Gauss, linearizam a função, pela utilização da série de Taylor e concentram a atenção na própria função não linear, sendo que, nesse caso, o problema é reduzido ao ajustamento de uma regressão linear múltipla.

### 2.7.1 Método *Steepest Descent*

No método de *Steepest Descent* escolhe-se

$$P^n = I_{(p+1)}$$

em todas as iterações, em que  $(p+1)$  é a dimensão da matriz de parâmetros.

Embora esse método seja muito simples, pode convergir muito lentamente, sendo, assim, não é muito recomendado, na maioria dos casos, principalmente se não estiver próximo da solução.

### 2.7.2 Método de Newton-Raphson

No Método de Newton-Raphson ou simplesmente Algoritmo de Newton usa-se a inversa da matriz Hessiana para especificar o passo de direção em cada iteração. Então,

$$P^n = \left[ \frac{\partial^2 F(\beta)}{\partial \beta \partial \beta'} \Big|_{\beta^n} \right]^{-1}.$$

Na sequência, a Hessiana de  $F(\beta)$  em  $\beta^n$  será denotada por  $\pi^n$ . Essa matriz de direção é escolhida, pois aproxima-se  $F(\beta)$  em  $\beta^n$  por sua expansão em

série de Taylor até o termo quadrático

$$F(\beta) \simeq F(\beta^n) + \gamma^n (\beta - \beta^n) + \frac{1}{2} (\beta - \beta^n)' \pi^n (\beta - \beta^n).$$

A primeira condição para se obter um mínimo é derivar a função e igualar a zero. Então:

$$\gamma^n + \pi^n (\beta - \beta^n) = 0$$

ou

$$\beta = \beta^n - (\pi^n)^{-1} \gamma^n.$$

Em geral, a matriz Hessiana pode não ser positiva definida fora da vizinhança do mínimo e, assim, as iterações podem levar a um ponto máximo ou de sela. Como consequência, esse passo pode não ser aceitável e não vai convergir.

### 2.7.3 Método de Gauss

O método de Gauss, às vezes chamado de método de Gauss-Newton, é para o caso específico de minimizar a soma de quadrados do erro. Dada a função

$$F(\beta) = \varepsilon' \varepsilon = [y - f(\beta)]' [y - f(\beta)],$$

a Hessiana de  $F(\beta)$  é

$$\pi(\beta) = 2Z(\beta)'Z(\beta) - 2 \sum_{t,t'=1}^n [y_t - f_t(\beta)] \left[ \frac{\partial^2 f_{t'}(\beta)}{\partial \beta \partial \beta'} \Big|_{\beta_n} \right],$$

em que  $Z(\beta) = \left[ \frac{\partial f}{\partial \beta'} \Big|_{\beta_n} \right]$ . Neste método, assume-se que a média de  $e_t = y_t - f_t(\beta)$  é zero, então  $2Z(\beta)'Z(\beta)$  é assumida como a aproximação para  $F(\beta)$ . Consequentemente,

$$P_n = [2Z(\beta)'Z(\beta)]^{-1}$$

(BARD, 1974).

## 2.8 Avaliadores de qualidade do ajuste e critérios de seleção de modelo

Obtidas as estimativas dos parâmetros de cada modelo, é necessário utilizar critérios para avaliar a qualidade de ajuste dos modelos, bem como para selecionar e indicar o modelo que melhor descreva o fenômeno em estudo.

### 2.8.1 Coeficiente de determinação ajustado ( $R_{aj}^2$ )

O coeficiente de determinação ajustado foi obtido por meio da expressão:

$$R_{aj}^2 = 1 - \frac{(n - i)(1 - R^2)}{n - p},$$

em que:

$n$  é o número de observações utilizadas no ajuste do modelo;

$p$  é o número de parâmetros presentes no modelo;

$i$  está relacionado ao ajuste de intercepto sendo igual a 1 se houver intercepto no modelo e 0 em caso contrário;

$$R^2 = 1 - \frac{SQR}{SQT}$$

$SQR = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$  é a soma de quadrados do resíduo e

$SQT = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2$  é a soma de quadrados total.

### 2.8.2 Desvio padrão residual ( $DPR$ )

O desvio padrão residual foi estimado por:

$$DPR = \sqrt{QME},$$

em que:

$$QME = \frac{SQR}{n - p},$$

sendo QME o quadrado médio residual.

### 2.8.3 Critério de informação de Akaike (AIC)

O critério de informação de Akaike (AIC) foi obtido, por meio da expressão:

$$AIC = -2\ln L(\hat{\beta}) + 2p,$$

em que:

$p$  é o número de parâmetros presentes no modelo e  $\ln L(\hat{\beta})$  é o valor do logaritmo natural do máximo da função de verossimilhança, considerando as estimativas dos parâmetros.

### 2.8.4 Curvaturas de Bates e Watts

Bates e Watts (1980) quantificaram as não-linearidades presentes nas aproximações lineares (por série de Taylor) em torno do valor estimado, utilizando o conceito geométrico de curvatura. Esses autores mostraram que a não-linearidade de um modelo pode ser dividida em duas componentes:

i) não-linearidade intrínseca  $c^l$ : mede a curvatura do espaço de estimação no espaço amostral, esta associada com o local da solução. Em modelos lineares o espaço de estimação é uma reta, um plano ou hiperplano então esta não-linearidade é nula. Por outro lado, em modelos não-lineares, o espaço de estimação é uma curva e não se altera, em razão de reparametrizações do modelo. A não linearidade intrínseca mede a extensão dessa curva (FERNANDES et al., 2014; MAZUCHELI; ACHCAR, 2002).

ii) não-linearidade, em decorrência do efeito de parâmetros  $c^{\theta}$ : indica o valor máximo do efeito da parametrização na não linearidade do modelo. A medida que o modelo se afasta do linear seu valor aumenta. Essa curvatura, ao contrário da curvatura intrínseca, depende da parametrização escolhida, sendo que uma reparametrização do modelo pode mudar, consideravelmente, o valor dessa não-linearidade (FERNANDES et al., 2014;

MAZUCHELI; ACHCAR, 2002).

Segundo Fernandes et al. (2014), uma forma simplificada de estudar a não-linearidade é, por meio da curvatura quadrática média (RMS). Calculam-se as estatísticas  $c^l \sqrt{F_{(p,n-p)}}$  e  $c^\theta \sqrt{F_{(p,n-p)}}$ , sendo  $c^l$  a RMS intrínseca,  $c^\theta$  a RMS de efeito paramétrico e  $F_{(p,n-p)}$  o quantil da distribuição  $F$  com  $p$  e  $(n - p)$  graus de liberdade. Menores valores para essas estatísticas indicam o modelo mais próximo do linear, fazendo com que as estimativas de mínimos quadrados sejam mais confiáveis.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os dados de mineralização do carbono no solo analisados e a forma como eles foram obtidos, bem como a metodologia de análise dos mesmos, por meio dos modelos não-lineares.

#### 3.1 Material

Os dados utilizados para ajustes dos modelos foram extraídos de Giacomini et al. (2008) e correspondem aos resultados de um experimento conduzido com o objetivo de avaliar a mineralização do C de palha de aveia, dejetos líquidos e cama sobreposta de suínos aplicados na superfície ou incorporados ao solo. O trabalho foi realizado no Laboratório de Microbiologia do Solo e do Ambiente do Departamento de Solo da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) - RS. Para a incubação, os autores utilizaram um Argissolo Vermelho distrófico arênico, coletado na camada de 0 - 10 cm de uma área que vinha sendo manejada em sistema de plantio direto. Após a retirada dos resíduos culturais remanescentes na superfície, o solo foi homogeneizado e peneirado em malha de 4 mm, sendo armazenado úmido em sacos plásticos, em temperatura ambiente, por 13 dias até o momento da incubação. No momento da coleta, o solo apresentou  $150 \text{ g kg}^{-1}$  de argila, pH em água de 5,2 e  $18 \text{ g kg}^{-1}$  de matéria orgânica.

O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado, com quatro repetições e nove tratamentos, que foram: T1-Solo (S), T2-Solo + Palha Incorporada (PInc), T3-Solo + Palha em Superfície (PSup), T4-Solo + Cama Sobreposta Incorporada (CSInc), T5-Solo + Cama Sobreposta em Superfície (CSSup), T6-Solo + Dejetos Líquidos Incorporados (DLInc), T7-Solo + Dejetos Líquidos em Superfície (DLSup), T8-Solo + Palha Incorporada + Dejetos Líquidos Incorporados (PInc+DLInc) e T9-Solo + Palha em Superfície + Dejetos Líquidos em Superfície (PSup+DLSup). Os materiais experimentais foram acondicionados em incubadora na ausência de luz e temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . A umidade do solo foi ajustada para a capacidade de campo e mantida nesse nível, mediante adição periódica de água. Na

Figura 1, são mostrados alguns dos tratamentos avaliados na incubação.



