



**MAYLON LEONCIO DA SILVA**

**MODELAGEM NÃO LINEAR DA DINÂMICA DO CARBONO  
EM SOLO TRATADO COM LODO DE CURTUME**

**LAVRAS – MG**

**2021**

**MAYLON LEONCIO DA SILVA**

**MODELAGEM NÃO LINEAR DA DINÂMICA DO CARBONO EM SOLO TRATADO  
COM LODO DE CURTUME**

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

Prof. Dr. Joel Augusto Muniz

Orientador

Prof. Dr. Edilson Marcelino Silva

Coorientador

**LAVRAS – MG**

**2021**

**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, Maylon Leoncio da.

Modelagem não linear da dinâmica do carbono em solo tratado  
com lodo de curtume / Maylon Leoncio da Silva. - 2021.

63 p. : il.

Orientador(a): Joel Augusto Muniz.

Coorientador(a): Edilson Marcelino Silva.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Stanford & Smith. 2. Cabrera. 3. Juma. 4. Regressão. I.  
Muniz, Joel Augusto. II. Silva, Edilson Marcelino. III. Título.

**MAYLON LEONCIO DA SILVA**

**MODELAGEM NÃO LINEAR DA DINÂMICA DO CARBONO EM SOLO TRATADO  
COM LODO DE CURTUME**

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

APROVADA em 29 de Setembro de 2021.

Prof. Dr. Tales Jesus Fernandes UFLA  
Prof. Dr. Silvio de Castro Silveira FEOL  
Prof. Dr. Edilson Marcelino Silva UFLA

Prof. Dr. Joel Augusto Muniz  
Orientador

Prof. Dr. Edilson Marcelino Silva  
Co-Orientador

**LAVRAS – MG  
2021**

*À minha família em especial minha mãe Maria Lucimar e meu pai Cantidio,  
por todo amor e cuidado comigo.  
Às minhas irmãs Maysa e Selena pelo companheirismo, admiração e amizade*  
**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a DEUS pela oportunidade, bênçãos e por sua presença em minha vida na realização de mais um de vários sonhos.

A minha família, minha mãe Maria Lucimar, meu pai Cantidio, minhas irmãs Maysa e Selena pelo apoio, carinho e incentivo.

Ao professor Joel Augusto Muniz, pela orientação, conselhos, paciência e experiências compartilhadas.

Ao colega e agora Professor Edilson Marcelino Silva, pela amizade, orientações, incentivos e tempo disponibilizado para realização deste sonho.

Ao grupo de estudo em Regressão Não Linear, pois sem vocês esta caminhada teria sido muito mais difícil. Em especial ao Edilson Marcelino, Ariana Frühauf, Felipe Fernandes, por toda ajuda e terem doado um pouco de seu tempo com a leitura deste trabalho, a qual rendeu contribuições extremamente relevantes para melhoria do mesmo.

Aos professores membros da banca, pois suas contribuições foram muito importantes para a realização desse trabalho.

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

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

Aos demais amigos da UFLA, Ana Carolina, Haiany, Nicásio, Carlos Zarzar, Patricia, Rafael Agostinho e aos demais colegas obrigado pela troca de informações, pelos momentos de descontração e pelas palavras de incentivo.

Aos meus companheiros de república, Herbert, Walleff, Ivan e Rodrigo por todo acolhimento e momentos vividos na cidade de Lavras.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

*“Não sonhe pequeno, pois esses sonhos não têm poder  
para mover os corações dos homens.”  
(Johann Wolfgang von Goethe)*

## RESUMO

Em 2020, o rebanho comercial de bovino brasileiro foi o maior do mundo, representando 14,3% do rebanho mundial, com 217 milhões de cabeças. Embora essa atividade produza lucros significativos, contribuindo para o desenvolvimento econômico e social do país, tem sido alvo de preocupações, principalmente em função da grande produção de resíduos/efluentes observada ao longo do beneficiamento do couro bovino. O curtimento é o processamento da pele cru do animal que consiste em transformar em couro. Durante o processo de curtimento estima-se que cada pele processada produza cerca de 15 kg de resíduos, destes 7,5 kg decantam no fundo da lagoa de tratamento primário na forma de lodo. O lodo de curtume é um adubo agrícola em potencial, pois é rico em vários nutrientes para os vegetais, entretanto apresenta restrição, principalmente, devido a presença de metais pesados em elevadas concentrações. Quando se adiciona um resíduo orgânico ao solo, a atividade microbiana é estimulada e os micro-organismos utilizam o carbono como fonte de energia para seus processos metabólicos, e assim, parte do carbono é incorporada às células microbianas e parte é liberada na forma de dióxido de carbono ( $CO_2$ ). A mineralização é muito importante, pois no processo de decomposição desses resíduos orgânicos ocorre também a liberação de nutrientes que são fundamentais para o crescimento das plantas. A dinâmica de liberação do carbono pode ser descrita por modelos não lineares. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo modelar a mineralização do carbono orgânico no solo para as doses de 6, 12, 24 e 36 miligramas por hectare de lodo de curtume utilizando os modelos não lineares Stanford & Smith, Cabrera e Juma. Foram utilizadas amostras do solo de textura muito argilosa: Nitossolo vermelho eutroferrico típico (Nvef), o carbono mineralizado foi medido em 21 observações ao longo do tempo até o 105º dia de incubação. Ajustou-se os modelos não lineares considerando a estrutura dos erros autorregressivos de primeira ordem (AR1) e heterocedasticidade de variâncias quando necessário. A estimação dos parâmetros foi feita utilizando o método de Mínimos Quadrados Generalizado. Os ajustes foram comparados utilizando os seguintes critérios de seleção: critério de informação de akaike Corrigido ( $AIC_c$ ) e o coeficiente de determinação ajustado ( $R_{aj}^2$ ). Os modelos não lineares Cabrera e Juma apresentaram bons ajustes. Embora o Stanford & Smith seja o mais utilizado na descrição da mineralização de carbono de resíduos orgânicos, neste trabalho não apresentou bons ajustes. O modelo Cabrera apresentou os melhores ajustes para as doses 6, 12 e 24 e o Juma para a dose 36 com base nos critérios de seleção utilizado.

**Palavras-chave:** Stanford & Smith, Cabrera, Juma, Regressão



## ABSTRACT

In 2020, the Brazilian commercial cattle herd was the largest in the world, representing 14.3% of the world herd, with 217 million heads. Although this activity produces significant profits, contributing to the country's economic and social development, it has been the target of concerns, mainly due to the large production of residues/effluents observed during the processing of bovine hide. Tanning is the processing of the animal's raw skin, which consists of transforming it into leather. During the tanning process, it is estimated that each processed hide produces about 15 kg of waste, of which 7.5 kg settles at the bottom of the primary treatment pond in the form of sludge. Tannery sludge is a potential agricultural fertilizer, as it is rich in several nutrients for vegetables, however it is restricted, mainly due to the presence of heavy metals in high concentrations. When an organic waste is added to the soil, microbial activity is stimulated and microorganisms use carbon as an energy source for their metabolic processes, and thus, part of the carbon is incorporated into the microbial cells and part is released in the form of dioxide of carbon ( $CO_2$ ). Mineralization is very important, as the decomposition process of these organic residues also releases nutrients that are essential for plant growth. The carbon release dynamics can be described by nonlinear models. Thus, the present work aims to model the mineralization of organic carbon in the soil at doses of 6, 12, 24 and 36 milligrams per hectare of tannery sludge using the nonlinear models Stanford & Smith, Cabrera and Juma. Soil samples with a very clayey texture were used: Typical Eutroferric Red Nitosol (Nvef), the mineralized carbon was measured in 21 observations over time until the 105th day of incubation. Nonlinear models were adjusted considering the structure of first-order autoregressive errors (AR1) and heteroscedasticity of variances when necessary. Parameter estimation was performed using the Generalized Least Squares method. The fits were compared using the following selection criteria: Corrected akaike information criterion ( $AIC_c$ ) and the adjusted determination coefficient ( $R_{aj}^2$ ). The nonlinear Cabrera and Juma models showed good fits. Although the Stanford & Smith is the most used in the description of carbon mineralization from organic residues, in this work it did not present good fits. The Cabrera model showed the best fits for doses 6, 12 and 24 and the Juma for dose 36 based on the selection criteria used.

**Keywords:** Stanford & Smith, Cabrera, Juma, Regression.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1 – Diagrama simplificado do processamento de curtimento de peles e geração do lodo de curtume . . . . .  | 13 |
| Figura 2.2 – Primeira derivada do modelo Stanford & Smith . . . . .  | 22 |
| Figura 2.3 – Segunda derivada do modelo Stanford & Smith . . . . .   | 23 |
| Figura 2.4 – Primeira derivada modelo Cabrera . . . . .  | 24 |
| Figura 2.5 – Segunda derivada modelo Cabrera . . . . .   | 25 |
| Figura 2.6 – Primeira derivada do modelo Juma . . . . .  | 26 |
| Figura 2.7 – Segunda derivada modelo Juma . . . . .  | 27 |
| Figura 4.1 – Quantidade de carbono liberado, acumulado por 105 dia, na forma de $CO_2$ no solo NVef . . . . .  | 40 |
| Figura 4.2 – Ajustes dos modelos Stanford & Smith AR(1), Cabrera AR(1) e Juma AR(1) para a mineralização do carbono da dose de $6 \text{ mg ha}^{-1}$ de lodo de curtume no solo NVef . . . . .  | 43 |
| Figura 4.3 – Ajustes dos modelos Stanford & Smith AR(1), Cabrera AR(1) e Juma AR(1) para a mineralização do carbono da dose de $12 \text{ mg ha}^{-1}$ de lodo de curtume no solo NVef . . . . . | 45 |
| Figura 4.4 – Ajustes dos modelos Stanford & Smith AR(1), Cabrera AR(1) e Juma AR(1) para a mineralização do carbono da dose de $24 \text{ mg ha}^{-1}$ de lodo de curtume no solo NVef . . . . . | 47 |
| Figura 4.5 – Ajustes dos modelos Stanford & Smith AR(1), Cabrera AR(1) e Juma AR(1) para a mineralização do carbono da dose de $36 \text{ mg ha}^{-1}$ de lodo de curtume no solo NVef . . . . . | 50 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 3.1 – Caracterização química e granulométrica do solo estudado . . . . .   | 35 |
| Tabela 3.2 – Caracterização físico-química do lodo de curtume . . . . .   | 36 |
| Tabela 4.1 – Valores das estatísticas dos testes de Shapiro-Wilk, Durbin-Watson e Breusch-Pagan, com os respectivos p-valor, aplicados aos resíduos dos modelos Stanford & Smith, Cabrera, Juma para a dose 6, 12, 24 e 36 mg $ha^{-1}$ de lodo de curtume . . . . .  | 41 |
| Tabela 4.2 – Estimativa dos parâmetros dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma e o tempo de meia vida e seus respectivos intervalos de confiança assintóticos (LI - limite inferior e LS - limite superior) de 95% no ajuste do C-CO <sub>2</sub> mg 100g <sup>-1</sup> para a dose 6 mg $ha^{-1}$ de lodo de curtume . . . . .  | 42 |
| Tabela 4.3 – Critérios de seleção dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma com a estrutura de erros autorregressivos de primeira ordem no ajuste do C-CO <sub>2</sub> mg 100g <sup>-1</sup> para a dose 6 mg $ha^{-1}$ de lodo de curtume . . . . .   | 43 |
| Tabela 4.4 – Estimativa dos parâmetros dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma e o tempo de meia vida e seus respectivos intervalos de confiança assintóticos (LI - limite inferior e LS - limite superior) de 95% no ajuste do C-CO <sub>2</sub> mg 100g <sup>-1</sup> para a dose 12 mg $ha^{-1}$ de lodo de curtume . . . . . | 44 |
| Tabela 4.5 – Critérios de seleção dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma com a estrutura de erros autorregressivos de primeira ordem no ajuste do C-CO <sub>2</sub> mg 100g <sup>-1</sup> para a dose 12 mg $ha^{-1}$ de lodo de curtume . . . . .  | 45 |
| Tabela 4.6 – Estimativa dos parâmetros dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma e o tempo de meia vida e seus respectivos intervalos de confiança assintóticos (LI - limite inferior e LS - limite superior) de 95% no ajuste do C-CO <sub>2</sub> mg 100g <sup>-1</sup> para a dose 24 mg $ha^{-1}$ de lodo de curtume . . . . . | 46 |
| Tabela 4.7 – Critérios de seleção dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma com a estrutura de erros autorregressivos de primeira ordem no ajuste do C-CO <sub>2</sub> mg 100g <sup>-1</sup> para a dose 24 mg $ha^{-1}$ de lodo de curtume . . . . .  | 46 |
| Tabela 4.8 – Estimativa dos parâmetros dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma e o tempo de meia vida e seus respectivos intervalos de confiança assintóticos (LI - limite inferior e LS - limite superior) de 95% no ajuste do C-CO <sub>2</sub> mg 100g <sup>-1</sup> para a dose 36 mg $ha^{-1}$ de lodo de curtume . . . . . | 48 |

|   |    |
|---|----|
| Tabela 4.9 – Critérios de seleção dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma com a estrutura de erros autorregressivos de primeira ordem no ajuste do C-CO <sub>2</sub> mg 100g <sup>-1</sup> para a dose 36 mg ha <sup>-1</sup> de lodo de curtume . . . . . | 49 |
|---|----|

## SUMÁRIO

|                  |   |           |
|------------------|---|-----------|
| <b>1</b>         | <b>INTRODUÇÃO</b>                                       | <b>11</b> |
| <b>2</b>         | <b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>                              | <b>13</b> |
| <b>2.1</b>       | <b>Lodo de Curtume</b>                                  | <b>13</b> |
| <b>2.2</b>       | <b>Dinâmica do carbono no solo</b>                      | <b>16</b> |
| <b>2.3</b>       | <b>Análise de Regressão</b>                             | <b>18</b> |
| <b>2.3.1</b>     | <b>Modelos de Regressão</b>                             | <b>18</b> |
| <b>2.3.2</b>     | <b>Modelos de regressão não linear</b>                  | <b>20</b> |
| <b>2.3.2.1</b>   | <b>Modelo Stanford &amp; Smith</b>                      | <b>21</b> |
| <b>2.3.2.2</b>   | <b>Modelo Cabrera</b>                                   | <b>23</b> |
| <b>2.3.2.3</b>   | <b>Modelo Juma</b>                                      | <b>25</b> |
| <b>2.3.2.3.1</b> | <b>Meia-vida</b>  | <b>27</b> |
| <b>2.3.3</b>     | <b>Estimação dos parâmetros em modelos não lineares</b> | <b>27</b> |
| <b>2.3.4</b>     | <b>Métodos Iterativos</b>                               | <b>31</b> |
| <b>2.4</b>       | <b>Análise de resíduos</b>                              | <b>32</b> |
| <b>2.5</b>       | <b>Crítérios para seleção de modelos</b>                | <b>33</b> |
| <b>2.5.1</b>     | <b>Crítério de informação de Akaike corrigido</b>       | <b>33</b> |
| <b>2.5.2</b>     | <b>Coeficiente de determinação ajustado</b>             | <b>34</b> |
| <b>3</b>         | <b>MATERIAL E MÉTODOS</b>                               | <b>35</b> |
| <b>3.1</b>       | <b>Material</b>   | <b>35</b> |
| <b>3.2</b>       | <b>Métodos</b>  | <b>37</b> |
| <b>3.2.1</b>     | <b>Modelos a serem ajustados</b>                        | <b>37</b> |
| <b>3.2.2</b>     | <b>Análise de Resíduos</b>                              | <b>37</b> |
| <b>3.2.2.1</b>   | <b>Heterocedasticidade de variâncias dos resíduos</b>   | <b>37</b> |
| <b>3.2.3</b>     | <b>Intervalo de confiança para os parâmetros</b>        | <b>38</b> |
| <b>3.2.4</b>     | <b>Crítérios para seleção do modelo</b>                 | <b>38</b> |
| <b>3.3</b>       | <b>Recurso Computacional</b>                            | <b>39</b> |
| <b>4</b>         | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                          | <b>40</b> |
| <b>5</b>         | <b>CONCLUSÃO</b>  | <b>51</b> |
|                  | <b>REFERÊNCIAS</b>                                      | <b>52</b> |
|                  | <b>ANEXO</b>  | <b>58</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil possui o maior rebanho comercial de bovinos do mundo, com cerca de 217 milhões de animais (IBGE, 2020). Embora essa atividade gere lucros significativos, contribuindo para o desenvolvimento econômico e social do país, tem sido alvo de preocupações, principalmente em função da grande produção de resíduos/efluentes observada ao longo do beneficiamento do couro bovino (PINTO, 2015).

