

**PREDIÇÃO DO NITROGÊNIO
MINERALIZADO EM LATOSSOLO PELO
USO DE MODELOS NÃO-LINEARES**

JANSER MOURA PEREIRA

2004

JANSER MOURA PEREIRA

**PREDIÇÃO DO NITROGÊNIO MINERALIZADO EM LATOSSOLO
PELO USO DE MODELOS NÃO-LINEARES.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Estatística e Experimentação Agropecuária, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Joel Augusto Muniz

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

2004

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

Pereira, Janser Moura

Predição do Nitrogênio mineralizado em latossolo pelo uso de
modelos não-lineares / Janser Moura Pereira. -- Lavras : UFLA, 2004.

82 p. : il.

Orientador: Joel Augusto Muniz.

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Modelos não-lineares. 2. Mineralização de nitrogênio. 3. Incubação.
I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-519.5
-519.72

JANSER MOURA PEREIRA

**PREDIÇÃO DO NITROGÊNIO MINERALIZADO EM LATOSSOLO
PELO USO DE MODELOS NÃO-LINEARES.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Agronomia, área de concentração em Estatística e Experimentação Agropecuária, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 13 de fevereiro de 2004

Prof. Carlos Alberto da Silva UFLA

Prof. Mario Javier Ferrua Vivanco UFLA

Prof. Ruben Delly Veiga UFLA

Prof. Joel Augusto Muniz

UFLA

(Orientador)

LAVRAS

MINAS GERAIS – BRASIL

Ao meu eterno e querido pai, **Alaor Alves de Moura**, pelo apoio, estímulo,
inspiração, amor e oportunidade;

À minha honrosa e maravilhosa mãe, **Cleuza Helena Pereira**, pelos
ensinamentos de vida, apoio, amor, bondade e confiança;

Aos meus irmãos, **Jander Antônio** e **Tatiana Anselma**, pela convivência;

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida.

Ao prof. Dr. Joel Augusto Muniz, do Departamento de Ciências Exatas da UFLA, pelo apoio, estímulo, orientação, e sobretudo por acreditar em minhas idéias.

Aos professores do Departamento de Ciências Exatas da UFLA pela amizade, pelos ensinamentos e pelas válidas sugestões.

Ao prof. Dr. Carlos Alberto Silva, do Departamento de Ciências do Solo da UFLA, pelo apoio e fornecimento do material para a realização do trabalho.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia/Estatística e Experimentação Agropecuária pela oportunidade e confiança no meu trabalho.

Aos colegas da pós-graduação pelos incentivos e, em especial, ao amigo Fabyano pelo auxílio durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas José Waldemar e Denismar pela amizade e por serem grandes companheiros de estudos.

Ao colega José Antônio (Sr. Leite) pela amizade e pelo espírito de companheirismo durante todo o curso.

À Andréa Clélia da Rocha pelo carinho, apoio, estímulo e confiança.

Aos funcionários do Departamento de Ciências Exatas da UFLA pela assistência.

À CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REFERENCIAL TEÓRICO.....	5
2.1 - Modelos Empíricos.....	5
2.2 - Modelos não-lineares.....	12
2.3 - Autocorrelação.....	17
3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	20
3.1 - Material	20
3.2 - Métodos.....	20
3.2.1 - Estimação dos parâmetros de modelos não-lineares.....	20
3.2.1.1 - Métodos dos Mínimos Quadrados Ordinários.....	20
3.2.1.2 - Métodos dos Mínimos Quadrados Ponderados.....	22
3.2.1.3 - Métodos dos Mínimos Quadrados Generalizados.....	24
3.2.2 - Processos numéricos iterativos.....	29
3.2.2.1 - Método de Gauss-Newton.....	29
3.2.2.2 - Método do Gradiente ou “Steepest Descent”.....	30
3.2.2.3 - Método de Marquardt.....	31
3.2.3 - Derivadas parciais e matriz X dos modelos não-lineares de mineralização de N.....	32
3.2.3.1 - Modelo de Stanford e Smith.....	33
3.2.3.2 - Modelo de Marion.....	34
3.2.3.3 - Modelo de Jones.....	35
3.2.3.4 - Modelo de Cabrera.....	36
3.2.3.5 - Modelo de Molina.....	38

3.2.3.6 - Modelo de Inobushi.....	39
3.2.3.7 - Modelo de Juma.....	41
3.2.3.8 - Modelo de Broadbent.....	42
3.2.4 - Ajuste dos modelos não-lineares.....	43
3.2.5 - Comparação dos modelos não-lineares.....	43
3.2.6 - Técnica de Jackknife para estimação da variância do estimador.....	45
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 - Considerações iniciais.....	48
4.2 - Avaliadores.....	48
4.2.1 - Quadrado Médio do Resíduo.....	48
4.2.2 - Coeficiente de Determinação Ajustado.....	50
4.2.3 - Erro de Predição Médio.....	51
4.3 - Comparação entre intervalos de confiança obtidos através da matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros e via Jackknife.....	52
5 - CONCLUSÕES.....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
ANEXOS.....	73