Figura 1: Alguns tratamentos avaliados na incubação (GIACOMINI, 2005). T1-Solo T7-DejetosLíquidosSuperfície T9-Palha+DejetosLíquidosSuperfície T5-CamaSobrepostaSuperfície T3-PalhaSuperfície T2-PalhaIncorporada

Cada unidade experimental foi montada separadamente. Em recipientes cilíndricos de acrílico, com 6,0 cm de altura e 5,3 cm de diâmetro interno, foram colocados 92,6 g de solo úmido (85,0 g solo seco a 105,0 °C), cuja umidade foi elevada à capacidade de campo. A altura da camada de solo dentro de cada recipiente foi de, aproximadamente, 5 cm. A forma como o solo foi umedecido variou conforme o tratamento. Naqueles tratamentos em que os materiais orgânicos foram acrescentados à superfície do solo, adicionaram-se, em cada frasco de acrílico, 46,3 g de solo e após, três mL de água. Em seguida, adicionaram-se o restante do solo (46,3 g) e, na superfície desse, os materiais orgânicos, conforme os diferentes tratamentos. Com exceção dos tratamentos com DL, nos demais tratamentos, foram aplicados

4,1 mL de água sobre os resíduos orgânicos, para atingir a capacidade de campo. Nos tratamentos com incorporação, o solo foi adicionado ao frasco de uma só vez (92,6 g) e, após, foram acrescentados 7,1 mL de água nos tratamentos sem DL e 3 mL de água nos tratamentos com DL. A mistura do solo úmido com os materiais orgânicos foi feita manualmente com auxílio de espátula.

A mineralização do C nos diferentes tratamentos foi avaliada por meio da emissão de C-CO<sub>2</sub>. Para isso, foram montadas 36 unidades experimentais (9 tratamentos x 4 repetições), em que cada recipiente de acrílico foi acondicionado no interior de um frasco de vidro com capacidade de 800 mL. Três unidades foram utilizadas como prova em branco, em que se colocou somente NaOH para captar o C-CO<sub>2</sub> presente no ar dos frascos. A avaliação da emissão de C-CO<sub>2</sub>, durante a incubação, foi realizada sempre nas mesmas unidades experimentais. Para evitar que a deficiência de O<sub>2</sub> limitasse a decomposição aeróbia dos materiais orgânicos, os frascos foram periodicamente abertos durante 15 min para aeração. O C-CO<sub>2</sub> liberado em cada tratamento foi captado em 10mL de uma solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, cujo excesso foi titulado com uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Foram feitas as medições da porcentagem do carbono mineralizado aos 3, 5, 9, 14, 20, 25, 30, 35, 45, 55, 65 e 80 dias do início da incubação.

A mineralização do C da palha de aveia e dos dejetos de suínos foi calculada com base nos dados de C-CO<sub>2</sub> medidos em cada data de avaliação. O cálculo da mineralização do C para os tratamentos com o uso isolado de palha e dejetos foi realizado com base na equação 1 e, com o uso da palha conjuntamente com os dejetos com base na equação 2, conforme segue:

$$C_t = \left( \frac{CO_{2ro} - CO_{2s}}{C_{ad}} \right) 100 \quad (1)$$

$$C_t = \left( \frac{CO_{2cpd} - CO_{2cd}}{C_{adp}} \right) 100 \quad (2)$$

sendo  $C_t$  a mineralização do C da palha ou dos dejetos (% do C adicionado);  $CO_{2ro}$  e  $CO_{2s}$  as quantidades de C-CO<sub>2</sub> emitidas (mg kg<sup>-1</sup>) nos

tratamentos com o uso isolado de palha e dejetos de suínos e no tratamento testemunha (S), respectivamente;  $C_{ad}$  o C adicionado ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) com a palha ou com os dejetos;  $CO_2cpd$  e  $CO_2cd$  as quantidades de C- $CO_2$  emitidas ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nos tratamentos com o uso conjunto de palha e dejetos e nos tratamentos com apenas o uso de dejetos, respectivamente; e  $C_{adp}$  o C adicionado ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) com a palha. As características e a quantidade adicionada de palha, DL e CS estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição física e química e quantidades adicionadas ao solo de matéria seca (MS), carbono (C) e nitrogênio (N) com os dejetos líquidos, cama sobreposta e palha de aveia (GIACOMINI et al., 2008).

Resíduo orgânico	MS <sup>(1)</sup>	C	N total	N amoniacal	N nítrico	N orgânico	C/N	pH
----- g kg <sup>-1</sup> -----								
Dejetos líquidos	46	9,7	2,53	1,24	-	1,29	3,8	7,9
Cama sobreposta	477	118,8	10,42	0,94	0,04	9,44	11,2	9,1
Palha aveia	890	432,1	9,30	-	-	-	46,5	-
----- mg kg <sup>-1</sup> solo seco -----								
Dejetos líquidos	2.217	468	121,9	60,0	-	61,9	-	-
Cama sobreposta	15.026	3.742	328,0	30,0	1,0	297,0	-	-
Palha aveia	6.230	3.025	65,0	-	-	-	-	-

<sup>(1)</sup>Os valores de MS, C e N dos dejetos líquidos e da cama sobreposta referem-se à base úmida.

## 3.2 Metodologia

### 3.2.1 Modelos ajustados

Para descrição da mineralização do carbono foram utilizados os modelos não lineares:

a) Stanford e Smith:

$$C_t = C_0(1 - e^{-kt}) + \varepsilon_t;$$

b) Cabrera reparametrizado:

$$C_t = C_1(1 - e^{-\frac{\ln 2t}{v}}) + k_0t + \varepsilon_t;$$

c) Molina:

$$C_t = C_{0q}(1 - e^{-k_q t}) + C_{0s}(1 - e^{-k_s t}) + \varepsilon_t;$$

em que  $C_t$  corresponde a porcentagem de carbono mineralizado até o tempo  $t$  (em dias);  $C_0$  é o carbono potencialmente mineralizável;  $k$ ,  $k_0$ ,  $k_q$  e  $k_s$  são taxas de mineralização;  $C_1$  e  $C_{0q}$  carbono facilmente mineralizável;  $C_{0s}$  carbono dificilmente mineralizável (PEREIRA; MUNIZ; SILVA, 2005);  $v$  tempo de meia-vida (ZEVIANI et al., 2012) e  $\varepsilon_t$  é o erro experimental com média zero e variância  $\sigma^2$  no tempo  $t$ . Quando houver dependência residual, avaliada pelo teste de Durbin-Watson, incorpora-se a componente  $\phi$ , que corresponde ao erro autorregressivo de ordem 1 e  $\lambda_t$ , que corresponde ao ruído branco.

Foram considerados os resíduos independentes ou com estrutura de correlação AR(1), quando necessário, para analisar a porcentagem de carbono mineralizado em função dos dias de incubação, considerando os diferentes resíduos aplicados na superfície ou incorporados ao solo. Portanto, foram realizados 24 ajustes, sendo três modelos para cada um dos oito tratamentos, já que o tratamento T1-Solo (S) foi utilizado como tratamento controle. Esses modelos foram escolhidos, pois descrevem um comportamento exponencial e a mineralização do carbono segue esse padrão (ALVES et al., 1999; MANTOVANI et al., 2006; REIS; RODELLA, 2002).

### 3.2.2 Análise de resíduos

A análise de resíduo é feita para verificar a adequabilidade do modelo. Se os resíduos não forem independentes, identicamente distribuídos, segundo uma normal de média zero e variância constante, o modelo não é adequado. Este desvio deve ser corrigido ou incorporado ao modelo. A princípio, foram estimados os parâmetros do modelo, considerando que todos os pressupostos sobre o vetor de resíduos são atendidos. Foram obtidos os resíduos

ordinários a partir deste ajuste e, em seguida, foi feita a análise de resíduos com base em testes estatísticos.

Para verificação do pressuposto de normalidade foi utilizado o teste de Shapiro-Wilk, cuja hipótese nula é a de que os resíduos seguem uma distribuição normal. Para verificar se a variância residual é homogênea, foi utilizado o teste de Breusch-Pagan, que tem como hipótese nula a variância residual constante. Para verificação do pressuposto de independência dos resíduos, foi utilizado o teste de Durbin Watson. Caso a hipótese nula do teste de Durbin Watson seja rejeitada, tem-se indícios de correlação residual de primeira ordem AR(1) nos resíduos. Apesar dos tempos não serem equidistantes para considerar correlação residual de primeira ordem AR(1), considerou-se a abordagem proposta por Cassiano e Sáfadi (2015).