O curtimento é nome dado ao processo que consiste em tornar a pele do animal, que é uma matéria-prima em decomposição, em couro (BRITO, 2013). Segundo o Centro das Indústrias de Curtume do Brasil (CICB, 2019), o país exportou, no ano de 2019, cerca de 181,9 milhões de  $m^2$  de curtume. Estima-se que uma pele produza cerca de 15 kg de resíduos sólidos e, destes, 7,5 kg decantem no fundo da lagoa de tratamento primário na forma de lodo (KONRAD & CASTILHOS, 2002).

O método mais usado atualmente, para a destinação final dos resíduos de curtume (lodos) é o acondicionamento em depósitos ou aterros sanitários, que apresentam alto risco em virtude do acúmulo e da concentração de material potencialmente tóxico como fenóis, sulfetos, sódio e cromo os quais pode ser lixiviado e contaminar os aquíferos (KONRAD & CASTILHO, 2002). De acordo com a legislação ambiental vigente no país, as indústrias curtumeiras, são consideradas potencialmente poluidoras, e devem destinar os seus resíduos segundo as normas estaduais e/ou federais, dentro dos padrões de qualidade ambiental estabelecidos por lei (BRASIL, 1981).

Contudo a relevância econômica da indústria curtumeira, conjugada com seu potencial poluidor, vem estimulando estudos para um conhecimento maior sobre possíveis alternativas de descarte ou de reaproveitamento desses resíduos (MARTINES et al., 2006). Ainda segundo o autor uma das alternativas refere-se ao uso agrônômico do lodo, principalmente pelas ações corretivas e fertilização em solos que estes podem apresentar. Uma das formas também bastante utilizadas é para a nutrição do solo, salientando a aplicação de critérios técnicos para esse tipo de resíduo na agricultura.

Mesmo sendo rico em macro e micronutrientes, é necessário conhecer a dinâmica de decomposição do lodo de curtume no solo para que se faça o descarte de forma adequada no meio ambiente. Esta dinâmica de decomposição pode ser descrita por modelos não lineares. Segundo Silva et al.(2019), a dinâmica de decomposição de resíduos orgânicos no solo depende

da composição química do resíduo, além de outros fatores, e pode ser descrita por modelos que consideram uma ou duas fases de mineralização.

Dentre os modelos mais utilizado para descrever a mineralização do carbono na decomposição de resíduos orgânicos destaca-se os modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma como por exemplo no trabalho Silva et al. (2019), em que fez o ajuste da decomposição do lodo de esgoto e palha de aveia ajustando os modelos Stanford & Smith e Cabrera. Como também no estudo de Paula et al. (2019) em que fez a comparação de modelos não lineares na descrição da mineralização do carbono no solo tratado com dejetos de suínos, ajustando os modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma.

O presente trabalho tem como objetivo ajustar e comparar os modelos Stanford & Smith (1972), Cabrera (1993) e Juma (1984) na descrição da dinâmica do carbono no solo *Nitossolo Vermelho eutroférico típico* tratado com diferentes doses de lodo de curtume.

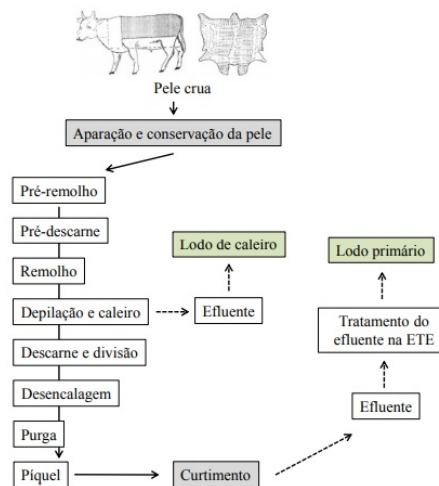
## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Lodo de Curtume

O lodo de curtume é um adubo agrícola em potencial, pois é rico em vários nutrientes importantes para os vegetais como o nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre e magnésio, no entanto, esse resíduo industrial apresenta restrições, principalmente, devido à presença de metais pesados como o cromo e pela presença do sódio em elevadas concentrações (ARAÚJO et al., 2008; CASTILHOS, TEDESCO, VIDOR, 2002; TEIXEIRA et al., 2006). Segundo Possato (2010), o lodo de curtume tem por característica os elevados teores de matéria orgânica, de origem animal, e de sais inorgânicos, componentes esses com potencial poder de fertilização e corretivo de acidez do solo.

Martines (2005), afirma que essas características variam muito em função do tipo de pele a ser processada, tecnologia empregada no processamento das peles e sistema de tratamento de efluentes adotado pela indústria. O lodo do caleiro e o lodo primário da estação de tratamento de efluentes (ETE) são gerados em maior quantidade, apresentando em sua composição altos teores de carbonatos, hidróxidos, sódio e sulfetos, no lodo de caleiro, já no lodo primário da ETE pode conter alto teor de crômio na forma trivalente, com potencial de risco biológico em função das condições de oxi-redução do meio (MARTINES, 2005). A figura 2.1 ilustra, resumidamente, as etapas de processamento das peles bovinas para a geração dos lodos mencionados anteriormente.

Figura 2.1 – Diagrama simplificado do processamento de curtimento de peles e geração do lodo de curtume



Fonte: Pinto (2015)



Cada etapa do processamento de curtimento de peles e geração de lodo de curtume pode ser descrita da seguinte forma:

- **Conservação da pele:** Tem a finalidade de interromper o processo de decomposição da pele até que se inicie o processamento. A operação de conservação da pele baseia-se na desidratação da pele, que impede o desenvolvimento bacteriano e a ação de enzimas.
- **Pré-remolho:** método que visa a lavagem das peles para remoção do sal e a hidratação parcial.
- **Pré-descarne:** Tem a finalidade de retirar, sobras de gorduras e carnes ou fibras não aproveitáveis, deixados pelos abatedouros.
- **Remolho:** Visa repor o teor de água perdido depois da etapa de conservação, eliminação de impurezas e extração de proteínas e materiais interfibrilares.
- **Depilação e caleiro:** Nesse estágio, são empregadas técnicas que visam remover os pelos e o sistema epidérmico, como também preparar as peles para as etapas posteriores. Já a etapa do caleiro é responsável pela abertura, intumescimento da estrutura fibrosa e ação de gorduras preparando a pele para o curtimento. Parte do efluente gerado nessa etapa pode ser reciclado, o lodo gerado após a reciclagem recebe o nome de lodo de caleiro.
- **Descarne e divisão:** O descarne objetiva-se eliminar os materiais aderidos ao tecido subcutâneo e adiposo, facilitando a entrada dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores. Nesse procedimento a pele sofre recortes visando aparar e remover o apêndices. Logo após esse procedimento a pele é dividida em duas partes: camada superficial e inferior. Nessa etapa gera-se resíduos que vem a ser denominados de lodo de carnaça.
- **Desencalagem:** Tem a finalidade de remover substâncias alcalinas ou quimicamente combinadas depositadas nas peles.
- **Purga:** Processo que objetiva-se limpar as estruturas fibrosas da pele por meio da ação de enzimas proteolíticas.
- **Píquel:** Tem a finalidade de preparar as fibras de colágenos para facilitar a entrada dos produtos químicos utilizados no curtimento.

- **Curtimento:** Nessa fase ocorre o aumento da estabilidade de todo o sistema colágeno, diminuindo a capacidade de intumescimento do mesmo, tornando a pele resistente à degradação biológica. São gerados efluentes, contendo crômio que pode ser reciclado e reutilizado no processamento de curtimento ou conduzido para a ETE, onde é tratado em separado. O tratamento na ETE consiste na precipitação do crômio em meio básico, o qual origina o resíduo com alto teor de crômio denominado de lodo primário.

Dentro desse contexto, conhecer o processo industrial de curtimento de peles torna-se necessário para o estudo da viabilidade do uso agrícola desse resíduo (MARTINES, 2005).

Estudos recentes têm sido realizados, evidenciando resultados promissores quanto a utilização em sistemas de produção agrícola. Como exemplo tem-se a pesquisa de Berilli et al.(2014), a qual teve como objetivo de avaliar a influência de diferentes concentrações de lodo de curtume desidratado, para a produção de mudas de café Conilon, em comparação com a adubação convencional, concluindo que as mudas de café Conilon produzidas a partir de estacas em substrato com adubação convencional apresentaram melhor padrão de desenvolvimento e o uso de lodo de curtume desidratado misturado ao solo para produção de mudas de café permitiu o desenvolvimento de mudas aceitáveis para o plantio.

Na pesquisa de Nazario et al. (2013), cujo objetivo foi avaliar o efeito do lodo de curtume sobre a fertilidade do solo, a nodulação e o rendimento de matéria no solo, concluindo que dentro de todo contexto apresentado observou-se que o lodo de curtume pode proporcionar um aumento na produtividade das culturas, reduzindo assim os custos com fertilizantes, mas utilizar de forma correta e sem excessos.

Diante de várias evidências sobre a utilização desse resíduo em áreas agrícolas envolvendo várias espécies vegetais, Possato (2010), enfatiza que a utilização do lodo de curtume de maneira indiscriminada pode causar possíveis impactos negativos no ambiente e, consequentemente, na produção vegetal em decorrência da adição excessiva de sais e metais ao solo, os quais podem influenciar no crescimento e absorção dos nutrientes pelas culturas que crescem em sua presença.

## 2.2 Dinâmica do carbono no solo

Os solos contêm o maior reservatório dinâmico de carbono da Terra. O carbono do solo (C) está principalmente ligado ao que chamamos de matéria orgânica do solo, embora os minerais carbonáticos também contribuam para o armazenamento de C do solo (BOYE et al., 2020). De acordo com Feitosa et al. (2015), quando se adiciona um resíduo orgânico ao solo, a atividade microbiana é estimulada e os microrganismos utilizam o carbono como fonte de energia para seus processos metabólicos, assim, parte do carbono é incorporada às células microbianas e parte é liberada na forma de  $CO_2$ .

Segundo Youngquist (2017), esses microrganismos quebram as moléculas complexas à base de carbono e como resultado, os nutrientes são disponibilizados para as plantas e o dióxido de carbono é liberado como um subproduto. Ainda segundo o autor essa explosão de atividade microbiana leva ao aumento das taxas de metabolismo da matéria orgânica no solo e à subsequente perda de carbono do solo como dióxido de carbono.

Pulrolnik (2019), destaca ainda que no início do processo de decomposição do resíduo orgânico no solo, a quantidade de carbono (C) mineralizada é maior, uma vez que estão presentes frações de substâncias facilmente degradáveis e em seguida, essa quantidade é reduzida por serem mineralizadas frações de carbono mais resistentes.

Paula et al. (2019); Manzoni e Porporato (2007) afirmam que é de extrema importância o estudo das curvas de mineralização do carbono e conhecer o modelo estatístico que descreve os processos em função do tempo, pois é necessário entender a dinâmica de decomposição de resíduos orgânicos que pode auxiliar nas práticas de manejo de solo mais favoráveis à produção de culturas agrícolas. Paula (2012), destaca ainda que o modelo estatístico possibilita o cálculo das quantidades de resíduos recomendadas para aplicação no solo. O uso de modelos não lineares para descrever a mineralização de carbono vem sendo largamente utilizado, pois esses modelos podem ser aplicados nas mais variadas áreas do conhecimento, devido ao fato de apresentarem boa qualidade de ajuste e por serem parcimoniosos, ou seja, com uma quantidade pequena de parâmetros, geralmente com interpretações práticas (SILVEIRA et al., 2018).

Segundo Silva (2016), sempre que tem-se medidas observadas ao longo do tempo, pode existir relação entre as variáveis, sendo mais indicado e vantajoso modelar esta relação por meio de modelos de regressão. Alguns autores estudaram a dinâmica do carbono no solo com adição de resíduos por meio de modelos de regressão.

Como exemplo pode-se citar a pesquisa de Paula et al.(2019), na qual teve objetivo avaliar o ajuste dos modelos de regressão não lineares Cabrera (1993), Juma (1984) e Stanford e Smith (1972) para descrever a mineralização de carbono de dejetos de suínos no solo, obtidos desde o segundo dia até o vigésimo sexto, e também identificar o modelo mais adequado para descrever a dinâmica de decomposição de resíduo orgânico no solo, em que conclui que o modelo Juma foi o mais adequado na descrição da mineralização do carbono no tratamento de dose  $0\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$  (dose testemunha), desta forma, esse tratamento apresenta apenas uma fração de carbono que é mineralizável, o modelo Stanford & Smith foi melhor na descrição da mineralização do carbono em dois tratamentos, nas doses  $7,5\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$  e  $15\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ , ou seja, esses tratamentos apresentaram apenas frações de carbono que são mineralizados exponencialmente e por fim o modelo Cabrera foi o mais adequado para descrever a mineralização de carbono no tratamento de dose  $30\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ , portanto, esse tratamento certamente apresenta frações de carbono mineralizáveis com comportamento exponencial e frações mais resistentes, com mineralização constante.

No trabalho de Silva et al. (2019), objetivou-se 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, foi comparado o ajuste dos modelos Stanford & Smith e Cabrera, estimando o tempo de meia-vida dos resíduos e considerando a incorporação ou não dos resíduos no solo, concluindo que, de modo geral, a mineralização do carbono de dejetos de suínos e palha de aveia ao longo do tempo, foi descrita pelos modelos não lineares de Cabrera e Stanford & Smith.

O modelo Cabrera foi mais adequado para descrever a mineralização do carbono em quatro tratamentos, indicando que esses tratamentos apresentaram substâncias de carbono mineralizáveis com comportamento exponencial e substâncias mais resistentes, com mineralização constante. O modelo Stanford & Smith foi melhor na descrição da mineralização do carbono em três tratamentos, sugerindo que esses tratamentos apresentaram apenas substâncias que são mineralizadas exponencialmente. Nenhum dos dois modelos descreveu adequadamente a mineralização do carbono no tratamento solo + dejetos líquidos na superfície.

## 2.3 Análise de Regressão

No século XIX, com Galton, originou-se a teoria da *Regressão*. Em um de seus trabalhos ele estudou a relação entre a altura dos pais e dos filhos, isto é, ele procurou saber como a altura do pai influenciava a altura do filho. No decorrer do estudo, notou-se que se o pai fosse muito alto ou muito baixo, o filho teria uma altura tendendo à média. Logo ele definiu como *regressão*, em que ele percebe a existência de uma tendência dos dados regredirem à média da população (DEMÉTRIO; ZOCCHI, 2006)

A análise de regressão consiste na realização de técnicas estatísticas com objetivo de verificar a existência de uma relação funcional entre uma variável dependente com uma ou mais variáveis independentes, em outras palavras consiste na obtenção de uma equação que tenta explicar a variação da variável dependente pela variação do(s) nível(is) da(s) variável(is) independente(s) (PETERNELLI, 2003).

### 2.3.1 Modelos de Regressão

Modelos de regressão são usados para descrever o comportamento de uma variável aleatória  $Y$  com uma função de condicionantes  $X$  chamadas de variáveis explicativas, covariáveis ou estímulos (ZEVIANI et al., 2013). Ainda segundo o autor tal procedimento permite explicar, ao menos parcialmente o comportamento de  $Y$ , quantificar a influência das condicionantes em  $Y$ ; selecionar, mediante algum critério, as condicionantes relevantes; predizer o comportamento de  $Y$  para estados observados e também não observados das condicionantes  $x$  e por fim avaliar a incerteza associada a esse processo.