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

N	Nitrogênio
N_2	Nitrogênio elementar, ou seja, o nitrogênio na forma molecular altamente estável
t	Tempo de incubação (semanas)
N_m	Nitrogênio mineralizado até o tempo t
N_0	Nitrogênio potencialmente mineralizável
h, k, k_0, k_1, k_2, k_q e k_s	Taxas ou constantes de mineralização
S	Fração menos estável do nitrogênio orgânico
$(1-S)$	Fração resistente do nitrogênio orgânico
N_1 e N_{0q}	N facilmente mineralizável
N_2 e N_{0s}	N dificilmente mineralizável
A e b	Constantes
R^2	Coefficiente de Determinação
$R^2_{ajustado}$	Coefficiente de Determinação Ajustado
QME	Quadrado Médio do Resíduo
EP	Erro de Predição
EPM	Erro de Predição Médio
Par.	Parâmetro
L.I.	Limite inferior do intervalo de confiança
L.S.	Limite superior do intervalo de confiança
Amplit.	Amplitude do intervalo de confiança

RESUMO

PEREIRA, Janser Moura. **Predição do nitrogênio mineralizado em latossolo pelo uso de modelos não-lineares**. LAVRAS: UFLA, 2004. 82 p. (Dissertação - Mestre)*

Este trabalho teve por objetivo avaliar as propriedades estatísticas dos estimadores dos parâmetros de oito modelos não-lineares apresentados na literatura, utilizados para descrever a mineralização do nitrogênio orgânico em solos. Foram ajustados modelos sem estrutura de erros autorregressivos e posteriormente foram ajustados modelos AR(1) e AR(2), apenas para os modelos que apresentaram autocorrelação nos resíduos de primeira e segunda ordem. A estimação dos parâmetros para os modelos de regressão não-linear sem e com estrutura de erros autorregressivos foi feita pelo método de mínimos quadrados ordinários. Para isso utilizou-se o procedimento MODEL do software Statistical Analysis System (SAS[®]). A comparação dos modelos foi feita através dos avaliadores da qualidade do ajuste (coeficiente de determinação ajustado, quadrado médio do resíduo e erro de predição médio). Comparou-se também as amplitudes dos intervalos de confiança dos parâmetros dos modelos, obtidas por meio da Técnica de Jackknife, com as amplitudes obtidas via matriz de variâncias e covariâncias. O melhor modelo obtido foi o modelo de Juma com AR(2), para a mineralização de N sem calagem, seguido pelos modelos de Cabrera, Stanford e Smith sem estrutura de erros autorregressivos, nas duas situações (com e sem calagem).

* Comitê Orientador: Joel Augusto Muniz - UFLA (Orientador).

ABSTRACT

PEREIRA, Janser Moura. **Prediction of the nitrogen mineralized in soil for the use of nonlinear models.** LAVRAS: UFLA, 2004. 82 p. (Dissertation – Master Program in Agronomy / major in Statistics and Agricultural Experimentation)*

This work was carried out to evaluate the statistical properties of the estimators of the parameters of eight nonlinear models, used to describe the mineralization of organic nitrogen in soil. Models without structure of autorregressives errors had been fitted and later models had been fitted AR(1) and AR(2), only for the models that had presented autocorrelation in the residuals of first and second order. The estimation of the parameters for the models of nonlinear regression without and with structure of autorregressives errors was made by the least square method. The procedure MODEL of software Statistical Analysis System (SAS[®]) was used. The comparison of the models was made through the measures of the fitted (Adjusted determination coefficient, mean square error and mean predicted error). The Juma model with AR(2) show the best fitted, followed for the Cabrera, Stanford and Smith models.

* Guidance Committee: Joel Augusto Muniz – UFLA (Major Professor).

1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio constitui o gás em maior concentração na atmosfera, com cerca de 78% do seu volume, sendo esta a fonte e o reservatório deste elemento para a nutrição das culturas. Embora seja um dos elementos que participa de inúmeros sistemas na natureza, não é comum encontrar N nas rochas que dão origem aos solos. Assim, pode-se considerar que a fonte primária do elemento, importante para o crescimento dos vegetais, é o ar. Na atmosfera, o nitrogênio encontra-se na forma molecular altamente estável de N_2 , não diretamente aproveitável pela maioria dos vegetais superiores.