### 3.2.3 Intervalos de confiança para os parâmetros

Obtidas as estimativas dos parâmetros, e sob a suposição de normalidade dos resíduos, é possível obter intervalos de confiança assintóticos para os parâmetros  $\beta_i$  por:

$$IC(\beta_i)_{1-\alpha} = \hat{\beta}_i \pm t_{(v; \frac{\alpha}{2})} \cdot ep(\hat{\beta}_i),$$

em que  $\hat{\beta}_i$  corresponde a estimativa do parâmetro,  $t_{(v; \frac{\alpha}{2})}$  é o quantil superior da distribuição t de Student, considerando  $\alpha\%$  e o grau de liberdade  $v = n - p$  e  $ep(\hat{\beta}_i) = \sqrt{\hat{V}(\hat{\beta}_i)}$  é o erro padrão da estimativa do parâmetro. O termo  $\hat{V}(\hat{\beta}_i) = (X'X)^{-1}\hat{\sigma}^2$  é uma aproximação da matriz de variância-covariância dos coeficientes de regressão, em que  $X$  é a matriz de primeiras derivadas parciais do modelo e  $\hat{\sigma}^2 = QME$  (DRAPER; SMITH, 1998).

### 3.2.4 Avaliação e comparação dos modelos

Depois de ajustados os modelos, estes foram avaliados com base na qualidade do ajuste. Essa avaliação foi baseada no coeficiente de determinação ajustado ( $R_{aj}^2$ ), sendo que quanto maior seu valor melhor o ajuste e desvio padrão residual (DPR), que é proporcional ao quadrado médio do resíduo

e, portanto, menores valores indicam melhores ajustes. Para selecionar o melhor modelo, foi utilizado o critério de informação de Akaike (AIC) que é proporcional ao quadrado médio do resíduo e, sendo assim, foi escolhido o modelo que apresentasse o menor valor deste. As medidas de curvaturas de Bates e Watts medem a não linearidade do modelo, sendo que o modelo que apresentar os menores valores de não linearidade intrínseca ( $c^\theta$ ) e paramétrica ( $c^t$ ) é mais próximo do linear. Segundo Fernandes et al. (2015) e Zeviani et al. (2012), valores superiores a 0,5 de alguma das medidas de não-linearidade, intrínseca ( $c^\theta$ ) ou paramétrica ( $c^t$ ), indica distanciamento da linearidade, prejudicando a qualidade da inferência sobre os parâmetros.

### 3.2.5 Recursos computacionais

Toda parte computacional envolvida na elaboração deste trabalho foi feita, utilizando-se o *software* estatístico R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2012), desde a estimação dos parâmetros dos modelos, testes estatísticos, até os ajustes gráficos. Para obter o intervalo de confiança dos parâmetros de correlação  $\phi$  foi utilizado o *software* SAS (STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM INSTITUTE - SAS INSTITUTE, 2014).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A princípio foram ajustados os modelos considerando que todas as pressuposições sobre o vetor de erros são aceitas (os resíduos são independentes e identicamente distribuídos, seguindo uma normal de média zero e variância constante ( $\varepsilon \sim N(0, I\sigma^2)$ ). Para verificar se as pressuposições básicas para modelos de regressão em relação aos resíduos foram atendidas, foram realizados os testes de Shapiro-Wilk, Durbin-Watson e Breusch-Pagan, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, para o ajuste do modelo de Stanford e Smith o teste de Shapiro-Wilk foi significativo (valor- $p < 0,05$ ) para o tratamento palha incorporada + dejetos líquidos incorporados, sendo assim, nessa situação não se pode dizer que a pressuposição de que os resíduos são normalmente distribuídos é verdadeira. Então, os intervalos de confiança para os parâmetros deste tratamento são aproximados. Pelo teste de Breusch-Pagan verificou-se que a hipótese de homogeneidade de variâncias residual foi rejeitada para o tratamento dejetos líquidos na superfície (valor- $p < 0,05$ ), portanto os intervalos de confiança para os parâmetros deste modelo são aproximados. Pelo teste de Durbin-Watson percebe-se que a hipótese de independência dos resíduos foi aceita (valor- $p > 0,05$ ) apenas para a cama sobreposta incorporada e na superfície. Para as demais situações houve dependência residual. Desse modo, será apresentado o ajuste com erros autorregressivos de primeira ordem para explicar a dependência dos resíduos. Pereira, Muniz e Silva (2005) compararam oito modelos não lineares na descrição da mineralização do nitrogênio e em dois modelos foi observada autocorrelação residual.

Tabela 2: Valores das estatísticas dos testes de Shapiro-Wilk, Durbin-Watson e Breusch-Pagan, com os respectivos valor-p, aplicados aos resíduos do modelo de Stanford e Smith, para os oito tratamentos.

Tratamento	Shapiro-Wilk	valor-p	Durbin-Watson	valor-p	Breusch-Pagan	valor-p
DLInc	0,9069	0,1949	0,8513	<b>0,0040</b>	3,2242	0,0726
DLSup	0,9476	0,6020	0,9467	<b>0,0140</b>	4,1413	<b>0,0419</b>
PInc+DLInc	0,8410	<b>0,0284</b>	0,4056	<b>0,0000</b>	1,4050	0,2359
PSup+DLSup	0,9779	0,9737	0,8043	<b>0,0100</b>	0,5528	0,4572
PInc	0,9379	0,4719	0,6571	<b>0,0020</b>	0,1353	0,7130
PSup	0,8738	0,0730	0,9968	<b>0,0460</b>	0,7945	0,3727
CSInc	0,9059	0,1890	2,2695	0,9020	0,6966	0,4039
CSSup	0,9373	0,4637	1,8614	0,5600	2,2517	0,1335

DLInc-DejetosLíquidosIncorporados, DLSup-DejetosLíquidosSuperfície, PInc+DLInc-Palha+DejetosLíquidosIncorporados, PSup+DLSup-Palha+DejetosLíquidosSuperfície, PInc-PalhaIncorporada, PSup-PalhaSuperfície, CSInc-CamaSobrepostaIncorporada, CSSup-CamaSobrepostaSuperfície.

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 3, para o ajuste do modelo de Cabrera o teste de Shapiro-Wilk foi significativo (valor-p<0,05) somente para o tratamento palha na superfície. Nessa situação, não se pode dizer que a pressuposição de que os resíduos são normalmente distribuídos é verdadeira, então os intervalos de confiança para os parâmetros desse tratamento são aproximados. Pelo teste de Breusch-Pagan verificou que a hipótese de homogeneidade de variância residual foi aceita para todos os tratamentos (valor-p>0,05). Pelo teste de Durbin-Watson percebe-se que a hipótese de independência dos resíduos foi rejeitada (valor-p<0,05) para os tratamentos dejetos líquidos incorporados e na superfície e palha incorporada + dejetos líquidos incorporados. Desse modo, será apresentado o ajuste com erros autorregressivos de primeira ordem para explicar a dependência dos resíduos desses tratamentos.

Percebe-se que, na Tabela 4, não houve valores para os testes do modelo de Molina para o tratamento cama sobreposta na superfície, pois independente dos valores iniciais fornecidos aos parâmetros do modelo, não houve convergência. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4, para o ajuste do modelo Molina, o teste de Shapiro-Wilk foi não significativo

Tabela 3: Valores das estatísticas dos testes de Shapiro-Wilk, Durbin-Watson e Breusch-Pagan, com os respectivos valor-p, aplicados aos resíduos do modelo de Cabrera, para os oito tratamentos.

Tratamento	Shapiro-Wilk	valor-p	Durbin-Watson	valor-p	Breusch-Pagan	valor-p
DLInc	0,9567	0,7362	1,3223	<b>0,0240</b>	1,1833	0,5534
DLSup	0,9471	0,5956	1,2485	<b>0,0120</b>	0,9754	0,6140
PInc+DLInc	0,9290	0,3698	0,5566	<b>0,0000</b>	3,3562	0,1867
PSup+DLSup	0,9100	0,2133	1,3501	0,0720	1,1246	0,5699
PInc	0,9659	0,8633	1,8394	0,2740	4,9283	0,0851
PSup	0,8564	<b>0,0441</b>	2,1449	0,6600	1,8796	0,3907
CSInc	0,9135	0,2365	2,3268	0,8660	1,1233	0,5703
CSSup	0,9291	0,3709	1,9525	0,5400	3,4960	0,1765

(valor-p>0,05) para os sete tratamentos. Sendo assim, pode-se dizer que a pressuposição de que os resíduos são normalmente distribuídos é verdadeira. Pelo teste de Breusch-Pagan verificou-se que a hipótese de homogeneidade de variâncias residual foi rejeitada para o tratamento palha incorporada (valor-p<0,05). Então, os intervalos de confiança para os parâmetros deste tratamento são aproximados. Pelo teste de Durbin-Watson percebe-se que a hipótese de independência dos resíduos foi aceita (valor-p>0,05) para os sete tratamentos, indicando, assim, que os resíduos de todos os tratamentos foram independentes.

Tabela 4: Valores das estatísticas dos testes de Shapiro-Wilk, Durbin-Watson e Breusch-Pagan, com os respectivos valor-p, aplicados aos resíduos do modelo de Molina, para os oito tratamentos.