Segundo Hoffmann (2015), tais relações funcionais pode ser representadas genericamente por:

$$Y = f(X_i) = f(X_1, X_2, \dots, X_k).$$

em que  $i = 1, 2, \dots, k$ ,  $Y$  representa a variável dependente ou resposta e o  $X_i$  representam as variáveis independentes ou regressoras. Uma das diferenças entre o modelo estatístico e o matemático é inclusão da componente de erro no modelo, em que pode ser expresso pela equação 2.1:

$$\mathbf{Y} = f(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}) + \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.1)$$

em que  $\mathbf{Y}$  é o vetor da variável reposta;  $\mathbf{X}$  representa o vetor de variáveis independentes;  $\boldsymbol{\beta}$  é o vetor de parâmetros;  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é o vetor de erros aleatórios.

Draper e Smith (1998), classificaram os modelos de regressão, como:

- **Lineares:** são os modelos lineares em relação aos parâmetros, ou seja, todas as derivadas parciais em relação aos parâmetros do modelo não dependem de nenhum parâmetro. Tem-se, por exemplo:

- Modelo linear simples

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$$

$$\frac{\partial Y}{\partial \beta_0} = 1 \text{ e } \frac{\partial Y}{\partial \beta_1} = x$$

Observa-se que as derivadas parciais não dependem dos parâmetros  $\beta_0$  e  $\beta_1$ .

- **Não lineares:** são os modelos não lineares em seus parâmetros, ou seja, pelo menos uma das derivadas parciais depende de algum parâmetro do modelo, e mesmo com transformações não é capaz de torná-los linear.

- Modelo

$$Y = \beta_1 + x^{\beta_2} + \varepsilon$$

$$\frac{\partial Y}{\partial \beta_1} = 1 \text{ e } \frac{\partial Y}{\partial \beta_2} = x^{\beta_2} \ln(x)$$

Observa-se que pelo menos uma das derivadas parciais em relação a qualquer parâmetro depende de algum parâmetro.

- **Linearizáveis:** são os modelos não lineares em sua forma inicial, mas podem se tornar lineares a partir de alguma transformação.

- Modelo

$$Y = x^{\beta_1} \varepsilon$$

$$\frac{\partial Y}{\partial \beta_1} = x^{\beta_1} \ln(x) \varepsilon$$

Observa-se que pelo menos uma das derivadas parciais em relação a qualquer parâmetro depende de algum parâmetro, portanto o modelo é não linear. Aplicando a transformação logarítmica temos:

$$\ln(Y) = \beta_1 \ln(x) + \ln(\varepsilon)$$

$$\frac{\partial \ln(Y)}{\partial \beta_1} = \ln(x)$$

Observa-se que após a transformação logarítmica, a derivada parcial não depende do parâmetro e por meio da transformação torna-se linear. Deve-se ter muito cuidado na linearização de um modelo, principalmente quanto a interpretação dos parâmetros e o efeito multiplicativo do erro no modelo original.

### 2.3.2 Modelos de regressão não linear

Uma grande variedade de fenômenos podem ser ajustados por meio de um modelo de regressão linear, mas outros como os biológicos e químicos pode obter melhores ajustes por meio de modelo de regressão não linear. Isso ocorre pelo fato de substâncias liberadas na decomposição resíduos orgânicos começarem com a taxa máxima de mineralização e ao longo do tempo tendem a estabilizar. Esse comportamento pode ser caracterizado através das curvas de mineralização de compostos orgânicos, liberadas na decomposição desses resíduos, que têm por característica o formato exponencial.

Os modelos não lineares possuem muitas vantagens em relação aos lineares, pois geralmente seus parâmetros possuem interpretações biológicas e são mais parcimoniosos, ou seja, resumem em poucos parâmetros muitas informações (MAZZINI et al., 2003; FERNANDES et al., 2014).

Neste sentido, vários autores têm trabalhado com modelos não lineares nos estudos das mais diversas áreas, a exemplo (FERNANDES et al., 2014) e (SILVA et al., 2019). A forma clássica de um modelo de regressão não linear, dada por Draper e Smith (1998) é:

$$\mathbf{Y} = f(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}) + \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.2)$$

em que  $\mathbf{Y}$  é o vetor com a variável resposta (variável dependente),  $\boldsymbol{\beta}$  é o vetor de parâmetros,  $f(\cdot)$  é a forma funcional conhecida,  $\mathbf{X}$  é o vetor de variáveis independentes para  $i$ -ésima variável e  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é o vetor de erro aleatório, no qual por suposição seja independente e identicamente distribuído com distribuição normal com média zero e variância constante  $\sigma^2$ .

### 2.3.2.1 Modelo Stanford & Smith

Foi inicialmente proposto por Stanford & Smith em 1972 para descrever o resíduo orgânico sendo composto apenas por uma fração de carbono que é mineralizada exponencialmente. Segundo Silva et al. (2019), o modelo Stanford & Smith tem sido o mais utilizado para modelar o  $CO_2$  acumulado, estimar a taxa de decomposição ( $k$ ) e a quantidade de carbono potencialmente mineralizável ( $C_0$ ). O modelo é representado pela equação 2.3:

$$C_i = C_0(1 - e^{-kt_i}) + \varepsilon_i \quad (2.3)$$

em que  $C_i$  representa o carbono mineralizado no tempo  $t_i$ ,  $C_0$  representa o carbono potencialmente mineralizável,  $k$  é a taxa ou constante de mineralização e  $\varepsilon_i$  é o erro aleatório associado ao modelo ( $\varepsilon_i \sim N(0, \sigma^2)$ ). Pela interpretação dos parâmetros  $k$  e  $C_0$  são positivos, ou seja,  $k$  e  $C_0 > 0$ .

O modelo Stanford & Smith tem as seguintes características:

- a) A assíntota horizontal superior é  $C_i = C_0$ , isto é:

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

- b) Não possui ponto crítico e é estritamente crescente. Derivando a função em relação ao tempo:

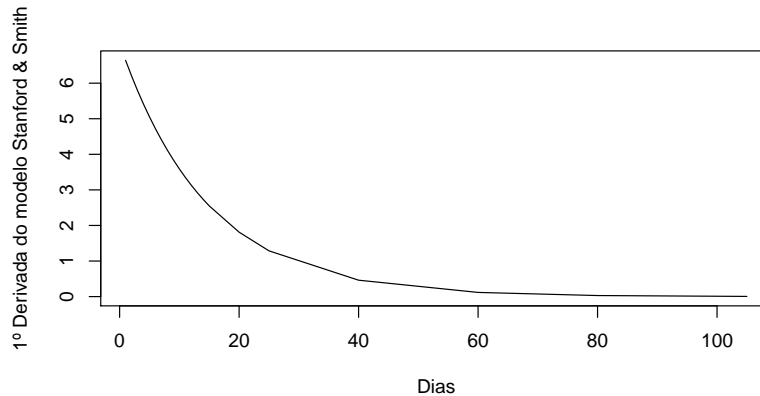
$$\begin{aligned} f'(t) &= (C_0(1 - e^{-kt_i}))' \\ &= kC_0e^{-kt_i} \end{aligned}$$

Quando  $f'(t) = 0$ , os pontos críticos seriam encontrados. Logo, teríamos que ter  $kC_0e^{-kt_i} = 0$ , contudo os parâmetros  $k$  e  $C_0$  são estritamente positivos e a função  $e^{-kt_i}$  é sempre positiva. Portanto a função não tem ponto crítico. Como a derivada é maior que zero para todo valor do domínio, a função vai ser estritamente crescente. Consequentemente,



nesse modelo, a taxa de mineralização começará sempre no máximo e vai decrescendo, ao longo do tempo, tendendo zero. Conforme pode ser visto na figura 2.2:

Figura 2.2 – Primeira derivada do modelo Stanford & Smith



Fonte: Autor (2021)

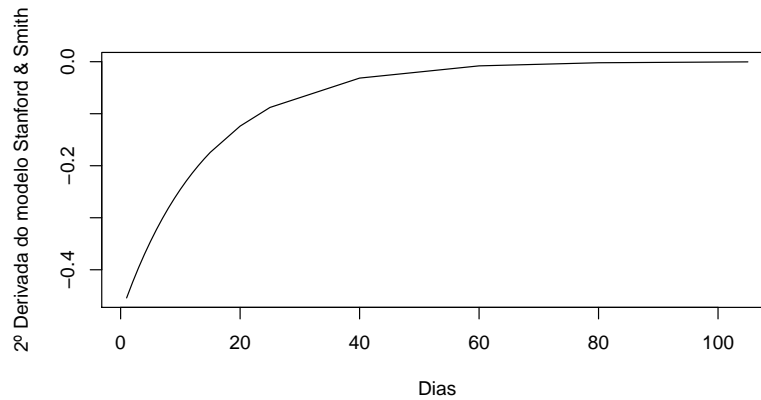
c) Não possui ponto de inflexão

O ponto de inflexão de uma função está usualmente associada a uma mudança da concavidade da curva de uma função, e é encontrado pelo valor da variável independente em que a derivada de segunda ordem da função se anula. A segunda derivada do modelo é dada por:

$$f''(t) = -k^2 C_0 e^{-kt}$$

Observa-se que os parâmetros  $k$  e  $C_0$  são sempre positivos e a função  $e^{-kt}$  nunca se anula, desse modo a derivada nunca será igual a zero. Sendo assim o modelo Stanford & Smith não tem ponto de inflexão e sua concavidade somente para baixo. Conforme observado na figura 2.3 a derivada de 2ª ordem não se anula.

Figura 2.3 – Segunda derivada do modelo Stanford &amp; Smith



Fonte: Autor (2021)

### 2.3.2.2 Modelo Cabrera

Foi inicialmente proposto por Cabrera em 1993 para descrever a mineralização de elementos químicos em duas fases, a primeira delas corresponde à quantidade facilmente mineralizável que tem comportamento exponencial e a outra, a mais resistente com mineralização constante. O modelo é representado pela equação 2.4:

$$C_i = C_1(1 - e^{-k_1 t_i}) + k_0 t_i + \varepsilon_i \quad (2.4)$$

em que  $C_i$  representa o carbono mineralizado no tempo  $t_i$ ,  $C_1$  representa o carbono facilmente mineralizável,  $k_0$  e  $k_1$  são as taxas ou constantes de mineralização,  $\varepsilon_i$  é o erro aleatório associado ao modelo ( $\varepsilon_i \sim N(0, \sigma^2)$ ). Pela interpretação dos parâmetros  $k_0$ ,  $k_1$  e  $C_1$  são positivos, ou seja,  $k_0$ ,  $k_1$  e  $C_1 > 0$ .

O modelo Cabrera tem as seguintes características:

- a) Não tem assíntota horizontal superior, isto é:

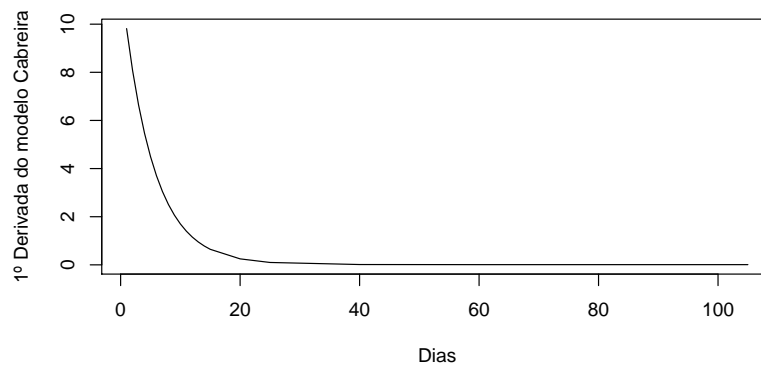
$$\lim_{t \rightarrow +\infty} (C_1(1 - e^{-k_1 t_i}) + k_0 t_i) = \lim_{t \rightarrow +\infty} (C_1 - \frac{C_1}{e^{k_1 t_i}} + k_0 t_i) = +\infty$$

- b) Não possui ponto crítico e é estritamente crescente. Derivando a função:

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

Quando  $f'(t) = 0$ , os pontos críticos seriam encontrados. Logo, seria necessário que  $e^{-k_1 t} = \frac{-k_0}{k_1 C_1}$ , o que não é possível, pois o valor da exponencial nunca será negativo. Portanto a função não tem ponto crítico. Como a derivada é maior que zero para todo valor do domínio, a função vai ser estritamente crescente. Logo nesse modelo, a taxa de mineralização começará sempre no máximo e vai decrescendo ao longo do tempo, tendendo a zero. Conforme pode ser visto na figura 2.4.

Figura 2.4 – Primeira derivada modelo Cabrera



Fonte: Autor (2021)

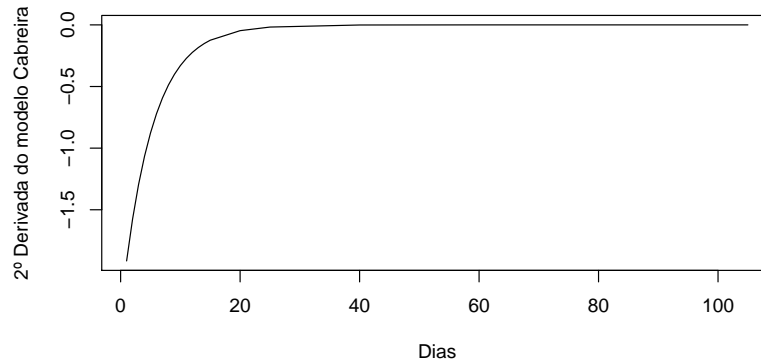
c) Não possui ponto de inflexão

A segunda derivada do modelo Cabrera é dada por:

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

Observa-se que os parâmetros  $k_1$  e  $C_1$  são sempre positivos e a exponencial nunca se anula, desse modo a derivada nunca será igual a zero, conforme pode ser observado na figura 2.5 Sendo assim o modelo Cabrera não tem ponto de inflexão, apresentando a concavidade somente para baixo.

Figura 2.5 – Segunda derivada modelo Cabrera



Fonte: Autor (2021)

### 2.3.2.3 Modelo Juma

Foi inicialmente proposto por Juma et al. em 1984 para descrever a mineralização de nitrogênio líquido no solo. O modelo é composto apenas por uma fração de carbono e é possível estimar o tempo de meia vida diretamente por um parâmetro do modelo. O modelo é representado pela equação 2.5:

$$C_i = \frac{C_0 t_i}{v + t_i} + \varepsilon_i \quad (2.5)$$

em que  $C_i$  representa o carbono mineralizado no tempo  $t_i$ ,  $C_0$  representa o carbono potencialmente mineralizável,  $v$  o tempo de meia vida e  $\varepsilon_i$  é o erro aleatório associado ao modelo ( $\varepsilon_i \sim N(0, \sigma^2)$ ). Pela interpretação dos parâmetros  $v$  e  $C_0$  são positivos, ou seja,  $v$  e  $C_0 > 0$ .

O modelo Juma tem as seguintes características:

- a) A assíntota horizontal superior é  $C_i = C_0$ , isto é:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{C_0 t_i}{v + t_i} = C_0 \lim_{t \rightarrow \infty} \left( \frac{t_i}{v + t_i} \right)$$

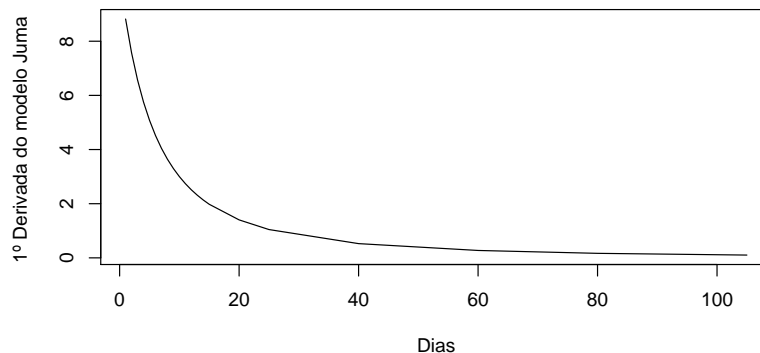
Substituindo o  $t_i$  por  $\infty$  temos  $\frac{\infty}{\infty}$ , uma indeterminação matemática. Aplicando a regra de L'Hospital,  $\lim_{x \rightarrow a} \frac{f'(x)}{g'(x)}$  resultaria em  $\frac{1}{1}$ , logo a assíntota horizontal vai ser igual a  $C_0$ .