O nitrogênio é incorporado ao solo por meio de descargas elétricas na atmosfera, transformando o nitrogênio elementar (N_2) em óxidos que são convertidos em ácido nítrico. Essa forma de N é depositado no solo com a água das chuvas, resultando em nitrato que pode ser aproveitado pelas plantas. Outro método de incorporação é a fixação direta de nitrogênio do ar pelos microorganismos do solo, notadamente as bactérias. Existe também o processo de fixação de N pela via industrial, que dá origem à amônia, que é a molécula utilizada para sintetizar os adubos nitrogenados normalmente aplicadas nas lavouras. Uma vez adicionado ao solo, o N pode ser absorvido pelas plantas, incorporado à matéria orgânica ou perdido para o ar, por volatilização, ou para o lençol freático, via lixiviação de amônio e nitrato.

Cerca de 96% do nitrogênio encontrado nos solos apresenta-se no estado orgânico, ou seja, fazendo parte da estrutura de compostos orgânicos. Ao contrário dos demais nutrientes, o nitrogênio sofre profundas transformações no solo, dificultando, assim, uma avaliação precisa de sua disponibilidade. Uma dessas transformações é a ligada à conversão do N orgânico, que o N associado à matéria orgânica, a N mineral, notadamente a amônio, processo esse

denominado mineralização. O processo de mineralização, em parte, garante uma maior disponibilidade no solo de N para as culturas, já que as plantas não são capazes de absorver o N na forma orgânica. A intensidade da mineralização depende de diversos fatores, como: tipo de solo, conteúdo de matéria orgânica e N total, relação C/N, pH, temperatura, umidade, secamento, congelamento, suprimento de nutrientes inorgânicos e interações solo-planta (Black, 1968).

Dentre os elementos essenciais ao crescimento das plantas, o nitrogênio destaca-se por ser o nutriente requerido em maior quantidade. Além de ser um dos elementos que contribuem para aumentar o custo da adubação, é também um dos nutrientes que mais limita a produção de alimentos no mundo.

A avaliação da disponibilidade de nitrogênio (N) pode ser feita por meio de métodos biológicos de curta duração (incubação de laboratório), para recomendação da adubação nitrogenada das culturas com base na análise do solo. O processo de incubação consiste em corrigir o solo no sentido de propiciar aos organismos do solo condições ótimas para se obterem as taxas máximas de mineralização de N. Assim, em condições controladas, são fornecido água, nutrientes, calcário e outros insumos, no sentido de avaliar o potencial de mineralização de N do solo ao longo do tempo. A idéia é estudar a dinâmica de liberação de N em condições ótimas no solo para a mineralização do N orgânico.

A incubação pode ser conduzida em condições aeróbicas ou anaeróbicas. Os métodos de incubação aeróbica consistem em manter uma amostra por um período de 1 a 4 semanas em condições ótimas para a decomposição bacteriana da matéria orgânica. Teoricamente, a incubação aeróbica tem sido considerada como o método mais rápido de avaliação da disponibilidade de N para as plantas. A campo, a taxa de mineralização é controlada por fatores de difícil controle, como temperatura, umidade e aeração, entre outros.

Os métodos de incubação anaeróbica consistem em manter o solo em condições de anaerobiose, pela presença de lâmina de água sobre o solo,

determinando-se, ao longo do tempo, o NH_4^+ mineralizado, esse é um método mais simples e de fácil execução em relação ao da incubação aeróbica especialmente no que diz respeito ao controle da umidade.

Stanford & Smith (1972) avaliaram o nitrogênio potencialmente mineralizável do solo (N_0) por meio de incubação aeróbica, por um período (6-8 meses), com remoção periódica do N mineral formado. De acordo com os autores a mineralização potencial do N orgânico do solo (N_0) tem o seguinte comportamento, conforme descrito na Figura 1.

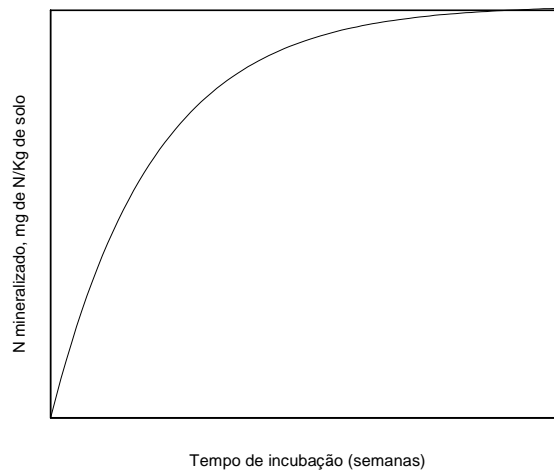


FIGURA-1: N potencialmente mineralizável (N_0) com base nas quantidades aumentativas de N mineralizado durante a incubação sucessiva.

Um dos objetivos da ciência é encontrar, descrever e prever as relações entre eventos que ocorrem na natureza. Um caminho para que isto aconteça é encontrar modelos que relacionem variáveis que descrevam a realidade. Pode se atingir este objetivo por meio dos modelos de regressão.