Tratamento	Shapiro-Wilk	valor-p	Durbin-Watson	valor-p	Breusch-Pagan	valor-p
DLInc	0,9796	0,9821	1,7342	0,0680	6,0527	0,1091
DLSup	0,9639	0,8374	1,9164	0,1420	2,1385	0,5442
PInc+DLInc	0,9366	0,4552	1,7828	0,1200	3,3420	0,3418
PSup+DLSup	0,9289	0,3689	2,0670	0,3480	1,8646	0,6010
PInc	0,9654	0,8572	1,8188	0,1880	8,9787	<b>0,0296</b>
PSup	0,8794	0,0862	2,1883	0,4300	3,2783	0,3507
CSInc	0,9498	0,6338	2,4930	0,7680	1,1370	0,7680
CSSup	-	-	-	-	-	-

Para o ajuste do modelo de Molina para todos os tratamentos pelo menos um parâmetro pôde assumir valor zero, pois o seu intervalo de confiança conteve o zero. Sendo assim, esses parâmetros podem ser desconsiderados e uma nova reparametrização realizada. Com isso, tem-se a configuração do modelo de Stanford e Smith. Por esse motivo os resultados do modelo não foram apresentados na sequência. Barreto et al. (2010) avaliaram os potenciais de mineralização de nitrogênio e de carbono de solo sob plantações de eucalipto. Foram ajustados os modelos não-lineares Stanford e Smith e Molina aos dados e apenas o modelo Stanford e Smith teve bom ajuste aos dados.

#### 4.1 Dejetos líquidos incorporados e na superfície do solo

Observa-se, na Tabela 5, que para os tratamentos dejetos líquidos incorporados e na superfície do solo, os valores dos coeficientes de determinação ajustado ( $R_{aj}^2$ ) para os modelos não-lineares avaliados com estrutura de erros autorregressivos AR(1) foram superiores a 0,97, o que indica um bom ajuste. Pereira, Muniz e Silva (2005) em estudo da mineralização do nitrogênio, obtiveram valores de  $R_{aj}^2$  também acima de 0,97, considerando como um bom ajuste aos dados. Por outro lado, para esses tratamentos o desvio padrão residual (DPR) foi menor para o modelo Cabrera. Esse avaliador da qualidade do ajuste é proporcional à soma de quadrados dos erros (SQE) e, de acordo com Sousa et al. (2014), quanto menor o valor do desvio padrão residual melhor é o ajuste do modelo.

De acordo com o critério de informação de Akaike (AIC) apresentado na Tabela 5, para o tratamento dejetos líquidos incorporados, foi obtido menor valor deste para o modelo Cabrera. O AIC é proporcional à soma de quadrados dos erros (SQE), então o modelo que apresentar menor valor de AIC é o mais indicado para descrever o fenômeno estudado (AKAIKE, 1974; FERNANDES et al., 2014). Sendo assim, é observado que esse tratamento tem dois compartimentos de carbono mineralizáveis, um que é de fácil mineralização e é mineralizado exponencialmente e outro, mais resistente, que é mineralizado constantemente. Zeviani et al. (2012) avaliaram

dois modelos não-lineares na liberação de potássio de resíduos orgânicos de origem animal e concluíram que o modelo de Cabrera foi mais adequado.

Para o tratamento dejetos líquidos na superfície, observa-se, na Tabela 5, que foi obtido menor valor para o critério de seleção AIC para o modelo de Stanford e Smith. Sendo assim, este modelo foi o mais adequado para descrever este tratamento. Portanto, esse tratamento possui apenas um compartimento de carbono que é mineralizado exponencialmente.

O valor para a não-linearidade intrínseca ( $c^t$ ), para ambos os modelos, foram inferiores ao valor crítico 0,5, e um pouco menores para o modelo de Stanford e Smith. O valor da não linearidade paramétrica ( $c^\theta$ ), apenas para o modelo Cabrera, considerando o tratamento dejetos líquidos, na superfície, foi maior que o valor crítico 0,5, indicando distanciamento da linearidade e, segundo Fernandes et al. (2015), comprometendo a confiabilidade das estimativas obtidas dessa parametrização.

Tabela 5: Avaliadores de qualidade de ajuste dos modelos de Stanford e Smith e Cabrera, para a porcentagem de carbono mineralizada dos dejetos líquidos incorporados e na superfície do solo.

Manejo	Modelo	$R_{aj}^2$	DPR	AIC	$c^\theta$	$c^t$
	Stanford e Smith	0,9769	2,4829	57,9460	0,4035	0,1038
Inc	Cabrera	0,9826	1,9595	55,4920	0,3728	0,1381
	Stanford e Smith	0,9904	3,5389	46,8110	0,3220	0,0619
Sup	Cabrera	0,9912	1,5632	49,7360	0,6259	0,1154

Na Tabela 6, são apresentadas as estimativas dos parâmetros e seus respectivos intervalos de confiança (LI - limite inferior e LS - limite superior) para o modelo Stanford e Smith e Cabrera, ambos com AR(1), para os tratamentos dejetos líquidos incorporados e na superfície do solo. A estimativa para o parâmetro  $k_0$  do modelo de Cabrera para o tratamento dejetos líquidos na superfície incluiu o zero, então este parâmetro pode ser desconsiderado. Fazendo-se uma nova reparametrização tem-se a configuração do modelo de Stanford e Smith, o que faz com que o modelo Cabrera não seja válido para esse tratamento.

Para o tratamento dejetos líquidos incorporados, considerando-se o mo-

delo Cabrera, com base no intervalo de confiança do parâmetro  $C_1$ , este indica que o compartimento de carbono facilmente mineralizável esta entre 37,1 e 51,8% do carbono adicionado. Com base no parâmetro  $v$ , o tempo de meia-vida do carbono facilmente mineralizável foi de 6,6 dias.

Tabela 6: Estimativas para os parâmetros dos modelos de Stanford e Smith e Cabrera, ambos com AR(1) e tempo de meia-vida  $t_{\frac{1}{2}}$ , e seus respectivos intervalos de confiança assintóticos de 95%, no ajuste da porcentagem de carbono mineralizado dos dejetos líquidos incorporados e na superfície do solo.

	Stanford e Smith				Cabrera		
	LI	estimativa	LS		LI	estimativa	LS
Dejetos líquidos incorporados							
$C_0$	51,8833	55,8138	59,7443	$C_1$	37,1333	44,469	51,8587
$k$	0,05576	0,07326	0,09076	$v$	4,6077	6,6868	8,7659
$\phi_1$	-0,0014	0,5787	1,1588	$k_0$	0,05374	0,17591	0,29809
$t_{\frac{1}{2}}$	7,6	9,5	12,4	$\phi_1$	-0,3658	0,3615	1,0888
Dejetos líquidos na superfície							
$C_0$	58,2791	58,879	59,478	$C_1$	39,4991	49,78208	60,0651
$k$	0,0504	0,05434	0,0583	$v$	6,88656	9,85968	12,8328
$\phi_1$	-0,0872	0,5011	1,0895	$k_0$	-0,03427	0,11295	0,26017
$t_{\frac{1}{2}}$	11,9	12,8	13,8	$\phi_1$	-0,3541	0,3930	1,1401
$C_0$ (%C mineralizado), $k$ (dia <sup>-1</sup> ), $t_{\frac{1}{2}}$ (dia), $C_1$ (%C mineralizado), $v$ (dia) e $k_0$ (%C mineralizado dia <sup>-1</sup> ).							

Como se observa na Tabela 6, houve interseção no intervalo de confiança do parâmetro  $C_0$  do modelo de Stanford e Smith para os dois tratamentos, indicando, assim, que não houve diferença no carbono potencialmente mineralizável dos dejetos líquidos incorporados ou na superfície do solo. Esse resultado corrobora o resultado obtido por Giacomini et al. (2008). Segundo esses autores, esse resíduo orgânico apresenta uma fração do C que é de difícil decomposição, independentemente do contato entre o C dos resíduos e os microrganismos do solo.

O tempo de meia-vida, considerando o modelo de Stanford e Smith, para os tratamentos dejetos líquidos incorporados e na superfície do solo, foram de apenas 9,5 e 12,8 dias, respectivamente. Considerando o intervalo de confiança, esses valores não foram estatisticamente diferentes entre si. De acordo com Giacomini et al. (2008), essa mineralização inicial rápida de C

nos primeiros dias nos dejetos líquidos pode ser atribuída a decomposição do C presente na fração solúvel dos mesmos.

Nas figuras 2 e 3 estão apresentados o comportamento observado e os ajustes pelo modelo de Stanford e Smith e Cabrera, para os tratamentos com dejetos líquidos incorporados ao solo e na superfície do solo, respectivamente. Percebe-se que, para ambos os tratamentos, houve pequena superestimação dos modelos para os tempos 20 e 25 dias e uma ligeira subestimação para o tempo 55 dias.

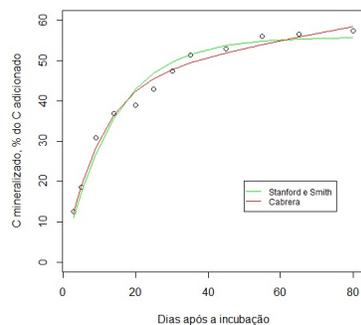


Figura 2: Modelo ajustado da porcentagem de carbono mineralizado dos dejetos líquidos incorporados ao solo em função do tempo de incubação.