- b) Não possui ponto crítico e é estritamente crescente. Derivando a função:

$$\begin{aligned}
 f'(t) &= \left( \frac{C_0 t_i}{v+t_i} \right)' \\
 &= \frac{C_0(v+t_i) - C_0 t_i}{(v+t_i)^2} \\
 &= \frac{C_0 v + C_0 t_i - C_0 t_i}{(v+t_i)^2} \\
 &= \frac{C_0 v}{(v+t_i)^2}
 \end{aligned}$$

Quando  $f'(t) = 0$ , os pontos críticos seriam encontrados. Logo,  $\frac{C_0 v}{(v+t_i)^2} = 0$ , contudo os parâmetros  $v$  e  $C_0$  são estritamente positivos. Portanto a função não tem ponto crítico. Como a derivada é maior que zero para todo valor do domínio, conforme pode ser visto na figura 2.6, a função vai ser estritamente crescente. Nesse modelo, a taxa de mineração sempre começará no máximo e decrescer ao longo do tempo, estabilizando em zero.

Figura 2.6 – Primeira derivada do modelo Juma



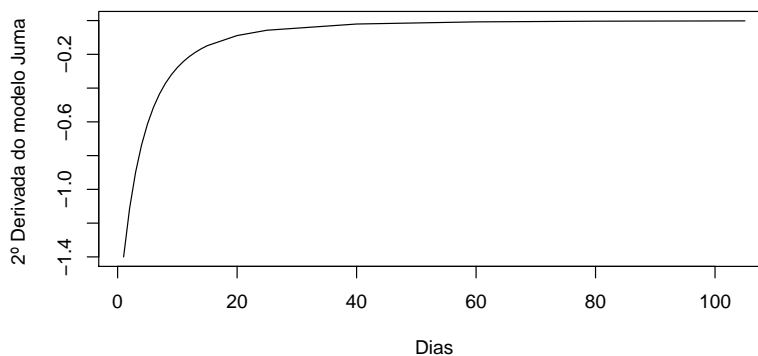
Fonte: Autor (2021)

c) Não possui ponto de inflexão

$$f''(t) = -\frac{2C_0 v}{(v+t_i)^3}$$

Observa-se que os parâmetros  $v$  e  $C_0$  sempre serão positivos, desse modo a derivada nunca será igual a zero, conforme pode ser observado na figura 2.7. Sendo assim o modelo Juma não tem ponto de inflexão, apresentando a concavidade somente para baixo.

Figura 2.7 – Segunda derivada modelo Juma



Fonte: Autor (2021)

### 2.3.2.3.1 Meia-vida

Segundo Martines et al. (2006), a meia-vida de mineralização correspondente ao tempo necessário para que ocorra a mineralização de metade do carbono potencialmente mineralizável ( $C_0$ ) ou do ( $C_1$ ) facilmente mineralizável durante os dias de incubação. Latham (1974), propôs a seguinte equação para o modelo Stanford & Smith (2.6) e para o modelo Cabrera (2.7)

$$v = \frac{\ln(2)}{k}, \quad (2.6)$$

$$v = \frac{\ln(2)}{k_1}, \quad (2.7)$$

em que  $\ln$  é o operador logaritmo natural,  $k$  e  $k_1$  são taxas ou constantes de mineralização. A meia vida do modelo Juma é obtido por um parâmetro do modelo como pode ser visto na equação 2.5.

### 2.3.3 Estimação dos parâmetros em modelos não lineares

Existem diferentes métodos de estimação, sendo o mais utilizado o de mínimos quadrados. O método de mínimos quadrados proporciona a minimização das somas de quadrados dos resíduos, o que conduz a um sistema de equações normais não lineares sem solução analítica. A solução do sistema pode ser obtida por meio de métodos iterativos (GALLANT, 1987). Na literatura existem vários métodos iterativos, destacando-se o método de Gauss-Newton (CARNEIRO et al., 2014; FERNANDES et al., 2015; ZEVIANI et al., 2012).

Para aplicar o método de mínimos quadrados não é necessária nenhuma pressuposição. Mas segundo Fernandes (2012), para que as estimativas dos parâmetros do modelo possam ser utilizados para se fazer algum tipo de inferência, é preciso que alguns pressupostos em relação ao vetor de erros sejam atendidos, tais como erros homocedásticos, independentes e identicamente distribuídos por uma normal de média zero. Gallant (1987), classificou o método de mínimos quadrados de acordo com a estrutura de erros da seguinte maneira:

- i) **ordinários:** são aqueles cuja a estrutura de erros não viola nenhuma das pressuposições, ou seja,  $\boldsymbol{\varepsilon} \sim N(\mathbf{0}, I\sigma^2)$ ;

Ilustrando o método dos mínimos quadrados ordinários, considere o modelo de regressão não linear definido anteriormente em 2.2. A equação pode ser escrita matricialmente da seguinte maneira:

$$\mathbf{Y} = F(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}) + \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (2.8)$$

em que,

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix}; F(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}) = \begin{bmatrix} f(X_1, \boldsymbol{\beta}) \\ f(X_2, \boldsymbol{\beta}) \\ \vdots \\ f(X_n, \boldsymbol{\beta}) \end{bmatrix}; \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$$

em que  $\mathbf{Y}$  é um vetor da variável resposta,  $F(\mathbf{X}; \boldsymbol{\beta})$  é o vetor que contém a forma funcional conhecida e  $\boldsymbol{\varepsilon}$  é o vetor de erro aleatório associado ao modelo. O vetor de erros pode ser reescrito da seguinte maneira:  $\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{Y} - F(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})$

O método consiste na estimação dos parâmetros através da minimização da soma de quadrados dos resíduos (SQR). Assim, essa soma, associada à equação acima, é dada pela seguinte expressão:

$$SQR(\boldsymbol{\beta}) = \boldsymbol{\varepsilon}'\boldsymbol{\varepsilon} = [\mathbf{Y} - F(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})]'[\mathbf{Y} - F(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})]$$

Logo

$$\begin{aligned} SQR(\boldsymbol{\beta}) &= \mathbf{Y}'\mathbf{Y} - \mathbf{Y}'F(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}) - F(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})'\mathbf{Y} + F(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})'F(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}) \\ SQR(\boldsymbol{\beta}) &= \mathbf{Y}'\mathbf{Y} - 2\mathbf{Y}'F(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}) + F(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})'F(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}) \end{aligned}$$

A estimativa de  $\hat{\boldsymbol{\beta}}$  do vetor de parâmetros  $\boldsymbol{\beta}$  é obtida a partir das derivadas parciais que são igualadas a zero. Assim,

$$\frac{\partial SQR(\boldsymbol{\beta})}{\partial \boldsymbol{\beta}} = -2\mathbf{Y}' \frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})}{\partial \boldsymbol{\beta}} + \frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})'}{\partial \boldsymbol{\beta}} \mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}) + \mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})' \frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})}{\partial \boldsymbol{\beta}}$$

No qual  $\frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})}{\partial \boldsymbol{\beta}}$  é a matriz de primeira derivadas parciais, conhecida também como matriz jacobiana com dimensões  $n \times p$ , em que  $n$  é o numero de observações e  $p$  a quantidade de parâmetros do modelo. A matriz é representada como:

$$\frac{\partial \mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})}{\partial \boldsymbol{\beta}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F(x_1, \boldsymbol{\beta})}{\partial (\beta_1)} & \frac{\partial F(x_1, \boldsymbol{\beta})}{\partial (\beta_2)} & \dots & \frac{\partial F(x_1, \boldsymbol{\beta})}{\partial (\beta_p)} \\ \frac{\partial F(x_2, \boldsymbol{\beta})}{\partial (\beta_1)} & \frac{\partial F(x_2, \boldsymbol{\beta})}{\partial (\beta_2)} & \dots & \frac{\partial F(x_2, \boldsymbol{\beta})}{\partial (\beta_p)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F(x_n, \boldsymbol{\beta})}{\partial (\beta_1)} & \frac{\partial F(x_n, \boldsymbol{\beta})}{\partial (\beta_2)} & \dots & \frac{\partial F(x_n, \boldsymbol{\beta})}{\partial (\beta_p)} \end{bmatrix}$$

Sendo a matriz jacobiana chamada de  $\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta}^0)$ , temos que:

$$\begin{aligned} -2\mathbf{Y}' \mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta}^0) + 2[\mathbf{F}'(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})]' \mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta}^0) &= 0 \\ \mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta}^0) \mathbf{F}(\mathbf{X}, \hat{\boldsymbol{\beta}}) &= \mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta}^0) \mathbf{Y} \end{aligned}$$

Logo tem-se o sistema de equações normais (SEN) para modelos não lineares. Neste caso, a matriz  $\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta}^0)$  depende dos parâmetros pela própria definição de modelos não lineares, pois  $\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta}^0)$  é a matriz de derivadas parciais do modelo, para que este seja classificado como não linear, pelo menos uma das derivadas parciais deve depender dos parâmetros. Portanto as matrizes  $\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta}^0)$  e  $\mathbf{F}'(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})$  dependem de  $\boldsymbol{\beta}$ , logo o sistema não vai possuir uma solução explicita para o  $\hat{\boldsymbol{\beta}}$ , sendo necessário métodos iterativos para a obtenção dessa solução (DRAPER; SMITH, 1998). É necessário o uso de recursos computacionais com a utilização dos métodos iterativos.

- ii) **ponderados:** são aqueles em que a estrutura dos erros viola a pressuposição de homocedasticidade,  $\boldsymbol{\epsilon} \sim N(\mathbf{0}, \mathbf{D}\sigma^2)$ , em que  $\mathbf{D}$  é uma matriz diagonal, positiva definida, cujo elementos da diagonal são os pesos que ponderam a variância.



iii) **generalizados:** são aqueles em que a estrutura dos erros viola a pressuposição de independência e, possivelmente da homogeneidade de variância  $\boldsymbol{\varepsilon} \sim N(\mathbf{0}, \mathbf{W}\sigma^2)$ , em que  $\mathbf{W}$  é uma matriz simétrica, positiva definida, cujos elementos fora da diagonal principal indicam a correlação dos resíduos e os valores da diagonal são as ponderações das variâncias do erros.

Morettin e Toloi (2016), admitem que se os resíduos forem correlacionados na forma de um processo autorregressivo estacionário de ordem  $p$ , AR( $p$ ), tem-se que:

$$\varepsilon_i = \phi_1 \varepsilon_{i-1} + \phi_2 \varepsilon_{i-2} + \dots + \phi_p \varepsilon_{i-p} + a_i$$

No caso particular de primeira ordem AR(1), tem-se:

- i.  $\varepsilon_i = \phi_1 \varepsilon_{i-1} + a_i, E(a_i) = 0, E(a_i^2) = \sigma_a^2$  e  $E(a_i, a_{i-h}) = 0$  se  $h \neq 0$
- ii.  $Var(\boldsymbol{\varepsilon}) = \frac{\sigma_a^2}{1-\phi_1^2} = \sigma_\varepsilon^2$
- iii.  $Cov(\varepsilon_i, \varepsilon_h) = \frac{\sigma_a^2}{1-\phi_1^2} \phi_1^h = \sigma_\varepsilon^2 \phi_1^h$

Logo, a matriz  $\mathbf{W}$  é dada por

$$\mathbf{W} = \frac{\sigma_a^2}{1-\phi_1^2} \begin{bmatrix} 1 & \phi_1 & \phi_1^2 & \dots & \phi_1^{n-1} \\ \phi_1 & 1 & \phi_1 & \dots & \phi_1^{n-2} \\ \phi_1^2 & \phi_1 & 1 & \dots & \phi_1^{n-3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1^{n-1} & \phi_1^{n-2} & \phi_1^{n-3} & \dots & 1 \end{bmatrix}$$

Portanto a escolha do método de mínimos quadrados (MMQ) a ser utilizado depende da estrutura de erros do modelo de regressão analisado. Quando o vetor de erros não violar nenhum dos pressupostos do modelo, utiliza-se o MMQ ordinários, caso o vetor de erros viole a homogeneidade de variância do modelo, utiliza-se MMQ ponderados e por fim caso o vetor de erros viole o pressuposto de independência e possivelmente de homogeneidade do modelo, pode-se usar o MMQ generalizado.

### 2.3.4 Métodos Iterativos

Como visto na seção anterior, para estimação dos parâmetros em modelos não lineares é necessário o uso de métodos iterativos. Essa estimação, pode utilizar o algoritmo de convergência de Gauss-Newton ou método da linearização, que consiste na aplicação de uma expansão de Taylor para aproximar o modelo de regressão não linear em linear, para desse modo, utilizar o método de mínimos quadrados e encontrar assim as estimativas dos parâmetros. Nas iterações objetiva-se encontrar uma sequência de  $\boldsymbol{\beta}^0, \boldsymbol{\beta}^1, \dots, \boldsymbol{\beta}^N$  de vetores de parâmetros tal que  $\boldsymbol{\beta}^N$  minimize  $\boldsymbol{\varepsilon}'\boldsymbol{\varepsilon}$  e também consiste em aproximações lineares para o  $\mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta})$  a cada passo por uma expansão da série de Taylor. A série de Taylor é uma expressão que possibilita o cálculo do valor de uma função por aproximação local através de uma função polinomial. Tem-se que:

$$T_1(x) \approx f(x_0) + f'(x_0) \cdot (x - x_0)$$

Seja  $\boldsymbol{\beta}^0$  um vetor de valores de iniciais, uma aproximação de  $\hat{\boldsymbol{\beta}}$ . Para um  $\boldsymbol{\beta}^0$  próximo a  $\boldsymbol{\beta}$  ( $\boldsymbol{\beta}^0 \approx \boldsymbol{\beta}$ ) temos a expansão da série de Taylor de primeira ordem como:

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}) \approx \mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}^0) + \mathbf{F}(\boldsymbol{\beta}^0)(\boldsymbol{\beta} - \boldsymbol{\beta}^0)$$

em que  $\mathbf{F}(\boldsymbol{\beta}^0) = \frac{\partial f(x_i, \boldsymbol{\beta})}{\partial \beta_j}$ .

Dessa forma, o modelo não linear da (equação 2.8) pode ser reescrito,

$$\begin{aligned} Y &= \mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}) + \varepsilon \\ Y &= \mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}^0) + \mathbf{F}(\boldsymbol{\beta}^0)(\boldsymbol{\beta} - \boldsymbol{\beta}^0) + \varepsilon \\ Y - \mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}^0) &= \mathbf{F}(\boldsymbol{\beta}^0)(\boldsymbol{\beta} - \boldsymbol{\beta}^0) + \varepsilon \end{aligned}$$

Denotando  $Y - \mathbf{F}(\mathbf{X}, \boldsymbol{\beta}^0)$  por  $Y^0$ , assim como  $(\boldsymbol{\beta} - \boldsymbol{\beta}^0)$  por  $\boldsymbol{\beta}^0$  o modelo pode ser reescrito da seguinte forma:

$$Y^0 = \mathbf{F}(\boldsymbol{\beta}^0)\boldsymbol{\beta}^0 + \varepsilon$$

O resultado é uma regressão linear cujos coeficientes representam uma correção que deve ser feita nos coeficientes de regressão iniciais. Dessa forma, os coeficientes de regressão  $\boldsymbol{\beta}^0$  podem ser facilmente estimados pelo sistema de equações normais de uma regressão linear da seguinte forma (DRAPER; SMITH, 1998):

$$\hat{\boldsymbol{\beta}}^0 = (\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta}^0)\mathbf{F}(\boldsymbol{\beta}^0))^{-1}(\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta}^0)\mathbf{Y}^0)$$

Logo, a  $SQR(\boldsymbol{\beta})$ , será minimizada quando

$$\boldsymbol{\beta} - \hat{\boldsymbol{\beta}}^0 = [\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta})^0\mathbf{F}(\boldsymbol{\beta})^0]^{-1}\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta})^0\mathbf{Y}^0$$

Desse modo, em função da aproximação de  $\boldsymbol{\beta}^0$ , a próxima aproximação será:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\beta}^{0+1} &= \hat{\boldsymbol{\beta}}^0 + [\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta})^0\mathbf{F}(\boldsymbol{\beta})^0]^{-1}\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta})^0\mathbf{Y}^0 \\ \boldsymbol{\beta}^1 &= \hat{\boldsymbol{\beta}}^0 + [\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta})^0\mathbf{F}(\boldsymbol{\beta})^0]^{-1}\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta})^0\mathbf{Y}^0 \\ &\vdots \\ \boldsymbol{\beta}^i &= \hat{\boldsymbol{\beta}}^{i-1} + [\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta})^0\mathbf{F}(\boldsymbol{\beta})^{i-1}]\mathbf{F}'(\boldsymbol{\beta})^{i-1}\mathbf{Y}^{i-1}\end{aligned}\tag{2.9}$$

O procedimento (2.9) é conhecido como Método de Gauss-Newton, sendo repetido até que se obtenha a convergência, a qual pode ser obtida definindo-se um critério de parada. Para que os métodos iterativos atinjam essa convergência, o primeiro passo consiste em atribuir valores iniciais para o vetor de parâmetros, em que quanto “melhor” esses valores forem, menor será o número de iterações necessárias para atingir essa convergência. Draper e Smith (1998) afirmam que esses valores iniciais podem ser fundamentados por qualquer informação sobre o fenômeno que está sendo estudado.