No estudo da mineralização do nitrogênio em solos, é importante conhecer o modelo estatístico que descreve este fenômeno em função do tempo.

A importância de estudar e prever as quantidades de N mineralizados em solos são:

- a) Avaliar a capacidade do solo suprir N às plantas.
- b) Avaliar a disponibilidade de N-mineral (nitrato + amônia) em função da aplicação de calcário.
- c) Avaliar as melhores práticas de manejo do solo, de modo a aumentar a eficiência do uso de N no sistema solo-planta.
- d) Prever a possibilidade de contaminação do solo e de reservas de água com nitrato.

A relação entre as variáveis envolvidas neste processo geralmente é descrita por modelos não-lineares, destacando-se os modelos exponenciais.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades estatísticas dos oito modelos não-lineares apresentados na literatura e utilizados para descrever a mineralização de nitrogênio orgânico no solo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Modelos Empíricos

De acordo com Camargo et al. (2002), o termo modelos empíricos são equações matemáticas que podem ser ajustadas a resultados experimentais. Esses modelos podem ser utilizados para avaliar ou prever fenômenos observados e auxiliar no desenvolvimento de práticas adequadas de manejo de solo. Os modelos não-lineares descritos na literatura que descrevem a relação de mineralização do nitrogênio no solo em função do tempo (semanas), são os seguintes:

(i) Modelo de Stanford & Smith (1972):

$$N_m = N_0 [1 - \exp(-kt)] + \varepsilon ; \quad (2.1)$$

(ii) Modelo de Marion et al. (1981):

$$N_m = N_0 [1 - \exp(-kt^b)] + \varepsilon ; \quad (2.2)$$

(iii) Modelo de Jones (1984):

$$N_m = N_1 + N_2 - [N_2 \exp(-k_2 t)] + \varepsilon ; \quad (2.3)$$

(iv) Modelo de Cabrera (1993):

$$N_m = N_1 [1 - \exp(-k_1 t)] + k_0 t + \varepsilon ; \quad (2.4)$$

(v) Modelo de Molina et al., (1980):

$$N_m = N_0 S [1 - \exp(-ht)] + N_0 (1 - S) [1 - \exp(-kt)] + \varepsilon; \quad (2.5)$$

(vi) Modelo de Inobushi et al., (1985):

$$N_m = N_{0q} [1 - \exp(-k_q t)] + N_{0s} [1 - \exp(-k_s t)] + \varepsilon; \quad (2.6)$$

(vii) Modelo de Juma et al., (1984):

$$N_m = (N_0 t / \sqrt{t} + t) + \varepsilon; \quad (2.7)$$

(viii) Modelo de Broadbent (1986):

$$N_m = At^b + \varepsilon. \quad (2.8)$$

A descrição dos termos nos diversos modelos é a seguinte:

N_m é o Nitrogênio mineralizado até o tempo t ;

t é o tempo de incubação (semanas);

N_0 , é o Nitrogênio potencialmente mineralizável;

h, k, k_0, k_1, k_2, k_q e k_s são as taxas ou constantes de mineralização;

S é a fração menos estável do nitrogênio orgânico;

$(1 - S)$ é a fração resistente do nitrogênio orgânico;

N_1, N_{0q} é o N facilmente mineralizável;

N_2, N_{0s} é o N dificilmente mineralizável;

A e b são as constantes;

ε é um vetor de erros com distribuição normal com média zero e variância σ^2 .

Os modelos exponenciais simples consideram a existência de somente um “pool”, ou seja, apenas uma forma de N potencialmente mineralizável (N_0), decomposto a uma taxa proporcional à sua concentração, enquanto os modelos exponenciais duplos consideram a existência de dois “pools”, isto é, existem duas taxas ocorrendo no processo, sendo uma mais estável (resistente) e a outra menos estável.

Segundo Pöttker e Tedesco (1979), estudos de mineralização da matéria orgânica tornam-se importantes no que se refere à obtenção de índices de disponibilidade de nitrogênio para as plantas. O conhecimento das taxas de mineralização permite avaliar o suprimento, as fases de maior disponibilidade e necessidade de adubação nitrogenada. Os teores de matéria orgânica e N total são dois fatores de importância fundamental na capacidade de suprimento de N de cada solo. Teoricamente, solos com altos teores de matéria orgânica e N total devem mineralizar mais N do que solos com baixos teores.

A mineralização da matéria orgânica é maior nos primeiros períodos de incubação devido à presença de compostos orgânicos de fácil decomposição (Gupta e Reuszer, 1967; Chew et alii, 1976) e de fatores que podem acelerar a decomposição da matéria orgânica, como o manuseio do solo, a secagem, o congelamento e a moagem (Black, 1968).