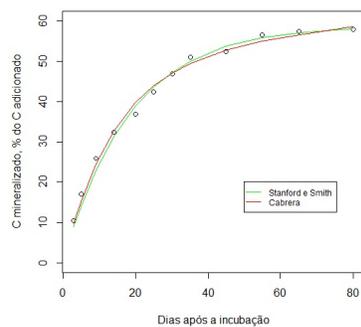


Figura 3: Modelo ajustado da porcentagem de carbono mineralizado dos dejetos líquidos na superfície do solo em função do tempo de incubação.

## 4.2 Palha incorporada e na superfície do solo

Observando-se os resultados na Tabela 7, os valores dos coeficientes de determinação ajustado para o modelo de Stanford e Smith com AR(1) e para o modelo de Cabrera com resíduos independentes, para os tratamentos palha incorporada e na superfície do solo foram superiores a 0,99, o que indica um bom ajuste. Em ambos os tratamentos foram obtidos menores valores de DPR para o modelo Cabrera, indicando que a soma de quadrados dos erros foi menor para esse modelo.

De acordo com o critério de informação de Akaike (AIC) apresentado na Tabela 7, para os tratamentos palha incorporada e na superfície, tem-se que os valores para o critério de seleção AIC foram menores para o modelo Cabrera. Com base nesse critério, o modelo Cabrera foi mais adequado para descrever os tratamentos. Sendo assim, é observado que a palha, independentemente, se incorporada ou na superfície, tem dois compartimentos de carbono mineralizáveis, um que é de fácil mineralização e é mineralizado exponencialmente e outro mais resistente que é mineralizado constantemente. Aita e Giacomini (2003) ajustaram modelos não lineares exponenciais com dois compartimentos aos valores médios da matéria seca remanescente da palha de aveia preta e foi obtido valor de coeficiente de determinação de 0,99.

O valor para a não-linearidade intrínseca ( $c^t$ ), para ambos os modelos foram inferiores ao valor 0,2, e um pouco menores para o modelo de Stanford e Smith e segundo Souza et al. (2010), indicando que o local da solução na vizinhança das estimativas é, relativamente, plano. O valor da não linearidade paramétrica ( $c^{\theta}$ ), para ambos os modelos, foram maiores que o valor crítico 0,5, indicando distanciamento da linearidade e, segundo Fernandes et al. (2015), comprometendo a confiabilidade das estimativas obtidas dessas parametrizações.

Comparando-se os intervalos de confiança do parâmetro  $C_1$  na Tabela 8, do modelo Cabrera, para palha incorporada e na superfície do solo, percebe-se que houve interseção no intervalo de confiança deste parâmetro, indicando que não houve diferença no carbono facilmente mineralizável da palha. Por

Tabela 7: Avaliadores de qualidade de ajuste dos modelos de Stanford e Smith e Cabrera, para a porcentagem de carbono mineralizada da palha incorporada e na superfície do solo.

Manejo	Modelo	$R_{aj}^2$	DPR	AIC	$c^\theta$	$c^t$
Inc	Stanford e Smith	0,9914	1,6933	44,7730	1,0687	0,0445
	Cabrera	0,9984	0,6994	30,0200	0,6357	0,1094
Sup	Stanford e Smith	0,9943	1,2055	39,6940	0,6281	0,0373
	Cabrera	0,9988	0,5122	22,5440	0,6971	0,1381

outro lado, comparando-se os intervalos de confiança do parâmetro  $k_0$  na Tabela 8, percebe-se que não houve interseção no intervalo de confiança deste parâmetro, indicando que a mineralização do carbono mais resistente da palha é mineralizado mais rapidamente com a palha incorporada.

Considerando o modelo de Cabrera, o tempo de meia-vida do carbono, facilmente mineralizável, para os tratamentos palha incorporada e na superfície foram de 9,8 e 11,8 dias, respectivamente, sendo que não foram estatisticamente diferentes entre si.

Tabela 8: Estimativas para os parâmetros dos modelos de Stanford e Smith com AR(1) e Cabrera com resíduos independentes e tempo de meia-vida  $t_{\frac{1}{2}}$ , e seus respectivos intervalos de confiança assintóticos de 95%, no ajuste da porcentagem de carbono mineralizado da palha incorporada e na superfície do solo.

	Stanford e Smith			Cabrera		
	LI	estimativa	LS	LI	estimativa	LS
Palha incorporada						
$C_0$	63,3118	72,87814	82,44445	$C_1$	19,4944	23,1886
$k$	0,01583	0,0212	0,02656	$v$	7,6312	9,8811
$\phi_1$	0,1316	0,7641	1,3967	$k_0$	0,3854	0,4651
$t_{\frac{1}{2}}$	26,1	32,7	43,8			
Palha na superfície						
$C_0$	52,01599	57,0409	62,06581	$C_1$	22,6698	26,545
$k$	0,02166	0,02653	0,03139	$v$	9,6029	11,8086
$\phi_1$	-0,3205	0,6438	1,6081	$k_0$	0,2333	0,30731
$t_{\frac{1}{2}}$	22,1	26,1	32,0			

Nas figuras 4 e 5 estão apresentados o comportamento observado e os

ajustes pelo modelo de Stanford e Smith e Cabrera para os tratamentos com palha incorporada ao solo e na superfície do solo, respectivamente.

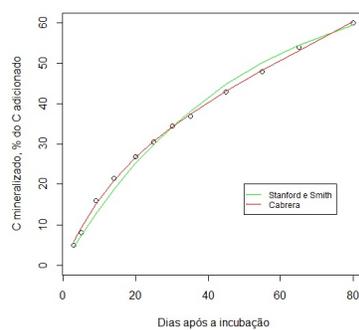


Figura 4: Modelo ajustado da porcentagem de carbono mineralizado da palha incorporada ao solo em função do tempo de incubação.

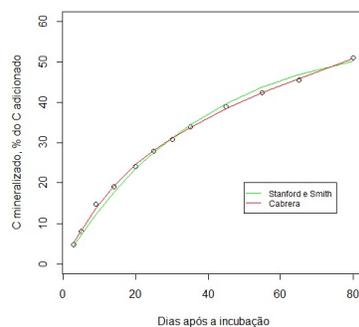


Figura 5: Modelo ajustado da porcentagem de carbono mineralizado da palha na superfície do solo em função do tempo de incubação.

### 4.3 Palha + Dejetos líquidos incorporados e na superfície do solo

Percebe-se, na Tabela 9, que os valores dos coeficientes de determinação ajustado para o modelo de Stanford e Smith com AR(1) e para o modelo de Cabrera, para os tratamentos palha incorporada + dejetos líquidos incorporados e palha na superfície + dejetos líquidos na superfície, foram superiores a 0,99, o que indica um bom ajuste. O DPR, para ambos os tratamentos, foram menores para o modelo Cabrera indicando, assim, que a soma de quadrado dos erros foram menores para esse modelo.

Para ambos os tratamentos foram obtidos menores valores de AIC para o modelo Cabrera. Então, com base nesse critério de seleção, esse modelo foi mais adequado para descrever os tratamentos.

O valor para a não-linearidade intrínseca ( $c^l$ ), para ambos os modelos foram inferiores ao valor 0,1, e um pouco menores para o modelo de Stanford e Smith, indicando que o local da solução na vizinhança das estimativas é relativamente plano. O valor da não-linearidade paramétrica ( $c^{\theta}$ ), para o modelo de Stanford e Smith, para ambos os tratamentos foram inferiores ao valor crítico 0,5, segundo Souza et al. (2010) isso significa que a disposição com que os parâmetros aparecem no modelo não prejudica a inferência pela aproximação linear, mesmo que o tamanho da amostra seja pequeno. Por outro lado, para o modelo Cabrera, o valor da não-linearidade paramétrica ( $c^{\theta}$ ) foi superior ao valor crítico 0,5, segundo Souza et al. (2010) indicando que ou a disposição com que os parâmetros aparecem no modelo é inadequada ou que o modelo pode ser inadequado para esse conjunto de dados.

Observa-se, na Tabela 10, que a estimativa para o parâmetro  $k_0$  do modelo de Cabrera, para o tratamento palha incorporada + dejetos líquidos incorporados incluiu o zero, então este parâmetro pode ser desconsiderado. Fazendo-se uma nova reparametrização tem-se a configuração do modelo de Stanford e Smith, o que faz com que o modelo Cabrera seja inadequado para este tratamento. Para o tratamento palha na superfície + dejetos líquidos na superfície, observa-se, na Tabela 10, que o parâmetro  $k_0$  do modelo de Cabrera foi negativo, o que não é possível para uma taxa de mineralização.

Tabela 9: Avaliadores de qualidade de ajuste dos modelos de Stanford e Smith e Cabrera, para a porcentagem de carbono mineralizada da palha incorporada + dejetos líquidos incorporados e palha na superfície + dejetos líquidos na superfície do solo.