## 2.4 Análise de resíduos

Para a validação de modelos estatísticos é necessário verificar se as suposições envolvidas estão satisfeitas e avaliar a qualidade e desempenho dos ajustes dos modelos em questão. O diagnóstico dos resíduos de um modelo, podem ser verificados graficamente ou através de testes estatísticos. Usualmente os testes mais utilizados para o diagnóstico dos resíduos são os de Shapiro-Wilk que verifica a normalidade, o de Breusch-Pagan que testa homogeneidade de variâncias e Durbin-Watson que verifica se são independentes.

Shapiro e Wilk (1965) definiram as seguintes hipóteses para testar a normalidade dos resíduos de um modelo. Que são:

$H_0$ : Os resíduos são provenientes de uma distribuição Normal.

$H_1$ : Os resíduos não são provenientes de uma distribuição Normal.

O pressuposto de normalidade dos resíduos é muito importante, visto que está diretamente associada com a forma da distribuição da variável resposta.

Breuch e Pagan (1979) propuseram as seguintes hipóteses para testar a homogeneidade de variâncias dos resíduos do modelo. Que são:

$H_0$ : As variâncias dos resíduos são homogêneas.

$H_1$ : As variâncias dos resíduos não são homogêneas.

Durbin e Watson (1950) sugeriram as seguintes hipóteses para testar se existe presença de autocorrelação residual:

$H_0$ : Os resíduos são independentes.

$H_1$ : Os resíduos não são independentes.

A tomada de decisão dos testes, rejeitar  $H_0$ , ao nível de significância de  $\alpha$  se o  $p$ -valor for menor que  $\alpha$  ( $p$ -valor  $< \alpha$ ).

## 2.5 Critérios para seleção de modelos

A seleção do modelo mais adequado a partir de um grupo de modelos candidatos pode ser um pouco complexa. Uma das alternativas segundo Dal Bello (2010), é utilizar o critério de seleção de modelos baseados na teoria da informação, no qual são considerado todas as combinações possíveis de termos do modelo completo e do número de parâmetros.

### 2.5.1 Critério de informação de Akaike corrigido

Akaike (1974) propôs o critério de informação de Akaike (AIC) para a seleção de modelos, que se origina da minimização da informação ou melhor da distância de Kullback-Leibler (K-L). A partir do critério de informação de Akaike, Hurvich & Tsai (1989) desenvolveram o ( $AIC_c$ ), indicado para pequenas amostras, igualmente como AIC, leva em consideração o número de parâmetros do modelo. Esse critério é dado por:

$$AICc = n \ln\left(\frac{SQR}{n}\right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{n-p-1}$$

em que,  $n$  é o tamanho da amostra;  $SQR$  é a soma dos quadrado dos resíduos;  $p$  é o número de parâmetros do modelo;  $\ln$  é o operador logaritmo natural. De acordo com Davison (2001), a utilização do critério  $AICc$  aumenta apreciavelmente a probabilidade de selecionar o modelo mais adequado, principalmente na seleção de modelos de regressão. Segundo Souza et al. (2017), quanto menor o valor de  $AICc$  do modelo melhor será o ajuste do modelo aos dados.

### 2.5.2 Coeficiente de determinação ajustado

Ao comparar modelos com diferentes números de parâmetros, o coeficiente de determinação ajustado é o mais indicado do que o coeficiente de determinação, pois ele leva em consideração a quantidade de parâmetros do modelo. De acordo Draper e Smith (1998) e Ratkowsky, o coeficiente de determinação não faz ponderações sobre o número de componentes utilizados para o modelo estimado, já o coeficiente de determinação ajustado faz uma ponderação pelo número de parâmetros do modelo. O coeficiente de determinação ajustado é dado por:

$$R_{aj}^2 = 1 - \left[ \frac{(1-R^2)(n-1)}{n-p} \right];$$

em que  $n$  é o número de observações;  $p$  é o número de parâmetros do modelo e  $R^2$ , o coeficiente de determinação estimado por

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

sendo  $SQR$  é a soma do quadrado do resíduo e  $SQT$  soma do quadrado total. É importante salientar que o coeficiente de determinação ajustado ( $R_{aj}^2$ ) não tem a mesma interpretação que o  $R^2$ . O  $R^2$  indica quanto a variação dos dados foi explicada pelo o modelo, já o  $R_{aj}^2$  perde essa interpretação, sendo utilizado exclusivamente para seleção de modelos, indicando se o modelo proporcionou um bom ajuste. Segundo Fernandes et al. (2014), quanto maior o valor do coeficiente de determinação ajustado melhor será o ajuste do modelo.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Material

Os dados utilizados para ajuste dos modelos, foram extraídos de Martines et al. (2006) e correspondem a um experimento em que foi avaliada a mineralização do carbono orgânico do lodo de curtume, aplicado em solos com diferentes classes texturais.

Foram utilizadas amostras (0 - 20cm de profundidade) do solo de textura muito argilosa: *Nitossolo Vermelho eutroférico típico* - N<sub>Vef</sub>. As amostras coletadas foram secas ao ar, peneiradas (malha de 2 mm), homogeneizadas e submetidas a análises para determinação do pH em água, carbono orgânico e alguns níveis de elementos químicos. A determinação granulométrica das frações de areia, silte e argila foi realizadas por meio do método da pipeta (CAMARGO et al., 1986). As características do solo estão apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Caracterização química e granulométrica do solo estudado

| Variável                          | N <sub>Vef</sub> |
|-----------------------------------|------------------|
| pH ( $H_2O$ ) (1:2,5)             | 5,3              |
| Carbono orgânico ( $g\ kg^{-1}$ ) | 20,8             |
| S – $SO_4$ ( $mg\ kg^{-1}$ )      | 26,8             |
| P (Mehlich I) ( $mg\ kg^{-1}$ )   | 10,0             |
| K ( $mmol_c\ kg^{-1}$ )           | 17,0             |
| Na ( $mmol_c\ kg^{-1}$ )          | 4,7              |
| Ca ( $mmol_c\ kg^{-1}$ )          | 52,7             |
| Mg ( $mmol_c\ kg^{-1}$ )          | 19,0             |
| Al ( $mmol_c\ kg^{-1}$ )          | 2,0              |
| H+Al ( $mmol_c\ kg^{-1}$ )        | 72,0             |
| Cu (DTPA) ( $mg\ kg^{-1}$ )       | 16,6             |
| Zn (DTPA) ( $mg\ kg^{-1}$ )       | 4,0              |
| Mn (DTPA) ( $mg\ kg^{-1}$ )       | 244,0            |
| Fe (DTPA) ( $mg\ kg^{-1}$ )       | 23,2             |
| SB ( $mmol_c\ kg^{-1}$ )          | 93,4             |
| CTC ( $mmol_c\ kg^{-1}$ )         | 165,4            |
| Saturação por bases (%)           | 56,5             |
| Argila (%)                        | 73,0             |
| Silte (%)                         | 23,0             |
| Areia (%)                         | 4,0              |

Fonte: Martines et al. (2006)

O lodo de curtume utilizado no experimento foi composto de uma mistura na proporção de 1:1 do lodo calcário, gerado na etapa de calcário, e do lodo primário da Estação de Tratamento

de Efluentes - ETE, resultante da precipitação dos efluentes gerados no processo, com exceção dos efluentes que contêm cromo.

Esse lodo foi coletado no Curtume Vanzella, localizado no município de Rolândia, PR. O lodo de curtume foi caracterizado segundo Kiehl (1985), e o cromo total, determinado segundo Abreu et al.(2001). As doses de lodo utilizadas no solo N<sub>Vef</sub> (muito argiloso) foram equivalentes a 6, 12, 24 e 36 mg ha<sup>-1</sup> (base seca), considerando 20 cm de profundidade e densidade do solo igual a 1 g cm<sup>-3</sup>. A dose testemunha (dose 0), não será considerada por não atender os pressupostos dos modelos de regressão não linear ao modelar a dinâmica do carbono para essa dose. As características do lodo estão apresentada na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Caracterização físico-química do lodo de curtume

| Variável  | Concentração |
|---|--------------|
| <i>pH</i> <sup>(1)</sup>                        | 11,8         |
| CE(dS m <sup>1</sup> ) <sup>(1)</sup>           | 27,6         |
| Umidade a 65 <sup>o</sup> (g kg <sup>-1</sup> ) | 854,8        |
| Carbono total (g kg <sup>-1</sup> )             | 181,8        |
| Carbono orgânico (g kg <sup>-1</sup> )          | 177,0        |
| N total (g kg <sup>-1</sup> )                   | 28,2         |
| N amoniacal (g kg <sup>-1</sup> )               | 9,6          |
| N nítrico (g kg <sup>-1</sup> )                 | 0,4          |
| Relação C/N                                     | 6,4          |
| S total (g kg <sup>-1</sup> )                   | 12,4         |
| P total (g kg <sup>-1</sup> )                   | 3,3          |
| Ca total (g kg <sup>-1</sup> )                  | 210,1        |
| Na total (g kg <sup>-1</sup> )                  | 59,9         |
| Mg total (g kg <sup>-1</sup> )                  | 2,1          |
| K total (g kg <sup>-1</sup> )                   | 0,6          |
| Mn total (mg kg <sup>-1</sup> )                 | 2.307        |
| Fe total (mg kg <sup>-1</sup> )                 | 944          |
| Zn total (mg kg <sup>-1</sup> )                 | 48           |
| Cu total (mg kg <sup>-1</sup> )                 | 14           |
| Cr total (mg kg <sup>-1</sup> )                 | 798          |

(1) Medidos diretamente no lodo de curtume

Fonte: Martines et al. (2006)

O experimento foi conduzidos por 105 dias, no escuro e em sala climatizadas, com temperatura constante de 28°C. O delineamento experimental, foi inteiramente casualizado, em fatorial completo 5x21 (cinco doses e 21 épocas de avaliação), com três repetições. O correspondente a cada dose de lodo foi aplicado em 200g de solo, que foram acondicionados em potes respirométricos de 1,5L, com tampa vedante. A umidade do solo foi corrigida para

60% da capacidade máxima de retenção. As épocas de avaliação foram 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25, 40, 60, 80 e 105 dias de incubação.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Modelos a serem ajustados

Para analisar e modelar a mineralização do carbono orgânico das doses de lodo de curtume serão utilizados os modelos de regressão não lineares Stanford & Smith (3.1), Cabrera (3.2) reparametrizado por Zeviani et al. (2012) e o de Juma (3.3).

$$C_i = C_0 \left(1 - e^{-\frac{\ln(2)t_i}{v}}\right) + \varepsilon_i \quad (3.1)$$

$$C_i = C_1 \left(1 - e^{-\frac{\ln(2)t_i}{v_1}}\right) + k_0 t_i + \varepsilon_i \quad (3.2)$$

$$C_i = \frac{C_0 t_i}{v + t_i} + \varepsilon_i \quad (3.3)$$

em que  $C_i$  é o valor observado do carbono mineralizado após adição da dose de lodo de curtume no tempo  $t_i$ ;  $C_0$  é o carbono potencialmente mineralizável das dose de lodo de curtume;  $k_0$  é a taxa ou constante de mineralização;  $v$  e  $v_1$  é o tempo de meia vida do carbono potencialmente mineralizável e facilmente mineralizável respectivamente, ou seja, é o tempo que leva até que metade do carbono orgânico seja mineralizado.

### 3.2.2 Análise de Resíduos

Para a análise de resíduos, ou seja, para verificar os pressupostos de normalidade, homogeneidade e independência dos modelos foram usados os testes de Shapiro-Wilk, Breuch-Pagan e Durbin-Watson.

#### 3.2.2.1 Heterocedasticidade de variâncias dos resíduos

Na presença de variâncias heterogêneas, a utilização da ponderação, além de ser mais coerente, proporciona melhores resultados na estimação dos parâmetros, pois observações com maior variabilidade influenciam menos as estimativas (FERNANDES, 2012).



Pasternak e Shalev (1994), sugeriram fazer a ponderação pelo inverso da variância amostral, mas não é levado em conta a incerteza que existe em relação a cada “peso”, ou seja, fator de ponderação, pois este é calculado com base na amostra e conseqüentemente será diferente para uma nova amostra. Para esse tipo de ponderação, os pesos são “fixos” e, dessa maneira, diferentes modelos utilizam o mesmo peso. O mais adequado é estimar este fator de ponderação, pois assim o processo de estimação, incorpora a incerteza existente em relação a cada fator. O argumento “*weights*” da função “*gnls*” do software R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2020), utiliza essa abordagem, na qual é fornecida uma função que se assemelha ao comportamento da variância, e de quem ela depende, para que sejam estimados os fatores de ponderação em cada data de observação (PINHEIRO; BATTES, 2000). O argumento “*weights*” recebe varias classes da documentação “*varClasses*” em que todas foram testadas, sendo a “*VarPower()*” a única que convergiu.

### 3.2.3 Intervalo de confiança para os parâmetros

Sob a suposição de normalidade dos resíduos, torna-se possível construir intervalos de confiança assintóticos para os parâmetros. Dessa forma define-se o intervalo de 95% de confiança para os parâmetros do modelo da seguinte forma:

$$IC(\beta_i)_{1-\alpha} = \hat{\beta}_i \pm t_{(v; \frac{\alpha}{2})} \sqrt{V\hat{a}r(\hat{\beta}_i)}$$

em que  $\hat{\beta}_i$  corresponde a estimativa do parâmetro  $\beta_i$ ;  $v$  é o grau de liberdade ( $v = n-p$ );  $t_{(v; \frac{\alpha}{2})}$  é o quantil superior da distribuição t de Student;  $\alpha$  é o nível de significância;  $V\hat{a}r(\hat{\beta}_i)$  é a estimativa da variância da estimativa do parâmetro  $\beta_i$  obtida da diagonal da matriz assintótica de variâncias e covariâncias e  $IC$  são os resultados encontrados para o limite inferior (LI) e superior (LS) (DRAPER; SMITH, 1998).

### 3.2.4 Critérios para seleção do modelo

Para avaliar a qualidade dos ajustes dos modelos que melhor descreveram a mineralização do carbono orgânico das doses de lodo de curtume serão utilizados os critério de informação de Akaike corrigido (AICc) e o coeficiente de determinação ajustado ( $R_{aj}^2$ ).