Stanford & Smith (1972) propuseram um método de avaliação do nitrogênio potencialmente mineralizável do solo (N_0) por incubação aeróbica por longo período (6 – 8 meses), com remoção periódica do N mineral formado. O potencial de mineralização é tido como uma característica intrínseca de cada solo e, portanto, não depende do tratamento prévio (secagem, tempo de estocagem), de cultivos anteriores, entre outros fatores. Segundo os autores, a

mineralização potencial do N orgânico do solo pode ser descrita por uma equação de cinética de primeira ordem, como a que é apresentada a seguir:

$$\log(N_0 - N_t) = \log(N_0) - \frac{kt}{2,303}, \quad (2.9)$$

em que, N_t representa o total de N mineralizado no tempo t , sendo k a constante de mineralização. O valor de (N_0) é estimado por regressão linear, considerando as variáveis $\log(N_0 - N_t)$ e o tempo t .

Marion et al. (1981) propuseram um modelo não-linear similar ao modelo linearizável descrito por Stanford & Smith (1972), introduzindo um expoente (b) ao tempo. Os autores avaliaram o modelo proposto por meio do coeficiente de determinação (R^2) e concluíram que o mesmo teve melhor ajuste.

Molina et al. (1980) e Inobushi et al. (1985) propuseram dois modelos exponenciais duplos (não-lineares), considerando a existência de duas frações envolvidas no processo, uma forma menos estável e a outra mais resistente, ou seja, o nitrogênio facilmente e o dificilmente mineralizável, respectivamente.

Deans et al. (1986) compararam os modelos exponenciais duplos sugeridos por Molina et al. (1980) com o modelo de Stanford & Smith (1972) por meio do quadrado médio do resíduo (QME), e concluíram que o modelo de Molina et al. (1980) apresentou melhor ajuste. As estimativas dos parâmetros de ambos os modelos foram feitas via regressão não-linear.

Cabrera (1993) propôs um modelo não-linear que descreve a existência de dois “pools”, ou seja, duas taxas envolvidas no processo, sendo k_0 a taxa ou

constante de mineralização do “pool ” mais estável e k_1 a taxa do “pool” menos estável.

Broadbent (1986) sugeriu um modelo para descrição da mineralização do nitrogênio que corresponde ao modelo utilizado por Stanford & Smith (1972) para obtenção da estimativa preliminar do nitrogênio potencialmente mineralizável (N_0), isto é, utilizando $b = 1/2$.

Smith et.al. (1980) avaliaram o modelo de Stanford & Smith (1972) e concluíram que o melhor ajuste foi obtido quando se utilizaram técnicas não-lineares para estimar N_0 e k . Talpaz et al. (1981) trabalharam com o modelo de Stanford & Smith (1972) utilizando as técnicas de regressão linear e não-linear, e demonstraram que o procedimento não-linear foi o mais adequado. Considerações teóricas mostraram que há diferenças entre os resultados das duas técnicas, principalmente devido à forma como o erro é especificado nos modelos. Considerando o procedimento linear, o modelo foi descrito da seguinte forma:

$$N_m = N_0 [1 - \exp(-kt + \varepsilon)], \quad (2.10)$$

em que ε é um vetor de erros com distribuição normal com média zero e variância σ^2 . Stanford & Smith (1972) têm assumido o modelo (2.10) implicitamente, e utilizando a transformação logarítmica dado por:

$$\log(N_0 - N_m) = \log(N_0) - kt + \varepsilon. \quad (2.11)$$

O modelo (2.11) pode ser rescrito como:

$$Y = -kt + \varepsilon, \quad (2.12)$$

em que $Y = \log(N_0 - N_m) - \log(N_0)$.

Para o procedimento não-linear, foi considerado o modelo (2.1). O modelo (2.1) não é linearizável (erro aditivo), ou seja, é um modelo não-linear. Há, entretanto, duas razões principais para que o modelo (2.1), em processos de mineralização, seja utilizado em vez do modelo (2.10):

Primeiro (ponto de vista matemático), no modelo (2.10), nenhum valor experimental pode exceder ou igualar a \hat{N}_0 porque, em tal caso, o lado esquerdo do modelo (2.11) seria indefinido ($\nexists \log(x), \forall x \leq 0$). Os mesmos autores afirmam que, em geral, isto pode conduzir a superestimação de N_0 e subestimação de k , devido a alguns ou a um maior valor observado de N_m .

Segundo, no modelo (2.10), quando t (tempo) tende a infinito, N_m tende a N_0 , o que significa que em valores muito grandes de t todas as respostas devem convergir a um único valor N_0 . Tal suposição é muito forte para ser aceitável. Além disso, os resultados obtidos por Stark e Clapp (1980) mostram que há dispersão nos resultados mesmo para tempos maiores.

Sierra (1990) mostra que a taxa de mineralização k que representa a inclinação da curva decresce à medida que N_m aumenta, conseqüentemente a taxa k varia com o tempo.