Manejo	Modelo	$R_{aj}^2$	DPR	AIC	$c^\theta$	$c^c$
Inc	Stanford e Smith	0,9986	0,6822	29,1000	0,2669	0,0255
	Cabrera	0,9988	0,6790	26,0000	4,4783	0,0569
	Stanford e Smith	0,9973	0,8698	31,4650	0,3280	0,0252
Sup	Cabrera	0,9984	0,6778	29,2700	9,6961	0,0587

Sendo assim, esse modelo não foi adequado para descrever o tratamento em estudo.

Giacomini et al. (2008) observaram que a aplicação de dejetos líquidos de suínos sobre a palha de aveia não aumentou a mineralização do C da palha após 80 dias. Comparando-se o intervalo de confiança do parâmetro  $C_0$ , do modelo de Stanford e Smith, do tratamento palha incorporada + dejetos líquidos incorporados (Tabela 10), com o tratamento apenas palha incorporada (Tabela 8), percebe-se que houve diferença no C potencialmente mineralizável, sendo que, apenas a palha incorporada mineralizou mais carbono. Esse resultado contraditório ao obtido por Giacomini et al. (2008) se deve ao fato de ter sido feita uma aboradagem diferente aos dados.

Comparando-se o intervalo de confiança do parâmetro  $C_0$ , do modelo de Stanford e Smith, do tratamento palha na superfície + dejetos líquidos na superfície (Tabela 10) com o tratamento apenas palha na superfície (Tabela 8), percebe-se que não houve diferença no C potencialmente mineralizável. Esse resultado concorda com aquele de Giacomini et al. (2008) que observaram que a aplicação de dejetos líquidos de suínos, ricos em N amoniacal, sobre a palha de aveia não aumentou a mineralização do C da palha na superfície.

O tempo de meia-vida para os tratamentos palha incorporada + dejetos líquidos incorporados e palha na superfície + dejetos líquidos na superfície, considerando o modelo de Stanford e Smith com AR(1) foram de 18,2 e 20,4 dias, respectivamente, e não foram estatisticamente diferentes entre si.

Tabela 10: Estimativas para os parâmetros dos modelos de Stanford e Smith e Cabrera e tempo de meia-vida  $t_{\frac{1}{2}}$ , e seus respectivos intervalos de confiança assintóticos de 95%, no ajuste da porcentagem de carbono mineralizado da palha incorporada + dejetos líquidos incorporados e da palha na superfície + dejetos líquidos na superfície do solo.

	Stanford e Smith			Cabrera			
	LI	estimativa	LS	LI	estimativa	LS	
Palha incorporada + dejetos líquidos incorporados							
$C_0$	52,9276	55,5267	58,1258	$C_1$	43,6873	70,8529	98,0185
$k$	0,0333	0,0380	0,0428	$v$	14,9284	22,7089	30,4894
$\phi_1$	0,0473	0,6658	1,2843	$k_0$	-0,4047	-0,1526	0,0995
$t_{\frac{1}{2}}$	16,2	18,2	20,8	$\phi_1$	-0,0521	0,5801	1,2124
Palha na superfície + dejetos líquidos na superfície							
$C_0$	56,6644	59,3018	61,9392	$C_1$	61,6897	92,4257	174,0935
$k$	0,0304	0,0340	0,0376	$v$	21,2645	29,4254	45,8067
$\phi_1$	-0,1505	0,5096	1,1697	$k_0$	-0,8545	-0,2961	-0,0181
$t_{\frac{1}{2}}$	18,4	20,4	22,8				

Nas figuras 6 e 7, estão apresentados o comportamento observado e os ajustes pelo modelo de Stanford e Smith e Cabrera para os tratamentos com palha incorporada + dejetos líquidos incorporados e da palha na superfície + dejetos líquidos na superfície do solo, respectivamente. Percebe-se que para ambos os tratamentos houve pequena superestimação dos modelos no início e depois melhorou o ajuste.

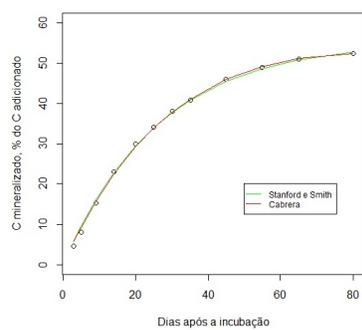


Figura 6: Modelo ajustado da porcentagem de carbono mineralizado da palha incorporada + dejetos líquidos incorporados ao solo em função do tempo de incubação.

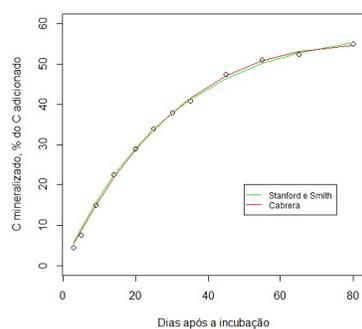


Figura 7: Modelo ajustado da porcentagem de carbono mineralizado da palha na superfície + dejetos líquidos na superfície do solo em função do tempo de incubação.

#### 4.4 Cama sobreposta incorporada e na superfície do solo

De acordo com os resultados dos coeficientes de determinação ajustados, apresentados na Tabela 11, considerando-se os modelos Stanford e Smith e Cabrera foram obtidos valores de ( $R_{aj}^2$ ) superiores a 0,99, para ambos os tratamentos, o que foi considerado um bom ajuste. Comparando-se os valores de DPR dos modelos, para ambos os tratamentos, os menores valores foram obtidos para o modelo de Stanford e Smith, isto é, foram obtidas menores soma de quadrados dos erros para esse modelo.

Observando-se, na Tabela 11, os valores de AIC, dos modelos Stanford e Smith e Cabrera, para ambos os tratamentos foram obtidos menores valores destes para o modelo de Stanford e Smith, sendo assim, o mais adequado para descrever os tratamentos. Oliveira et al. (2013) ajustaram o modelo de Stanford e Smith aos dados de nitrogênio mineralizado de resíduos orgânicos em solos e foram obtidos bons ajustes, pois foram obtidos coeficiente de determinação superiores a 0,9.

O valor para a não-linearidade intrínseca ( $c^l$ ), para ambos os modelos foram inferiores ao valor 0,5, e um pouco menores para o modelo de Stanford e Smith. O valor da não linearidade paramétrica ( $c^{\theta}$ ), para o modelo de Stanford e Smith, para o tratamento cama sobreposta incorporada foi inferior ao valor crítico 0,5, segundo Souza et al. (2010) isso significa que a disposição com que os parâmetros aparecem no modelo não prejudica a inferência pela aproximação linear, mesmo que o tamanho da amostra seja pequeno. Para o tratamento cama sobreposta na superfície, considerando o modelo Stanford e Smith, e para o modelo Cabrera, para ambos os tratamentos, o valor da não-linearidade paramétrica ( $c^{\theta}$ ) foram superiores ao valor crítico 0,5, segundo Souza et al. (2010), indicando que ou a disposição com que os parâmetros aparecem no modelo é inadequada, ou que o modelo pode ser inadequado para esse conjunto de dados.

Percebe-se, na Tabela 12, que o parâmetro  $k_0$  do modelo de Cabrera, para o tratamento cama sobreposta incorporada pôde assumir valor zero. Então, pode-se desconsiderar esse parâmetro e fazer uma nova reparametrização do modelo. Desconsiderando esse parâmetro, tem-se o modelo de

Tabela 11: Avaliadores de qualidade de ajuste dos modelos Stanford e Smith e Cabrera, ambos com resíduos independentes, para a porcentagem de carbono mineralizado da cama sobreposta incorporada e na superfície do solo.

Manejo	Modelo	$R_{aj}^2$	DPR	AIC	$c^\theta$	$c^l$
Inc	Stanford e Smith	0,9984	0,2876	7,9560	0,4515	0,0195
	Cabrera	0,9982	0,3015	9,8270	15,3272	0,0845
	Stanford e Smith	0,9950	0,5083	21,6300	1,5307	0,0323
Sup	Cabrera	0,9949	0,5182	22,8255	1479,3880	0,1772

Stanford e Smith, o que faz com que o Cabrera seja inadequado para descrever esse tratamento.

Observando-se, na Tabela 12, o intervalo de confiança para os parâmetros do modelo Cabrera, para o tratamento cama sobreposta na superfície, percebe-se que todos os parâmetros podem assumir valor zero. Então, esse modelo não foi adequado para descrever esse tratamento.

Comparando-se os intervalos de confiança do parâmetro  $C_0$  do modelo de Stanford e Smith, percebe-se que não houve diferença entre o carbono potencialmente mineralizável dos tratamentos, apesar da taxa de mineralização do carbono da cama sobreposta incorporada ser maior. O resultado concorda com Giacomini et al. (2008) que afirma que a incorporação da cama sobreposta não provocou aumento na mineralização do C presente nesse material orgânico, indicando que esse resíduo orgânico apresenta uma fração do C que é de difícil decomposição, independente do contato entre o C dos resíduos e os microrganismos do solo.