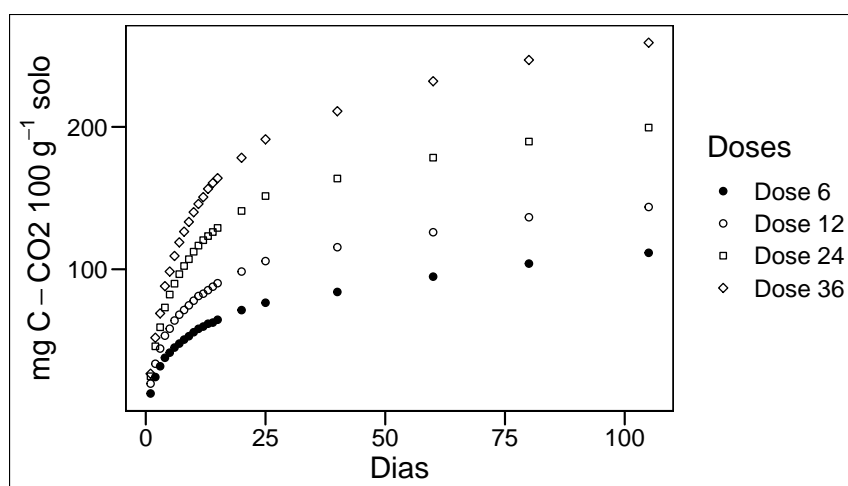
### 3.3 Recurso Computacional

Os ajustes dos modelos de regressão não lineares, desde a estimação dos parâmetros até a construção de gráficos foram feitos utilizando o software estatístico R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2019). Os pacotes utilizados foram *nlme*, *car*, *lmtest*, *qpcR*.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ajustou-se inicialmente os modelos não lineares Stanford & Smith, Cabrera e Juma aos dados da mineralização do carbono orgânico das doses de lodo de curtume, e verificou-se as pressuposições sobre o vetor de erros dos modelos foram aceitas, ou seja, os resíduos são independentes e identicamente distribuídos, seguindo uma distribuição normal com média zero e variância constante ( $\epsilon \sim N(0, \sigma^2)$ ) e para verificar essas pressuposições, foi utilizado testes estatísticos. Na figura 4.1 são apresentadas todas as mineralizações das doses do lodo de curtume no solo muito argiloso.

Figura 4.1 – Quantidade de carbono liberado, acumulado por 105 dia, na forma de  $CO_2$  no solo Nvef



Fonte: Autor (2021)

Após os ajustes para a dose de 6, 12, 24 e 36  $mg\ ha^{-1}$ , verificou-se se as pressuposições básicas para os modelos de regressão não linear em relação aos resíduos foram atendidas, realizando os seguintes testes: Shapiro-Wilk, Durbin-Watson e Breusch-Pagan. Na tabela 4.1 são apresentados os resultados obtidos na aplicação destes testes para os três modelos.

Tabela 4.1 – Valores das estatísticas dos testes de Shapiro-Wilk, Durbin-Watson e Breusch-Pagan, com os respectivos p-valor, aplicados aos resíduos dos modelos Stanford & Smith, Cabrera, Juma para a dose 6, 12, 24 e 36 mg  $ha^{-1}$  de lodo de curtume

| <b>Dose 6</b>    | <b>Shapiro-Wilk</b> |         | <b>Durbin-Watson</b> |         | <b>Breusch-Pagan</b> |         |
|------------------|---------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|---------|
|                  | Estatística         | p-valor | Estatística          | p-valor | Estatística          | p-valor |
| Stanford & Smith | 0,9681              | 0,6913  | 0,2491               | <0,01*  | 5,1839               | 0,0228  |
| Cabrera          | 0,9153              | 0,0699  | 0,5273               | <0,01*  | 5,5903               | 0,0611  |
| Juma             | 0,9635              | 0,5906  | 0,3142               | <0,01*  | 5,4937               | 0,0190  |
| <b>Dose 12</b>   | <b>Shapiro-Wilk</b> |         | <b>Durbin-Watson</b> |         | <b>Breusch-Pagan</b> |         |
|                  | Estatística         | p-valor | Estatística          | p-valor | Estatística          | p-valor |
| Stanford & Smith | 0,9413              | 0,2320  | 0,1949               | <0,01*  | 3,7520               | 0,0527  |
| Cabrera          | 0,9056              | 0,0451  | 0,4498               | <0,01*  | 5,4146               | 0,0667  |
| Juma             | 0,9110              | 0,0576  | 0,2601               | <0,01*  | 4,4663               | 0,0345  |
| <b>Dose 24</b>   | <b>Shapiro-Wilk</b> |         | <b>Durbin-Watson</b> |         | <b>Breusch-Pagan</b> |         |
|                  | Estatística         | p-valor | Estatística          | p-valor | Estatística          | p-valor |
| Stanford & Smith | 0,9530              | 0,3887  | 0,2133               | <0,01*  | 4,5822               | 0,0323  |
| Cabrera          | 0,9076              | 0,0493  | 0,4969               | <0,01*  | 5,5415               | 0,0626  |
| Juma             | 0,9633              | 0,5870  | 0,3768               | <0,01*  | 6,2753               | 0,0122  |
| <b>Dose 36</b>   | <b>Shapiro-Wilk</b> |         | <b>Durbin-Watson</b> |         | <b>Breusch-Pagan</b> |         |
|                  | Estatística         | p-valor | Estatística          | p-valor | Estatística          | p-valor |
| Stanford & Smith | 0,9698              | 0,7303  | 0,2602               | <0,01*  | 6,2386               | 0,0125  |
| Cabrera          | 0,9504              | 0,3473  | 0,7188               | <0,01*  | 9,8994               | <0,01*  |
| Juma             | 0,9812              | 0,9421  | 0,4545               | <0,01*  | 8,3834               | <0,01*  |

\*significativo ao nível de 1% de probabilidade

Fonte: Autor(2021)

Os resultados apresentados na Tabela 4.1 indicam que todos os modelos para todas as doses atenderam ao pressuposto de normalidade residual, ao nível de significância de 1% (p-valor > 0.01) pelo teste de Shapiro-Wilk. No teste de Breusch-Pagan os resultados apresentados na Tabela 4.1 indicam que as variâncias residuais são homogêneas para todos os modelos das doses 6, 12 e 24 de lodo de curtume.

A dose 36 os modelos Cabrera e Juma o pressuposto de homogeneidade das variâncias dos resíduos dos modelos não foi atendido (p-valor < 0.01), indicado assim uma heterocedasticidade das variâncias dos resíduos desses modelos. Portanto, a estimação dos parâmetros foram feita de forma ponderada para os modelos Cabrera e Juma ajustados a dose 36.

Pelo teste de Durbin-Watson considerando o nível de significância de 1% foi possível perceber que a hipótese de independência dos resíduos não foi atendida (p-valor < 0.01), ou seja, os resíduos são correlacionados em todos os modelos de todas as doses, o que já era esperado devido aos dados terem sido obtidos ao longo do tempo na mesma parcela.

Paula et al.(2019), também observaram autocorrelação no ajuste de modelos não lineares a dados de mineralização do carbono no solo tratado com dejetos de suínos, além disso Silveira et al.(2018), da mesma forma observaram autocorrelação dos erros ao ajustar modelo não linear à produção acumulada de biogás de resíduos suínos.

Diante da dependência residual, os ajustes dos modelos não lineares Stanford & Smith, Cabrera e Juma foram feito pelo método de mínimos quadrados generalizados incorporando-se aos modelos o parâmetro autorregressivo de primeira ordem AR(1), pois segundo segundo Ribeiro et al. (2018), na presença de erros autocorrelacionados, é importante modelar essa autocorrelação e incorporá-la ao modelo para garantir maior precisão nas estimativas e melhor qualidade no ajuste.

### Ajuste dos modelos não lineares para dose 6

Na Tabela 4.2 são apresentadas as estimativas dos parâmetros e seus respectivos intervalos de confiança para os modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma, todos com AR(1), para a dose de 6 mg  $ha^{-1}$  no solo NVef.

Tabela 4.2 – Estimativa dos parâmetros dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma e o tempo de meia vida e seus respectivos intervalos de confiança assintóticos (LI - limite inferior e LS - limite superior) de 95% no ajuste do C-CO<sub>2</sub> mg 100g<sup>-1</sup> para a dose 6 mg  $ha^{-1}$  de lodo de curtume

|        | Stanford & Smith |            |          | Cabrera |            |         |         |
|--------|------------------|------------|----------|---------|------------|---------|---------|
|        | LI               | Estimativa | LS       | LI      | Estimativa | LS      |         |
| $C_0$  | 63,97011         | 103,5980   | 143,2259 | $C_1$   | 59,3417    | 66,0958 | 72,8498 |
| $\phi$ | 0,7872           | 0,9607     | 0,9932   | $k_0$   | 0,0049     | 0,0065  | 0,0081  |
| v      | 4                | 5          | 8        | $\phi$  | 0,4969     | 0,8405  | 0,9563  |
|        |                  |            |          | $\nu_1$ | 3          | 4       | 5       |
| Juma   |                  |            |          |         |            |         |         |
|        | LI               | Estimativa | LS       |         |            |         |         |
| $C_0$  | 109,1738         | 120,6946   | 132,2154 |         |            |         |         |
| $\phi$ | 0,5456           | 0,8720     | 0,9687   |         |            |         |         |
| v      | 8                | 12         | 15       |         |            |         |         |

Fonte: Autor (2021)

Observando a tabela 4.2, o modelo Stanford & Smith obteve uma estimativa do carbono potencialmente mineralizável para a dose 6 mg  $ha^{-1}$  de 103,5980 com o tempo de meia vida de 5 dias, ou seja, o tempo necessário para que metade desse carbono seja mineralizado.

O modelo Cabrera obteve uma estimativa do carbono facilmente mineralizável para a dose  $6 \text{ mg ha}^{-1}$  de 66.0958 com o tempo de meia vida de 4 dias. Já para o modelo Juma a estimativa do carbono potencialmente mineralizável para a dose  $6 \text{ mg ha}^{-1}$  foi de 120,6946, com o tempo de meia vida de 12 dias.

Na tabela 4.3 são apresentados os resultados dos critérios de seleção dos modelos.

Tabela 4.3 – Critérios de seleção dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma com a estrutura de erros autorregressivos de primeira ordem no ajuste do  $\text{C-CO}_2 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$  para a dose  $6 \text{ mg ha}^{-1}$  de lodo de curtume

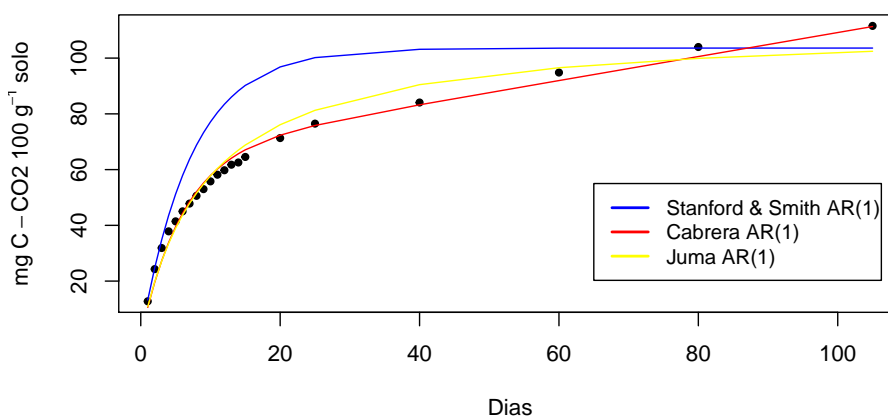
| Modelo           | Critério de seleção |          |
|------------------|---------------------|----------|
|                  | $R_{aj}^2$          | $AIC_c$  |
| Stanford & Smith | 0,6888              | 114,5913 |
| Cabrera          | 0,9891              | 83,0478  |
| Juma             | 0,9773              | 100,2795 |

Fonte: Autor (2021)

Dos resultados apresentados na Tabela 4.3, o modelo Cabrera foi o que obteve maior  $R_{aj}^2$  e menor  $AIC_c$ . Com base no menor valor de  $AIC_c$  o modelo Cabrera foi o que melhor se ajustou. Essa dose certamente apresenta frações de carbono mineralizáveis com comportamento exponencial e frações mais resistentes, com mineralização constante.

Na figura 4.2 está apresentado o carbono mineralizado da dose de  $6 \text{ mg ha}^{-1}$  de lodo de curtume e os ajustes dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma no solo NVEf.

Figura 4.2 – Ajustes dos modelos Stanford & Smith AR(1), Cabrera AR(1) e Juma AR(1) para a mineralização do carbono da dose de  $6 \text{ mg ha}^{-1}$  de lodo de curtume no solo NVEf



Fonte: Autor (2021)

### Ajuste dos modelos não lineares para dose 12

Na Tabela 4.4 são apresentadas as estimativas dos parâmetros e seus respectivos intervalos de confiança para os modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma, todos com AR(1), para a dose de 12 mg  $ha^{-1}$  no solo Nvef.

Tabela 4.4 – Estimativa dos parâmetros dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma e o tempo de meia vida e seus respectivos intervalos de confiança assintóticos (LI - limite inferior e LS - limite superior) de 95% no ajuste do C-CO<sub>2</sub> mg 100g<sup>-1</sup> para a dose 12 mg  $ha^{-1}$  de lodo de curtume

| Stanford & Smith |          |            |          | Cabrera |         |            |          |
|------------------|----------|------------|----------|---------|---------|------------|----------|
|                  | LI       | Estimativa | LS       |         | LI      | Estimativa | LS       |
| $C_0$            | 114,2887 | 133,5320   | 152,7754 | $C_1$   | 85,8730 | 96,8380    | 107,8030 |
| $\phi$           | 0,5863   | 0,9200     | 0,9867   | $k_0$   | 0,0032  | 0,0045     | 0,0058   |
| v                | 7        | 8          | 12       | $\phi$  | 0,6110  | 0,9286     | 0,9887   |
|                  |          |            |          | $v_1$   | 4       | 5          | 6        |
| Juma             |          |            |          |         |         |            |          |
|                  | LI       | Estimativa | LS       |         |         |            |          |
| $C_0$            | 141,1697 | 152,8998   | 164,6299 |         |         |            |          |
| $\phi$           | 0,5456   | 0,8720     | 0,9687   |         |         |            |          |
| v                | 7        | 9          | 12       |         |         |            |          |

Fonte: Autor (2021)

Observando a tabela 4.4, o modelo Stanford & Smith obteve uma estimativa do carbono potencialmente mineralizável para a dose 12 mg  $ha^{-1}$  de 133,5320 com o tempo de meia vida de 8 dias, ou seja, o tempo necessário para que metade desse carbono seja mineralizado. O modelo Cabrera obteve uma estimativa do carbono facilmente mineralizável para a dose 12 mg  $ha^{-1}$  de 96,8380 com o tempo de meia vida de 5 dias. Já para o modelo Juma a estimativa do carbono potencialmente mineralizável para a dose 12 mg  $ha^{-1}$  foi de 152,8998, com o tempo de meia vida de 9 dias.

Considerando os intervalos de confiança para a estimativa do parâmetro  $C_0$  no modelo Stanford & Smith para a dose 6 e 12, observa-se que houve sobreposição, indicando que essas doses apresentaram a mesma quantidade de carbono potencialmente mineralizável.

Na tabela 4.5 são apresentados os resultados dos critérios de seleção dos modelos.

Tabela 4.5 – Critérios de seleção dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma com a estrutura de erros autorregressivos de primeira ordem no ajuste do C-CO<sub>2</sub> mg 100g<sup>-1</sup> para a dose 12 mg ha<sup>-1</sup> de lodo de curtume

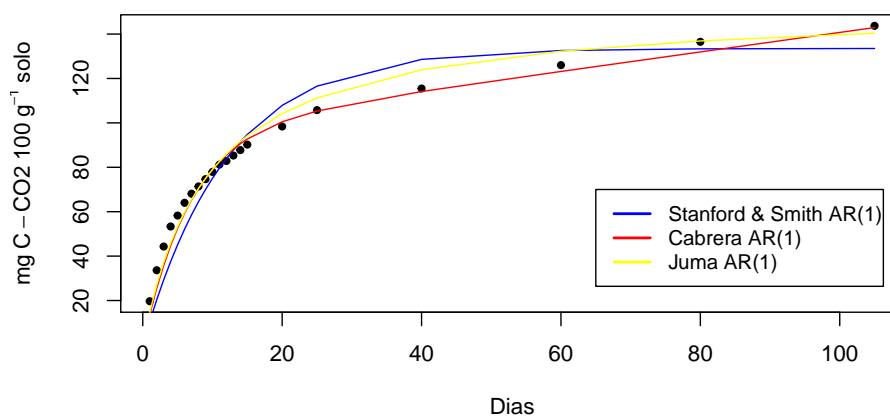
| Modelo           | Critério de seleção |          |
|------------------|---------------------|----------|
|                  | $R_{aj}^2$          | $AIC_c$  |
| Stanford & Smith | 0,9532              | 124,9100 |
| Cabrera          | 0,9841              | 92,2283  |
| Juma             | 0,9837              | 99,4943  |

Fonte: Autor (2021)

Dos resultados apresentados na Tabela 4.5, o modelo Cabrera foi o que obteve maior  $R_{aj}^2$  e menor  $AIC_c$ . Com base no menor  $AIC_c$  o modelo Cabrera foi o que melhor se ajustou aos dados do carbono mineralizado para a dose 12 mg ha<sup>-1</sup> de lodo de curtume no solo N Vef. Essa dose assim como a dose 6 certamente apresenta frações de carbono mineralizáveis com comportamento exponencial e frações mais resistentes, com mineralização constante.