Molina et al. (1980) e Broadbent (1986) afirmam que a presença de apenas um único “pool” de N mineralizável é a razão das deficiências do modelo exponencial simples.

Cabrera & Kissel (1988) afirmam que as estimativas de N_0 e k são instáveis, uma vez que aumentando o tempo de incubação os valores de N_0 aumentam e os valores de k reduzem.

Smith et al. (1980) utilizaram o modelo proposto por Stanford & Smith (1972) com o erro aditivo, ou seja, consideraram o modelo como sendo não-linear e concluíram que as estimativas dos índices são mais precisas que aquelas obtidas pela aproximação tradicional. Os autores afirmam ainda que o uso de transformação de dados pode levar a erros na estimação de N_0 e k .

Dou et al. (1995) ajustaram os seguintes modelos não-lineares descritos na literatura: (2.1), (2.5), (2.7) e o modelo de Bonde e Rosswall (1987), o qual apresenta a mesma estrutura algébrica do modelo de Cabrera (1993). Os autores compararam os modelos através do quadrado médio do resíduo (QME). E concluíram que o modelo de Molina et al. (1980) e o modelo Bonde e Rosswall (1987) ajustaram-se melhor ao conjunto de dados.

Camargo et al. (2002) compararam o ajuste dos oito modelos não-lineares citados através do coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{ajustado}$), quadrado médio do resíduo (QME), desvio padrão residual e matriz de correlação assintótica para as estimativas dos parâmetros. Os autores concluíram que o modelo de Jones (1984) foi o que melhor se ajustou ao conjunto de dados. Dentro deste contexto, o presente trabalho não apresenta o coeficiente de determinação, R^2 , e o desvio padrão residual. O coeficiente de determinação não foi apresentado devido às seguintes considerações: se o número de parâmetros aproxima-se do número de observações, R^2 tende a ser alto, mesmo o modelo não sendo bom, e por ser sensível a outliers. Quanto ao desvio padrão residual, sabe-se que este avaliador é a raiz quadrada do Quadrado Médio do Resíduo, QME , sendo assim, apresentar apenas um deles é o bastante. Este trabalho teve como contribuição a abordagem de intervalos de confiança dos parâmetros dos modelos não-lineares por meio da Técnica de Jackknife, da matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros dos modelos e da abordagem do erro de predição médio, EPM .

2.2 Modelos não-lineares

Sempre é interessante conhecer os efeitos que algumas variáveis exercem, ou parecem exercer, sobre as outras, possibilitando, assim, relacioná-las por meio de uma expressão matemática.

Uma das práticas mais comuns em análises estatísticas é avaliar relações entre uma variável dependente e uma ou mais variáveis independentes. Pode-se atingir este objetivo por intermédio dos modelos de regressão.

Os modelos de regressão são classificados como lineares e não-lineares. Nos modelos não-lineares, não é possível encontrar uma forma analítica para a estimação dos parâmetros, isto é, as expressões dos estimadores não apresentam uma solução explícita, exigindo o uso de métodos numéricos iterativos.

Draper & Smith (1998) classificam os modelos de regressão como:

a) **modelos lineares:** aqueles que são lineares em relação aos parâmetros, ou seja:

$$\frac{\partial}{\partial \theta_i} f_j(X, \theta) = h(X),$$

para $i = 1, 2, \dots, p$ e $j = 1, 2, \dots, n$;

em que “p” é o número de parâmetros do modelo e “n” o número de observações. Como ilustração, é apresentado o seguinte modelo de regressão:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \varepsilon,$$

em que o erro é aditivo e β_0 e β_1 são os parâmetros a serem estimados. O cálculo das derivadas parciais,

$$\frac{\partial Y}{\partial \beta_0} = 1 \quad \text{e} \quad \frac{\partial Y}{\partial \beta_1} = X,$$

mostra que nenhuma delas depende de algum parâmetro do modelo, portanto, o modelo é dito linear.

b) **modelos linearizáveis:** são modelos que por meio de alguma transformação se tornam lineares. Seja o modelo:

$$Y = \theta^X \varepsilon$$

em que, θ é um parâmetro a ser estimado e o erro é multiplicativo. Aplicando-se o logaritmo em ambos os lados da equação, tem-se:

$$\begin{aligned} \log(Y) &= \log(\theta^X \varepsilon) \\ \log(Y) &= X \log(\theta) + \log(\varepsilon). \end{aligned}$$

Fazendo $G = \log(Y)$; $c = \log(\theta)$; $e = \log(\varepsilon)$, a equação pode ser escrita como:

$$G = cX + e$$

sendo linear, pois

$$\frac{\partial G}{\partial c} = X = h(X),$$

que independe do parâmetro, mostrando que o modelo original é linearizável.

c) **modelos não-lineares:** são modelos em que pelo menos uma das derivadas parciais depende de algum parâmetro do modelo. Seja o modelo:

$$Y = \theta_1 + \theta_2^X + \varepsilon$$

onde θ_1 e θ_2 são os parâmetros a serem estimados. O cálculo das derivadas parciais de y :

$$\frac{\partial Y}{\partial \theta_1} = 1 \quad \text{e} \quad \frac{\partial Y}{\partial \theta_2} = X\theta_2^{X-1},$$

mostra que a segunda delas depende do parâmetro θ_2 , indicando que o modelo em questão é não-linear.