Os tempos de meia-vida dos tratamentos cama sobreposta incorporada e na superfície do solo foram de 28,2 e 40,2 dias, respectivamente, sendo diferentes estatisticamente. O tratamento cama sobreposta foi o material orgânico que apresentou menor porcentagem de C mineralizado, dentre todos os tratamentos. Giacomini et al. (2008) observaram que a mineralização do C da cama sobreposta, ao final dos 80 dias de incubação, foi o material orgânico que apresentou a menor porcentagem de mineralização do C adicionado, e, segundo esses autores, essa menor porcentagem de mineralização de C está relacionada com a composição química desse material orgânico.

Nas figuras 8 e 9, estão apresentados o comportamento observado e os ajustes pelo modelo de Stanford e Smith e Cabrera para os tratamentos cama sobreposta incorporada ao solo e na superfície do solo, respectivamente.

Tabela 12: Estimativas para os parâmetros dos modelos de Stanford e Smith e Cabrera e tempo de meia-vida  $t_{\frac{1}{2}}$ , e seus respectivos intervalos de confiança assintóticos de 95%, no ajuste da porcentagem de carbono mineralizado da cama sobreposta incorporada e na superfície do solo.

	Stanford e Smith				Cabrera		
	LI	estimativa	LS		LI	estimativa	LS
Cama sobreposta incorporada							
$C_0$	25,7004	26,80	28,0455	$C_1$	17,538	29,4998	88,0363
$k$	0,0226	0,02459	0,0266	$v$	19,254	30,27107	62,723
$t_{\frac{1}{2}}$	26,1	28,2	30,7	$k_0$	-0,3628	-0,02218	0,09336
Cama sobreposta na superfície							
$C_0$	27,8735	31,0525	35,43	$C_1$	-943,2921	134,5774	1212,4469
$k$	0,01408	0,01724	0,0206	$v$	-347,7380	98,1410	482,2150
$t_{\frac{1}{2}}$	33,7	40,2	49,2	$k_0$	-3,3426	-0,4386	2,4654

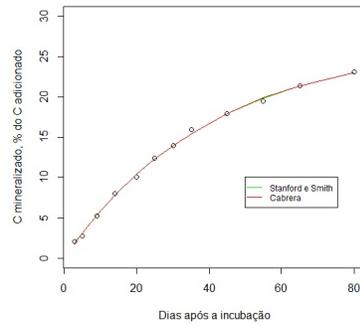


Figura 8: Modelo ajustado da porcentagem de carbono mineralizado da cama sobreposta incorporada ao solo em função do tempo de incubação.

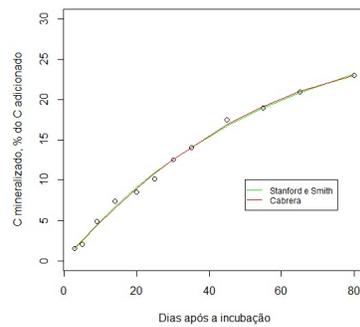


Figura 9: Modelo ajustado da porcentagem de carbono mineralizado da cama sobreposta na superfície do solo em função do tempo de incubação.

## 5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que:

(i) Os modelos não-lineares de Stanford e Smith e Cabrera apresentaram boa qualidade no ajuste da porcentagem de carbono mineralizado no solo.

(ii) O modelo de Molina não se ajustou ao conjunto de dados.

(iii) O modelo Stanford e Smith foi mais adequado para descrever os tratamentos com dejetos líquidos na superfície, palha incorporada + dejetos líquidos incorporados, palha na superfície + dejetos líquidos na superfície, cama sobreposta incorporada e cama sobreposta na superfície do solo, e os tempos de meia-vida foram de 12,8; 18,2; 20,4; 28,2 e 40,2 dias, respectivamente.

(iv) O modelo Cabrera foi mais adequado para descrever os tratamentos com dejetos líquidos incorporados, palha incorporada e palha na superfície do solo, e os tempos de meia-vida do carbono, facilmente mineralizável foram de 6,6; 9,8 e 11,8 dias, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

AITA, C.; GIACOMINI, S. J. Decomposição e liberação de nitrogênio de resíduos culturais de plantas de cobertura de solo solteiras e consorciadas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 27, p. 601-612, maio 2003.

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

ALVES, G. D. et al. Potencial de mineralização de N e de C em vinte solos de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 23, p. 245-256, nov. 1999.

ANDRADE, C. A. et al. Mineralização do carbono e do nitrogênio no solo após sucessivas aplicações de lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 48, n. 5, p. 536-544, maio 2013.

ANDRADE, C. A. et al. Mineralização e efeitos de biocarvão de cama de frango sobre a capacidade de troca catiônica do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 50, n. 5, p. 407-416, maio 2015.

BALOTA, E. L.; CHAVES, J. C. D. Enzymatic activity and mineralization of carbon and nitrogen in soil cultivated with coffee and green manures. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 34, p. 1573-1583, ago. 2010.

BARD, Y. **Nonlinear parameter estimation**. New York: Academic, 1974. 341 p.

BARRETO, P. A. B. et al. Mineralização de nitrogênio e carbono em solos sob plantações de eucalipto, em uma sequência de idades. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 34, p. 735-745, fev. 2010.

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

BONA, F. D. et al. Carbono orgânico no solo em sistemas irrigados por aspersão sob plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 30, p. 911-920, ago. 2006.

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

CALEGARI, A. et al. Melhoria da agregação do solo através do sistema plantio direto. **Semina: Ciências Agrárias**, Passo Fundo, v. 27, n. 2, p. 147-158, 2006.

CAMARGO, F. A. O. et al. Empirical models to predict soil nitrogen mineralization. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 32, n. 3, p. 393-399, 2002.

CAMPOS, B. C. et al. Long-term C-CO<sub>2</sub> emissions and carbon crop residue mineralization in an oxisol under different tillage and crop rotations systems. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 35, p. 819-832, mar. 2011.

CAMPOS, L. P. et al. Estoques e frações de carbono orgânico em latossolo amarelo submetido a diferentes sistemas de manejo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 48, n. 3, p. 304-312, mar. 2013.

CASSIANO, F. R.; SÁFADI, T. Modelos de crescimento animal para tempos irregulares. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 50, n. 11, p. 1114-1119, nov. 2015.

CORAZZA, E. J. et al. Comportamento de diferentes sistemas de manejo como fonte ou depósito de carbono em relação à vegetação de Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 23, p. 425-432, 1999.

DONEDA, A. et al. Fitomassa e decomposição de resíduos de plantas de cobertura puras e consorciadas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 36, p. 1714-1723, out. 2012.

DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. 3<sup>rd</sup>ed. New York: J. Wiley, 1998. 706 p.

FEBRER, M. C. A. et al. Dinâmica da decomposição mesofílica de resíduos orgânicos misturados com águas residuárias da suinocultura. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, MG, v. 10, n. 1/4, p. 18-30, jan./dez. 2002.

FERNANDES, A. H. B. M. et al. **Nitrificação e mineralização de carbono em solos tratados com dejetos de suínos biodigeridos**. Corumbá: EMBRAPA Pantanal, 2011. 15 p.

FERNANDES, T. J. et al. Parameterization effects in nonlinear models to describe growth curves. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 37, n. 4, p. 397-402, 2015.

FERNANDES, T. J. et al. Seleção de modelos não lineares para a descrição das curvas de crescimento do fruto do cafeeiro. **Coffee Science**, Lavras, v. 9, n. 2, p. 207-215, abr./jun. 2014.

FERNANDEZ, I.; CABANEIRO, A.; CARBALLAS, T. Carbon mineralization dynamics in soils after wildfires in two Galician forests. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 31, p. 1853-1865, 1999.

FLAVEL, T. C.; MURPHY, D. V. Carbon and nitrogen mineralization rates after application of organic amendments to soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 35, p. 183-193, Jan./Feb. 2006.

GIACOMINI, S. J. **Avaliação e modelização da dinâmica de carbono e nitrogênio em solo com o uso de dejetos de suínos**. 2005. 247 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

GIACOMINI, S. J. et al. Mineralização do carbono da palha de aveia e dejetos de suínos aplicados na superfície ou incorporados ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, p. 2661-2668, 2008. Número especial.