Na figura 4.3 estão apresentados o carbono mineralizado da dose de 12 mg ha<sup>-1</sup> de lodo de curtume e os ajustes dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma no solo N Vef.

Figura 4.3 – Ajustes dos modelos Stanford & Smith AR(1), Cabrera AR(1) e Juma AR(1) para a mineralização do carbono da dose de 12 mg ha<sup>-1</sup> de lodo de curtume no solo N Vef



Fonte: Autor (2021)

### Ajuste dos modelos não lineares para dose 24

Na Tabela 4.6 são apresentadas as estimativas dos parâmetros e seus respectivos intervalos de confiança para os modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma, todos com AR(1), para a dose de 24 mg ha<sup>-1</sup> no solo N Vef.



Tabela 4.6 – Estimativa dos parâmetros dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma e o tempo de meia vida e seus respectivos intervalos de confiança assintóticos (LI - limite inferior e LS - limite superior) de 95% no ajuste do C-CO<sub>2</sub> mg 100g<sup>-1</sup> para a dose 24 mg ha<sup>-1</sup> de lodo de curtume

| Stanford & Smith |          |            |          | Cabrera        |          |            |          |
|------------------|----------|------------|----------|----------------|----------|------------|----------|
|                  | LI       | Estimativa | LS       |                | LI       | Estimativa | LS       |
| C <sub>0</sub>   | 165,1789 | 187,4215   | 209,6641 | C <sub>1</sub> | 129,5103 | 141,4471   | 153,3839 |
| φ                | 0,5663   | 0,9030     | 0,9814   | k <sub>0</sub> | 0,0028   | 0,0039     | 0,0049   |
| v                | 6        | 8          | 10       | φ              | 0,5593   | 0,8877     | 0,9752   |
|                  |          |            |          | v <sub>1</sub> | 4        | 5          | 6        |

| Juma           |          |            |          |
|----------------|----------|------------|----------|
|                | LI       | Estimativa | LS       |
| C <sub>0</sub> | 199,4941 | 211,1535   | 222,8130 |
| φ              | 0,4945   | 0,8493     | 0,9614   |
| v              | 7        | 9          | 10       |

Fonte: Autor (2021)

Observando a tabela 4.6, o modelo Stanford & Smith obteve uma estimativa do carbono potencialmente mineralizável para a dose 24 mg ha<sup>-1</sup> de 187,4215 com o tempo de meia vida de 8 dias, ou seja, o tempo necessário para que metade desse carbono seja mineralizado. O modelo Cabrera obteve uma estimativa do carbono facilmente mineralizável para a dose 24 mg ha<sup>-1</sup> de 141,4471 com o tempo de meia vida de 5 dias. Já para o modelo Juma a estimativa do carbono potencialmente mineralizável para a dose 24 mg ha<sup>-1</sup> foi de 211,1535, com o tempo de meia vida de 9 dias.

Na tabela 4.7 são apresentados os resultados dos critérios de seleção dos modelos.

Tabela 4.7 – Critérios de seleção dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma com a estrutura de erros autorregressivos de primeira ordem no ajuste do C-CO<sub>2</sub> mg 100g<sup>-1</sup> para a dose 24 mg ha<sup>-1</sup> de lodo de curtume

| Modelo           | Critério de seleção          |                  |
|------------------|------------------------------|------------------|
|                  | R <sup>2</sup> <sub>aj</sub> | AIC <sub>c</sub> |
| Stanford & Smith | 0,9644                       | 134,6737         |
| Cabrera          | 0,9908                       | 100,7563         |
| Juma             | 0,9911                       | 105,4970         |

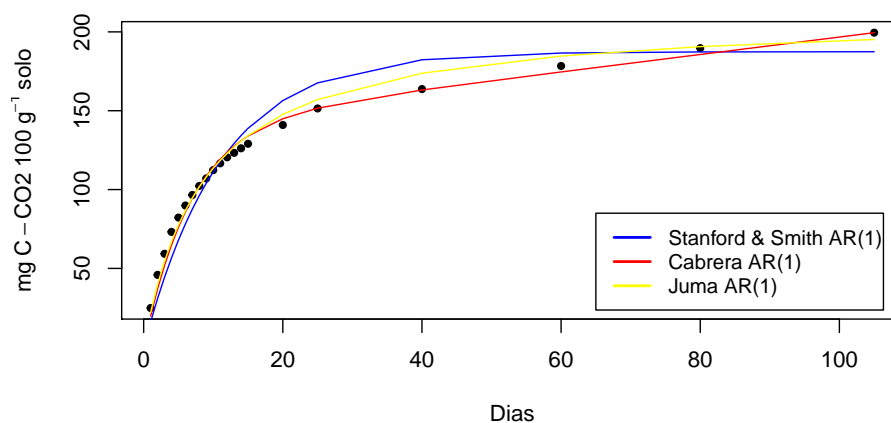
Fonte: Autor (2021)

Dos resultados apresentados na Tabela 4.7, o modelo Cabrera foi o que obteve segundo maior R<sup>2</sup><sub>aj</sub> e menor AIC<sub>c</sub>. Com base no menor AIC<sub>c</sub> o modelo Cabrera foi o que melhor se ajustou.

O modelo Cabrera obteve o melhor ajuste em uma das suas dose também no estudo de Paula et al.(2019) em que estudou a descrição da mineralização em solo tratado com dejetos de suíno. Essa dose assim como as demais doses apresentada anteriormente certamente apresenta frações de carbono mineralizáveis com comportamento exponencial e frações mais resistentes, com mineralização constante.

Na figura 4.4 estão apresentado o carbono mineralizado da dose de  $24 \text{ mg ha}^{-1}$  de lodo de curtume e os ajustes dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma no solo Nvef.

Figura 4.4 – Ajustes dos modelos Stanford & Smith AR(1), Cabrera AR(1) e Juma AR(1) para a mineralização do carbono da dose de  $24 \text{ mg ha}^{-1}$  de lodo de curtume no solo Nvef



Fonte: Autor (2021)

### Ajuste dos modelos não lineares para dose 36

Na Tabela 4.8 são apresentadas as estimativas dos parâmetros e seus respectivos intervalos de confiança para os modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma, todos com AR(1), para a dose de 36 mg  $ha^{-1}$  no solo N<sub>vef</sub>.

Tabela 4.8 – Estimativa dos parâmetros dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma e o tempo de meia vida e seus respectivos intervalos de confiança assintóticos (LI - limite inferior e LS - limite superior) de 95% no ajuste do C-CO<sub>2</sub> mg 100g<sup>-1</sup> para a dose 36 mg  $ha^{-1}$  de lodo de curtume

| Stanford & Smith |          |            |          | Cabrera        |          |            |          |
|------------------|----------|------------|----------|----------------|----------|------------|----------|
|                  | LI       | Estimativa | LS       |                | LI       | Estimativa | LS       |
| C <sub>0</sub>   | 219,7508 | 245,8742   | 271,9976 | C <sub>1</sub> | 161,6583 | 175,5068   | 189,3552 |
| φ                | 0,5467   | 0,8819     | 0,9735   | k <sub>0</sub> | 0,0033   | 0,0045     | 0,0058   |
| v                | 7        | 9          | 11       | φ              | 0,3848   | 0,7626     | 0,9215   |
|                  |          |            |          | v <sub>1</sub> | 4        | 5          | 6        |
| Juma             |          |            |          |                |          |            |          |
|                  | LI       | Estimativa | LS       |                |          |            |          |
| C <sub>0</sub>   | 259,5319 | 274,8435   | 290,1551 |                |          |            |          |
| φ                | 0,4025   | 0,7924     | 0,9389   |                |          |            |          |
| v                | 8        | 9          | 11       |                |          |            |          |

Fonte: Autor (2021)

Observando a tabela 4.8, o modelo Stanford & Smith obteve uma estimativa do carbono potencialmente mineralizável para a dose 36 mg  $ha^{-1}$  de 245,8724 com o tempo de meia vida de 9 dias, ou seja, o tempo necessário para que metade desse carbono seja mineralizado. O modelo Cabrera obteve uma estimativa do carbono facilmente mineralizável para a dose 36 mg  $ha^{-1}$  de 175,5068 com o tempo de meia vida de 5 dias. Já para o modelo Juma a estimativa do carbono potencialmente mineralizável para a dose 36 mg  $ha^{-1}$  foi de 274,8435, com o tempo de meia vida de 9 dias.

As doses 24 e 36 não a sobreposição entre as estimativas dos intervalos de confiança. Com isso a dose 36 foi a dose com maior carbono potencialmente mineralizável em relação a todas as outras doses ajustadas. Esse resultado era esperando uma vez que um aumento da dose pode estimular a atividade microbiana, aumentando a mineralização do carbono adicionado ao solo e também a degradação da matéria orgânica nativa do solo, como observou Fernandes et al. (2011).

Apesar de ter ocorrido diferença na quantidade de carbono potencialmente mineralizável ( $C_0$ ), o parâmetro tempo de meia vida ( $v$ ) de todas as doses no modelo Stanford & Smith tiveram sobreposição entre os intervalos de confiança, com isso, observa-se que todas as doses gastam aproximadamente 8 dias para mineralizar metade do carbono potencialmente mineralizável.

No modelo Cabrera os intervalos de confiança para a estimativa do parâmetro  $C_1$ , não se sobrepueram para as doses 6, 12, 24 e 36. Com isso, a dose 36 foi a que houve maior carbono facilmente mineralizável. Houve sobreposição no tempo de meia vida do carbono facilmente mineralizável ( $v_1$ ) para todas as doses, observa-se que todas as doses gastam aproximadamente 5 dias para mineralizar metade do carbono facilmente mineralizável.

No modelo Juma os intervalos de confiança para a estimativa do parâmetro  $C_0$ , não se sobrepueram para as doses 6, 12, 24 e 36. Houve sobreposição no parâmetro do tempo de meia vida ( $v$ ) de todas as doses do modelo Juma, observa-se que todas as doses gastam aproximadamente 9 dias para mineralizar metade do carbono potencialmente mineralizável.

Observa-se também que no ajuste dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma para todas as doses, nenhum dos IC dos modelos foi incluído o valor zero. De acordo com Zeviani et al. (2012) caso nenhum dos IC não inclui o valor zero, demonstra que o modelo se ajustou aos dados desse tratamento.

Na tabela 4.9 são apresentados os resultados critérios de seleção dos modelos.

Tabela 4.9 – Critérios de seleção dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma com a estrutura de erros autorregressivos de primeira ordem no ajuste do  $C-CO_2$   $mg\ 100g^{-1}$  para a dose  $36\ mg\ ha^{-1}$  de lodo de curtume

| Modelo           | Critério de seleção |          |
|------------------|---------------------|----------|
|                  | $R_{aj}^2$          | $AIC_c$  |
| Stanford & Smith | 0,9696              | 145,0586 |
| Cabrera          | 0,9947              | 113,4886 |
| Juma             | 0,9935              | 112,0194 |

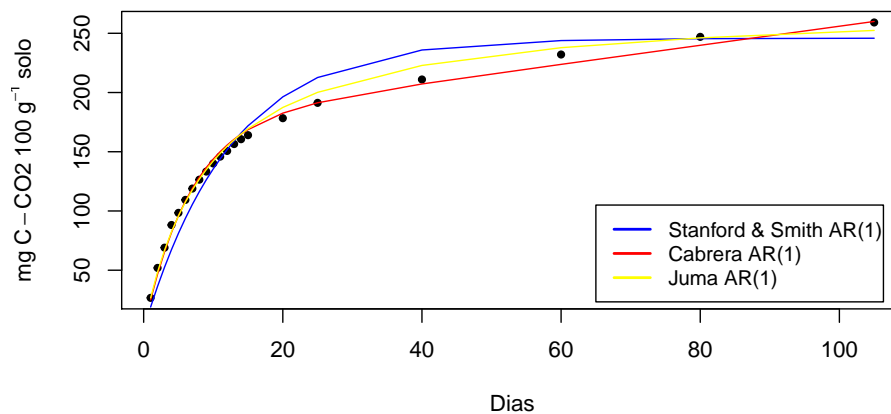
Fonte: Autor (2021)

Dos resultados apresentados na Tabela 4.9, o modelo Juma foi o que obteve segundo maior  $R_{aj}^2$  e menor  $AIC_c$ . Com base no valor de  $AIC_c$  o modelo Juma foi o que melhor se ajustou aos dados da mineralização do carbono para a dose  $36\ mg\ ha^{-1}$  de lodo de curtume no solo N<sub>vef</sub>. Essa dose apresenta apenas uma fração de carbono que é mineralizável.

Comparando as estimativas do carbono potencialmente mineralizado ( $C_0$ ) no estudo de Martines et al.(2006) em que ajustaram o modelo de Stanford & Smith aos dados da mineralização de carbono da dose  $36 \text{ mg ha}^{-1}$  de lodo de curtume encontrando uma estimativa de  $C_0$  de 175 diferente do encontrado nesse estudo que com base no melhor modelo o  $C_0$  foi de 274. No estudo de Paula et al.(2019), na descrição do carbono mineralizado no solo tratado com dejetos de suínos em uma das suas doses obtiveram o melhor ajuste utilizando também o modelo Juma.

Na figura 4.5 estão apresentados o carbono mineralizado da dose de  $36 \text{ mg ha}^{-1}$  de lodo de curtume e os ajustes dos modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma no solo N Vef.

Figura 4.5 – Ajustes dos modelos Stanford & Smith AR(1), Cabrera AR(1) e Juma AR(1) para a mineralização do carbono da dose de  $36 \text{ mg ha}^{-1}$  de lodo de curtume no solo N Vef



Fonte: Autor (2021)

## 5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos conclui-se que:

- i. Os modelos não lineares Cabrera e Juma apresentaram bons ajustes, tendo a incorporação da dependência residual AR(1) em todos os modelos para todas as doses, e a ponderação por pesos estimados sido eficientes fornecendo estimativas mais confiáveis quando necessário;
- ii. Embora o Stanford & Smith seja o mais utilizado na literatura para modelar a dinâmica do carbono, neste trabalho não apresentou bons ajustes;
- iii. O modelo Cabrera AR(1) dentre os modelos testados na descrição do carbono mineralizado de lodo de curtume no solo N<sub>Vef</sub> foi o mais adequado para as doses 6, 12 e 24 mg  $ha^{-1}$ ;
- iv. Na dose 36 mg  $ha^{-1}$  o modelo Juma AR(1) foi o mais adequado na descrição do carbono mineralizado de lodo de curtume no solo N<sub>Vef</sub>.

## REFERÊNCIAS

AKAIKE, H. **A new look at the statistical model identification.** In: . **Selected papers of Hirotugu Akaike.** New York: Springer, 1974. p. 215-222.

ARAÚJO, F. B. et al. Desenvolvimento do milho e fertilidade do solo após aplicação de lodo de curtume e fosforita. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 12, n. 5, p. 507-511, out. 2008.

BERILLI, S. S. et al. Utilização de lodo de curtume com substrato alternativo para produção de mudas de café conilon. **Coffee Science**, Lavras, MG, v. 9, n. 4, p. 472 - 479, 2014.

BRASIL. Lei nº 6.938 de 31 de agosto de 1981. **Diário Oficial da União.** Dispõe sobre a política nacional do meio ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília, DF, 1981.