Draper & Smith (1998), apresentaram um procedimento para estimar os parâmetros em modelos não-lineares, por meio do método de mínimos quadrados ordinário, supondo o erro aleatório com média zero e variância σ^2 . O sistema de equações normais é então resolvido pelo método da linearização, “steepest descent” (gradiente) ou “marquardt’s compromise”. Discute-se, ainda, a obtenção do intervalo de confiança para os parâmetros, pelo método de mínimos quadrados da mesma forma com que se aplica aos modelos lineares.

De acordo com Souza (1998), respostas univariadas y_t podem obedecer ao modelo de regressão não-linear:

$$y_t = f(x_t, \theta^0) + \varepsilon_t \quad t = 1, \dots, n.$$

Neste contexto, a função resposta $f(X, \theta)$ tem forma funcional conhecida, x_t é um vetor k dimensional formado por observações em variáveis exógenas, $\theta^0 \in \Theta$ é um parâmetro p dimensional e ε_t é um erro experimental não observável diretamente. O autor, tratando-se da obtenção de estimadores de mínimos quadrados ordinários não-lineares, sugere descrever o modelo de regressão não-linear da seguinte forma:

$$Y = f(\theta^0) + \varepsilon$$

em que Y , $f(\theta^0)$ e ε tem respectivamente componentes y_t , $f(x_t, \theta^0)$ e ε_t .

Sendo $F(\theta) = f'(\theta) = \frac{\partial f(\theta)}{\partial \theta}$, a matriz jacobiana de $f(\theta)$ e $F = F(\theta^0)$. A

estimação do vetor $\hat{\theta}$ de mínimos quadrados de θ^0 é obtida mediante a pesquisa do mínimo (em Θ) da soma de quadrados residual:

$$SSE(\theta) = \sum_{t=1}^n [y_t - f(x_t, \theta)]^2 = (Y - f(\theta))' (Y - f(\theta)).$$

Analogamente ao modelo linear, o estimador de σ^2 é dado pela expressão:

$$\hat{\sigma}_0^2 = \frac{SSE(\hat{\theta})}{n - p}.$$

O estimador de mínimos quadrados $\hat{\theta}$ satisfaz à equação:

$$\left. \frac{\partial (SSE(\theta))}{\partial \theta} \right|_{\theta=\hat{\theta}} = 0,$$

logo, tem-se:

$$-2.F'(\hat{\theta})(Y - f(\hat{\theta})) = 0.$$

Resulta que a estimativa do vetor residual $\hat{\varepsilon} = Y - f(\hat{\theta})$ satisfaz $F'(\hat{\theta}).\hat{\varepsilon} = 0$ sendo, portanto, ortogonal às colunas da matriz jacobiana $F(\theta)$ calculada em $\theta = \hat{\theta}$. Em regressão linear, $F = F(\hat{\theta}) = X$ e $\hat{\varepsilon} \in C^\perp(X)$. A identificação entre X , no caso linear, e F , no caso não-linear, vale, em geral, isto é, todas as expressões utilizadas no estudo da inferência do modelo linear com erros normais têm uma relação para o caso não-linear, obtida por intermédio da substituição da matriz X por F . A razão disto é que a teoria de inferência estatística que se desenvolve para o modelo de regressão não-linear baseia-se essencialmente na aproximação linear por série de Taylor:

$$f(\theta) \approx f(\theta^0) + F.(\theta - \theta^0)$$

da função resposta, numa vizinhança de θ^0 .

De acordo com Hoffmann & Vieira (1998), quando a variância do erro não é constante, isto é, quando há heterocedasticidade o método de mínimos quadrados ponderados é mais adequado. Os autores, afirmam que o método de mínimos quadrados ponderados é um caso particular de mínimos quadrados

generalizados, e uma outra aplicação do método de mínimos quadrados generalizados é quando há evidência de autocorrelação nos resíduos.

Para Souza (1998), a abordagem do método de mínimos quadrados generalizados para modelos lineares e não-lineares se faz necessário, particularmente, na presença de heterocedasticidade na distribuição dos erros.

Quando a matriz de variâncias dos erros é da forma $\sigma^2\Omega$ com $\Omega \neq I$, o estimador de mínimos quadrados de β não é o mais eficiente. Se Ω é positiva definida existe uma matriz P não-singular tal que $\Omega^{-1} = P'P$.