- GONÇALVES, J. L. M. et al. Mineralização de nitrogênio em ecossistemas florestais naturais e implantados do estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 25, n. 3, p. 601-616, abr. 2001.
- HOFFMANN, R.; VIERA, S. **Análise de regressão**: uma introdução a econometria. São Paulo: Hucitec, 1998. 379 p.
- KHALIL, M. I. et al. Carbon and nitrogen mineralization in different upland soils of the subtropics treated with organic materials. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 37, p. 1507-1518, Jan. 2005.
- LEITE, L. F. C. **Matéria orgânica do solo**. Teresina: EMBRAPA Meio Norte, 2004. 31 p. (EMBRAPA Meio-Norte. Documentos, 97).
- LOSS, A. et al. Agregação, matéria orgânica leve e carbono mineralizável em agregados do solo. **Revista de la Facultad de Agronomía**, Maracaibo, v. 113, p. 1-8, nov. 2014.
- LOSS, A. et al. Carbono orgânico total e agregação do solo em sistema de plantio direto agroecológico e convencional de cebola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 39, p. 1212-1224, mar. 2015.
- LOVATO, T. et al. Adição de carbono e nitrogênio e sua relação com os estoques no solo e com o rendimento do milho em sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 28, n. 1, p. 175-187, 2004.
- MANTOVANI, J. R. et al. Mineralização de carbono e de nitrogênio provenientes de composto de lixo urbano em argissolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 30, n. 4, p. 677-684, ago. 2006.
- MARTINES, A. M.; ANDRADE, C. A.; CARDOSO, E. J. B. N. Mineralização do carbono orgânico em solos tratados com lodo de curtume. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, n. 7, p. 1149-1155, jul. 2006.

MATOS, A. T. et al. Compostagem de alguns resíduos orgânicos, utilizando-se águas residuárias da suinocultura como fonte de nitrogênio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 2, n. 2, p. 199-203, 1998.

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

MISCHAN, M. M.; PINHO, S. Z. **Modelos não lineares**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2014. 184. p.

MOITINHO, M. R. Efeito do preparo do solo e resíduo da colheita de cana-de-açúcar sobre a emissão de CO<sub>2</sub>. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 37, p. 1720-1728, ago. 2013.

MOLINA, J. A. E. et al. Potentially mineralizable nitrogen in soil: the simple exponential model does not apply for the first 12 weeks of incubation. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 44, p. 442-443, 1980.

OLIVEIRA, C. M. B. et al. Capacidade máxima de adsorção de fósforo e constante de energia de ligação em latossolo Bruno em razão de diferentes ajustes do modelo de Langmuir. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 38, n. 6, p. 1805-1815, 2014.

OLIVEIRA, W. J. et al. Mineralização de nitrogênio em latossolos adubados com resíduos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 37, p. 715-725, mar. 2013.

PAULA, J. R. et al. Mineralização do carbono e nitrogênio de resíduos aplicados ao solo em campo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 37, p. 1729-1741, ago. 2013.

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

PULROLNIK, K. **Transformações do carbono no solo**. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2009. 36 p. (EMBRAPA Cerrados. Documentos, 264).

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R: a language and environment for statistical computing**. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2012. Disponível em: <<http://www.r-project.org>>. Acesso em: 10 fev. 2015.

REIS, T. C.; RODELLA, A. A. Cinética de degradação da matéria orgânica e variação do pH do solo sob diferentes temperaturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 26, p. 619-626, mar. 2002.

SEYFRIED, M. S.; RAO, P. S. C. Kinetics of nitrogen mineralization in Costa Rican soils: model evaluation and pretreatment effects. **Plant and Soil**, The Hague, v. 106, p. 159-169, 1988.

SILVA, H. F. et al. Decomposição de serapilheira foliar em três sistemas florestais no Sudoeste da Bahia. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 12, n. 3, p. 164-172, 2014.

SILVA, S. R. et al. Effect of compaction on microbial activity and carbon and nitrogen transformations in two oxisols with different mineralogy. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 35, p. 1141-1149, maio 2011.

SMYTH, G. K. Nonlinear Regression. **Encyclopedia of Environmetrics**, Chichester, v. 3, p. 1405-1411, 2002.

SOUSA, G. S. **Introdução aos modelos de regressão linear e não linear**. Brasília: EMBRAPA, 1998. 489 p.

SOUSA, I. F. et al. Fitting nonlinear autorregressive models to describe coffee seed germination. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 44, n. 11, p. 2016-2021, 2014.

SOUZA, E. M. et al. Modelagem não linear da extração de zinco de um solo tratado com lodo de esgoto. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 32, n. 2, p. 193-199, 2010.

SOUZA COSTA, F. et al. Estoque de carbono orgânico no solo e emissões de dióxido de carbono influenciadas por sistemas de manejo no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, p. 323-332, out. 2008.

STANFORD, G.; SMITH, S. J. Nitrogen mineralization potentials of soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 36, n. 3, p. 465-471, 1972.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM INSTITUTE. **SAS procedures guide for computers**. 6<sup>th</sup>ed. Cary, 2014. v. 3, 373 p.

YANG, H. S.; JANSSEN, B. H. Relationship between substrate initial reactivity and residues ageing speed in carbon mineralization. **Plant and Soil**, The Hague, v. 239, p. 215-224, Nov. 2002.

YANG, L.; PAN, J.; YUAN, S. Predicting dynamics of soil organic carbon mineralization with a double exponential model in different forest belts of China. **Journal of Forestry Research**, London, v. 17, p. 39-43, Sept. 2006.

ZENG, D. et al. Carbon mineralization of tree leaf litter and crop residues from poplar-based agroforestry systems in Northeast China: a laboratory study. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 44, p. 133-137, Nov. 2010.

ZEVIANI, W. M. et al. Modelos não lineares para a liberação de potássio de esterco animal em latossolos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 10, p. 1789-1796, 2012.

## ANEXO - Rotina para análises no R

```
#####
# Rotina no software R utilizada para obtenção das estimativas #
# dos parâmetros, testes estatísticos e geração de gráficos      #
#####
library(qpcR)
library(nlme)
library(car)
library(lmtest)
# Carregando os dados
tempo<-c(3,5,9,14,20,25,30,35,45,55,65,80)
dlinc<-c(12.5,18.5,31,37,39,43,47.5,51.5,53,56,56.5,57.5)
dlsup<-c(10.5,17,26,32.5,37,42.5,47,51,52.5,56.5,57.5,58)
pincdlinc<-c(4.6,8,15.2,23,30,34.2,38.1,41,46,49,51,52.5)
psupdlsup<-c(4.5,7.5,15,22.5,29,34,38,41,47.5,51,52.5,55)
pinc<-c(4.9,8.1,16,21.5,27,30.5,34.5,37,43,48,54,60)
psup<-c(4.8,8,14.8,19,24,28,31,34,39,42.5,45.5,51)
csinc<-c(2,2.7,5.2,8,10,12.4,14,16,18,19.5,21.4,23.1)
cssup<-c(1.5,2,4.9,7.4,8.5,10.1,12.5,14.1,17.5,19,21,23)
# Tratamento dejetos liquidos incorporados
# Análise de resíduos considerando o modelo Stanford & Smith
reg1=nls(dlinc~(C0*(1-exp(-k*tempo))),start=c(C0=67,k=0.01))
shapiro.test(residuals(reg1)) # Normalidade
MG=attr(reg1$m$fitted(),"gradient")
mlg=lm(dlinc~-1+MG)
bptest(mlg) # Homocedasticidade
durbin.watson(mlg) # Independencia
reg1=gnls(dlinc~(C0*(1-exp(-k*tempo))),
start=c(C0=67,k=0.01),correlation=corAR1()) # ajuste com AR(1)
summary(reg1)
confint(reg1)
Rsqa.ad(reg1)
```

```

plot(tempo,dlinc, xlab="Dias após a incubação",
ylim=c(0,60), ylab="C mineralizado, % do C adicionado")
lines(tempo,fitted(reg1), col="green")
# Curvatura de Bates e Watts
expcurv=deriv3(~(C0*(1-exp(-k*tempo))),c("C0","k"),
function(C0,k,tempo)NULL)
reg=nls(dlinc~expcurv(C0,k,tempo),start=c(C0=67,k=0.01))
rms.curv(reg)
# Cabrera
reg2=nls(dlinc~(C1*(1-exp(-log(2)*tempo/v))+k0*tempo),
start=c(C1=37,k0=0.5,v=10))
shapiro.test(residuals(reg2)) # Normalidade
MG=attr(reg2$m$fitted(),"gradient")
mlg=lm(dlinc~-1+MG)
bptest(mlg) # Homocedasticidade
durbin.watson(mlg) # Independencia
reg2=gls(dlinc~(C1*(1-exp(-log(2)*tempo/v))+k0*tempo),
start=c(C1=37,v=10,k0=0.5),correlation=corAR1()) # ajuste com AR(1)
summary(reg2)
confint(reg2)
Rsq.ad(reg2)
lines(tempo,fitted(reg2), col="red")
legend(50,20, c("Stanford & Smith", "Cabrera"),
lty=c(1,1),pch=c(" ", " "), col=c("green", "red"),cex=.75)
# Curvatura de Bates e Watts
expcurv=deriv3(~(C1*(1-exp(-log(2)*tempo/v))+k0*tempo),
c("C1","v","k0"),function(C1,v,k0,tempo)NULL)
reg=nls(dlinc~expcurv(C1,v,k0,tempo),
start=c(C1=37,v=10,k0=0.5))
rms.curv(reg)
# Para os demais tratamentos repete a ideia apresentada anteriormente.

```