BOYE, K.; NAUGHTON, H.; SIMMONDS, M.; ROSSI, R.; LACROIX, E. **Soil Carbon Dynamics.** Department Soil and Environmental Biogeochemistry. Stanford. Disponível em: <<http://soils.sites.stanford.edu/soil-carbon-dynamics>>. Acesso em: 28 aug. 2021.

BREUSCH, T.; PAGAN, A. Teste simples para heterocedasticidade e coeficiente de variação aleatória econométrica. **Sociedade Econométrica**, Rio de Janeiro, v.47, p.1287-11294, 1979.

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.

CASTILHOS, D. D.; TEDESCO, M. J.; VIDOR, C. Rendimentos de culturas e alterações químicas do solo tratados com resíduos de curtume e cromo hexavalente. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 1083-1092, 2002.

CARNEIRO, A.P.S.; MUNIZ, J. A.; CARNEIRO, P.; MALHADO, C. H. M. Identidade de modelos não lineares para comparar curvas de crescimento de bovinos Tabapuã. **Pesquisa Agro-**

**pecuária Brasileira**, Brasília,DF,v.49,n.1, p.57-62,jan.2014.

CICB. Centro das Indústrias de curtumes do Brasil (2019). **Exportações brasileiras de couros e peles**. Disponível em: <<http://cicb.org.br/storage/files/repositories/ phpyx41FX-total-exp-dez19-vr.pdf>>. Acesso em: 1 out. 2020.

DAVISON, A. C. Biometrika Centenary: Theory and General Methodology. **Biometrika**, London, v.88, p.13-52, 2001.

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

DAL BELLO, L. H. A.**Modelagem em experimentos mistura-processo para otimização de processos industriais**.2010. 96 p. - Doutorado (Tese em Engenharia Industrial) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010.

DEMÉTRIO, C. G. B.; ZOCCHI, S. S. **Modelos de regressão**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2006.

DURBIN, J.; WATSON, G. S. **Testing for serial correlation in least squares regression: I**. **Biometrika**, London,v.37,p.409-428,1950.

FEITOSA, M. M. et al. Mineralização do carbono de composto de orgânico proveniente de resíduos da produção e abate de pequenos ruminantes em Neossolo Fúlvio. 2015. **XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. Natal – RN.

FERNANDES, T. J.; **Curva de crescimento do fruto do cafeeiro em diferentes alinhamentos de plantio utilizando modelos não lineares**. 2012. 36 p. Mestrado (Dissertação em Estatística e Experimentação Agropecuária) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

FERNANDES,T. J.; MUNIZ, J. A.; PEREIRA, A. A.; MUNIZ, F. R.; MUIANGA, C. A. Parameterization effects in nonlinear models to describe growth curvas. **Acta Scientiarum Tech-**



**nology**, Maringá, v.37, 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. **Coffe Science**, v. 9, n. 2, p. 207–215, 2014.

FERNANDES, A. H. B. M.; CARDOSO, M. A.; SOUZA, R. A. C.; FERNANDES, F. A.; SOARES, M. T. S.; CRISPIM, S. M. A.; GALVANI, F.; LISITA, F. O. **Nitrificação e Mineralização de Carbono em Solos Tratados com Dejetos de Suínos Biodigeridos**. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2011.

GALLANT, A. R. **Nonlinear statistical models**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1987. 610 p.

HOFFMANN, R. **Análise de regressão: uma introdução à econometria**. Piracicaba: Ed. ESALQ/USP, 2015.

HURVICH, C. M.; TSAI, CL.: **Regression and time series model selection in small samples**. *Biometrika*, London, v. 76, p. 297-307, 1989.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2019). **Pesquisa da pecuária municipal**. Disponível em: <<http://sidra.ibge.gov.br/tabela/3939#notas-tabela>>. Acesso em: 1 out. 2020.

JUMA, N. G.; PAUL, E. A.; MARY, B. Kinetic analysis of net mineralization in soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, p. 465-472, 1984.

KONRAD, E. E.; CASTILHOS, D. D. Alterações químicas do solo e crescimento do milho decorrentes da adição de lodos de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Viçosa, v. 26, p. 257-265, 2002.

LATHAM, J. L. **Cinética elementar de reação**. São Paulo: E. Blücher, 1974. 112p.

MARTINES, A. M. **Impacto do lodo de curtume nos atributos biológicos e químicos do solo**. 2005. 13 p. – Mestrado (Dissertação em Solos e Nutrição de Plantas). Escola Superior

em Agricultura "Luiz de Queiroz- Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

MARTINES, A. M.; ANDRADE, C. A.; CARDOSO, E. J. B. N. Mineralização do carbono orgânico em solos tratados com lodo de curtume. 2006. 41 vol. 7 n. p.1149-1155. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, 2006

MANZONI, S.; PORPORATO, A. A. theoretical analysis of nonlinearities and feedbacks in soilcarbon and nitrogen cycles. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 39, p. 1542–1556, 2007.

MISCHAN, M. M.; PINHO, S. Z. **Modelos não lineares: funções assintóticas de crescimento**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2014.

MORETTIN, P. A.; TOLOI, C. **Análise de séries temporais**. [S.l.]: Blucher, 2006.

NAZARIO, S. L. S.; MIOTTI, A. A.; SOUZA, D. Análise do lodo de curtume para aplicação como biofertilizante. **IX Congresso nacional de excelência em gestão**. Cacoal, RO, 2013.

PASTERNAK, H.; SHALEV, B. A. The effect of a feature of regression disturbace on the efficiency of fitting growth curves. **Growth, Development and Aging**, Lakeland, v. 58, n. 1, p. 33-39, 1994.

PAULA, J. R. Mineralização de resíduos orgânicos no solo em condições de campo. 2012. 33 p. Doutorado (Tese em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

PAULA, G. S. et al. Comparação de modelos não lineares na descrição da mineralização do carbono no solo tratado com dejetos de suínos. **Revista Agrogeoambiental**, Pouso Alegre, v. 11, n. 4, 2019.

PINTO, G. M. **Aproveitamento de lodo de curtume e uso de água residuária de esgoto doméstico na cultura do milho *Zea mays L.*** 2015. 11 p. Doutorado (Tese em Solo e Água) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2015.

PINHEIRO, J. C; BATES, D. M. **Mixed-effects models in S and S-PLUS**. New York: Spriger, 2000. 528p.

PETERNELLI, L. A. **Regressão linear e correlação**. 2004. p. 3. Disponível em: <<http://www.dpi.ufv.br/~peterneli/inf162.www.16032004/materiais/CAPITULO9.pdf>>. Acessado em 30 abr. 2020.

POSSATO, E. L. **Uso de lodo de curtume em eucalipto e seu efeito no crescimento de mudas e nos atributos químicos de um cambissolo**. 2010. 8 p. Mestrado (Dissertação em Ciências Florestais e Ambientais) – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2010.

PULROLNIK, K. **Transformações do carbono no solo**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, p. 1-36, 2009. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/664366>>. Acessado em: 30 abr. 2020.

RATKOWSKY, D. A.; GILES, D. E. A. **Handbook of nonlinear regression models**. New York: M. Dekker, 1983.

RIBEIRO, T. D. et al. The use of the nonlinear models in the growth of pears of "Shin-seiki" cultivar. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 48, n. 1, p. 01–07, 2018.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. Na analysis of variance test for normality: complete samples. **Biometrika**, Cambridge, v.52, n.3/4, p.591-611, 1965.

SILVA, E. M. et al. Ajuste da decomposição do lodo de esgoto e palha de aveia por modelos não lineares. **Revista Agrogeoambiental**, Pouso Alegre, v. 11, n. 2, 2019.

SILVA, E. M. **Predição de modelos não-lineares do C – CO<sub>2</sub> evoluído de argissolo tratado com resíduos orgânicos**. 2016. 11 p. Mestrado (Dissertação em Estatística e Experimentação Agropecuária) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

SILVA, E. M. et al. Descrição da mineralização do carbono de dejetos de suínos e palha de aveia no solo por modelos não lineares. **Revista Agrogeoambiental**, Pouso Alegre, v. 11, n. 2, 2019.

SILVEIRA, S. C. et al. Modelos não lineares ajustados à produção de biogás provenientes de camas sobrepostas de suínos. **Revista Agrogeoambiental**, v. 10, n. 3, p. 91-103, 2018.

SOUZA, F. A. C. et al. Modelagem não linear do crescimento em peso vivo de equinos da raça mangalarga marchador. **Ciência Rural**, v. 47, n. 4, p. 01–06, 2017.

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.

TEIXEIRA, K. R. G. et al. Efeito da adição de lodo de curtume na fertilidade do solo, nodulação e rendimento de matéria seca do caupi. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 6, p. 1071-1076, nov./dez. 2006.

YOUNGQUIST, C. Understanding Soil Carbon Dynamics. **Acres USA**. Greeley. Vol. 47, No. 12, 2017.

ZEVIANI, W. M. et al. Modelos de regressão não linear. 2013. **58º RBRAS e 15º SEAGRO**, Campina Grande, 1 p., 2013.

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

## ANEXO

```
#####
# Rotina no software R utilizada para obtencao das estimativas #
# dos parametros, testes estatisticos e de visualizacoes      #
#####

# Carregando a base de dados e pacotes
pacman::p_load(qpcR, lmtest, car, nlme)
dados=read.csv2("Dose 36.csv",header = T )
dados
plot(dados)
attach(dados)

# Dose 36
# Ajuste dos modelos
# ----- Modelo Stanford & Smith -----
mod<- nls(y~C0*(1-exp(-k*x)),start = c(C0=250,k=0.03));mod
lines(x,fitted(mod))

# Analise de residuos
shapiro.test(residuals(mod))#Teste de Normalidade p/ os residuos

# Matriz de derivadas
MG=attr(mod$m$fitted(),"gradient")
mlg=lm(y~-1+MG)

bptest(mlg) # Teste de homogeneidade p/ os residuos

durbinWatsonTest(mlg) # Teste de independencia p/ os residuos

# Ajustando o Modelo Stanford & Smith auto-regressivo (AR1)
mod<- gnls(y~C0*(1-exp(-k*x)),data = dados,
start = c(C0=70,k=0.03),
correlation = corAR1());mod
```

```

# modelo reparametrizado por Zeviani
mod<- gnls (y~C0*(1-exp((-log(2)*x)/v)),
  data = dados, start = c(C0=70,v=9),
  correlation = corAR1());mod

summary(mod)
intervals(mod) # intervalos de confianca
v=log(2)/(mod$coefficients[2]); v # tempo de meia vida

# Criterios de selecao
AICc(mod)
Rsq.ad(mod)

# Grafico de visualizacao do ajuste do modelo Stanford & Smith
plot(x,y,pch=20,,xlab="Dias",
ylab=expression("mg CO"[2],"100g"[-1]," solo "))
lines(x,fitted(mod),col="Blue")
legend("bottomright",
legend="Modelo Stanford & Smith AR(1)", lty=1, col="Blue",
      lwd=2, bty="n",cex = 0.9)

## Atencao faca a derivada para o modelo sem reparametrizacao
# Primeira derivada do modelo
Derivada <- mod$coefficients[1]*
mod$coefficients[2]*exp(-mod$coefficients[2]*x)
Derivada
plot(x,Derivada)

# Segunda Derivada do modelo
Derivada2 <- -mod$coefficients[1]*
(mod$coefficients[2])^2 * exp(-mod$coefficients[2]*x)
Derivada2
plot(x,Derivada2)

```

```

# ----- Modelo Cabrera -----
mod1<- nls (y~C0*(1-exp(-k*x)+k0*x),
start = c(C0=250,k=0.03,k0=0.5));mod1
plot(x,y)
lines(x,fitted(mod1))

# Analise de residuos
shapiro.test(residuals(mod1))#Teste de Normalidade p/ os residuos

# Matriz de derivadas
MG1=attr(mod1$mfitted(),"gradient")
mlg1=lm(y~-1+MG1)

bptest(mlg1) # Teste de homogeneidade p/ os residuos

durbinWatsonTest(mlg1) # Teste de independencia p/ os residuos

# Ajustando o Modelo Cabrera auto-regressivo (AR1)
mod1<- gnls (y~C1*(1-exp(-k*x)+k0*x),data = dados,
start = c(C1=169,k=0.02,k0=0.05),
correlation = corAR1(),weights = varPower());mod1

# modelo reparametrizado por Zeviani
mod1<- gnls (y~C1*(1-exp((-log(2)*x)/v1)+k0*x),data = dados,
start = c(C1=169,v1=5,k0=0.05),
correlation = corAR1(), weights = varPower());mod1

summary(mod1)
intervals(mod1) # intervalos de confianca
v=log(2)/(coef(mod1)[2]);v #tempo de meia vida(dia)

# Criterios de selecao
AICc(mod1)

```

```

Rsq.ad(mod1)

# Grafico de visualizacao do ajuste do modelo Cabrera
plot(x,y,pch=20,xlab="Dias",
ylab=expression(mg~C-CO2~100~g^-1~solo))
lines(x,fitted(mod1),col="red")
legend(70,80,
legend=c("Carbono mineralizado","Modelo Cabrera AR(1)"),
lty=c(2,1),
      col=c("black", "red", "blue"), lwd=2,cex = 0.7)

## Atencao faca a derivada para o modelo sem reparametrizacao
# Primeira derivada do modelo
DerCab <- mod1$coefficients[1]*
mod1$coefficients[2]*exp(-mod1$coefficients[2]*x)
+mod1$coefficients[3]
DerCab
plot(x,DerCab)

# Segunda derivada do modelo
DerCab2 <- -mod1$coefficients[1]*
(mod1$coefficients[2])^2 * exp(-mod$coefficients[2]*x)
DerCab2
plot(x,DerCab2)

# ----- Modelo Juma -----
mod2<- nls(y~C0*x/(v+x),start = c(C0=250,v=10));mod2
plot(x,y)
lines(x,fitted(mod2))

# Analise de residuos
shapiro.test(residuals(mod2))#Teste de Normalidade p/ os residuos

```



```

# Matriz de derivadas
MG2=attr(mod2$m$fitted(),"gradient")
mlg2=lm(y~-1+MG2)

bptest(mlg2) # Teste de homogeneidade p/ os residuos

durbinWatsonTest(mlg2) # Teste de independencia p/ os residuos

# Ajustando o Modelo Juma auto-regressivo (AR1)
mod2<- gnls(y~C0*x/(v+x),start = c(C0=250,v=10), data=dados,
           correlation = corAR1(), weights = varPower());mod2

summary(mod2)
intervals(mod2) # intervalos de confianca
v=coef(mod2)[2];v #tempo de meia vida(dia)

# Critérios de selecao
AICc(mod2)
Rsq.ad(mod2)

# Grafico de visualizacao do ajuste do modelo Juma
plot(x,y,pch=20,xlab="Dias",
     ylab=expression(mg~C-CO2~100~g^-1~solo))
lines(x,fitted(mod2), col="yellow")
legend(70,90,
      legend=c("Carbono mineralizado", "Juma AR(1)"),
      lty=c(2,1), col=c("black","yellow"),
      lwd=2,cex = 0.7)

# Primeira derivada do modelo
DerJuma <- (mod2$coefficients[1]*
mod2$coefficients[2])/(mod2$coefficients[2]+x)^2
DerJuma
plot(x,DerJuma)

```

```
# Segunda derivada do modelo
DerJuma2 <- -2*mod2$coefficients[1]*
mod2$coefficients[2]/(mod2$coefficients[2]+x)^3
DerJuma2
plot(x, DerJuma2)

# Grafico de visualizacao dos ajustes dos
# Modelos Stanford & Smith, Cabrera e Juma (dose 36)
plot(x, y, pch=20, xlab="Dias",
      ylab=expression(mg~C-CO2~100~g^-1~solo))
lines(x, fitted(mod), col="Blue")
lines(x, fitted(mod1), col="red")
lines(x, fitted(mod2), col="yellow")
legend(65, 105,
       legend=c("Stanford & Smith AR(1)", "Cabrera AR(1)", "Juma AR(1)"),
       lty=c(1), col=c('blue', "red", "yellow"),
       lwd=2, cex = 0.9)
```