Na maioria das aplicações que exigem o uso de mínimos quadrados generalizados, a matriz Ω não é conhecida. Nestas circunstâncias tipicamente $\Omega = \Omega(\gamma)$ onde γ tem dimensão finita e possui um estimador consistente. Seja $\hat{\gamma}$ este estimador e $\hat{\Omega} = \Omega(\hat{\gamma})$, neste caso utiliza-se:

$$\hat{\beta}_E = \left(X'(\hat{\Omega})^{-1} X \right)^{-1} \left(X'(\hat{\Omega})^{-1} Y \right).$$

Sob certas condições de regularidade adicionais, que devem ser verificadas em cada caso, $\hat{\beta}_E$ será mais eficiente do que o estimador de mínimos quadrados ordinários, consistente e normal (resultados assintóticos).

2.3 Autocorrelação

Geralmente, em modelos básicos de regressão assume-se que os erros não estão correlacionados, isto é, que os erros sejam independentes.

O problema de autocorrelação dos erros surge, geralmente, quando se trabalha com séries cronológicas de dados, em que o erro da observação relativa

a um período está correlacionado com o erro da observação anterior (Hoffman e Vieira, 1998).

Souza (1998) afirma que o procedimento estatístico adequado ao modelo não-linear subordinado à estrutura do AR(1) (autocorrelação de 1ª ordem) envolve a determinação de um estimador consistente $\hat{\Omega}$ de Ω e a procura de um estimador de θ^0 mais eficiente do que o de mínimos quadrados ordinários. Diz que, neste contexto, procura-se pelo mínimo da soma de quadrados residual “ponderada”

$$(Y - f(\theta))' (\hat{\Omega})^{-1} (Y - f(\theta)).$$

O mesmo autor afirma que nenhuma idéia nova está envolvida aqui, sendo o valor de θ , que minimiza esta soma de quadrados, o estimador de mínimos quadrados generalizados $\hat{\theta}_G$. Diz ainda que este vetor é determinado pela fatoração $(\hat{\Omega})^{-1} = P'P$ e pela regressão não-linear

$$PY = Pf(\theta) + v,$$

em que a matriz P , para o AR(p), é determinada a partir dos resíduos de mínimos quadrados ordinários não-lineares e da solução do sistema de equações de yule walker. O autor ressalta que, após as primeiras p observações, a transformação P induz o modelo

$$(PY)_t = (Pf(\theta))_t + v_t,$$

em que

$$(PY)_t = y_t + \hat{\phi}_1 y_{t-1} + \hat{\phi}_2 y_{t-2} + \dots + \hat{\phi}_l y_{t-p}$$

e

$$(Pf(\theta))_t = f(x_t, \theta) + \hat{\phi}_1 f(x_{t-1}, \theta) + \hat{\phi}_2 f(x_{t-2}, \theta) + \dots + \hat{\phi}_l f(x_{t-p}, \theta).$$

No caso do estudo dos modelos não-lineares na descrição do índice de mineralização de nitrogênio de solos, é razoável incorporar a autocorrelação, tendo em vista que as medidas do nitrogênio acumulado são tomadas nos diversos tempos na mesma parcela, estando, portanto, correlacionadas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

Para ilustração do estudo dos modelos, utilizaram-se dados experimentais associados à mineralização de N em Latossolo sob efeito ou não da calagem, do Sul de Minas Gerais, obtidos por Silva et al. (1994). Considerou-se o índice de mineralização acumulados durante onze tempos de incubação (1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 21 e 28 semanas).

3.2 Métodos

3.2.1 Estimação dos parâmetros de modelos não-lineares

3.2.1.1 Métodos dos Mínimos Quadrados Ordinários

O método de mínimos quadrados ordinários consiste em minimizar a soma de quadrados do erro do modelo.

Draper & Smith (1998) consideram o modelo não-linear da seguinte forma:

$$Y = f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k; \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p) + \varepsilon,$$

o qual pode ser reescrito como

$$Y = f(\xi, \theta) + \varepsilon,$$

em que

$$\xi = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k)' \text{ e } \theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p)'.$$

Os autores assumem que $E(Y) = f(\xi, \theta)$ e que os erros são não correlacionados, ou seja, independentes com $\varepsilon \sim N(0, I\sigma^2)$.

O modelo pode ser reescrito como:

$$Y_u = f(\xi_{1u}, \xi_{2u}, \dots, \xi_{ku}; \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p) + \varepsilon_u,$$

onde ε_u é o u -ésimo erro, com $u = 1, 2, \dots, n$. Este modelo não-linear pode ser abreviado para:

$$Y_u = f(\xi_u, \theta) + \varepsilon_u,$$

em que $\xi_u = (\xi_{1u}, \xi_{2u}, \dots, \xi_{ku})'$. A pressuposição de normalidade e independência dos resíduos pode agora ser escrita como $\varepsilon_u \sim N(0, \sigma^2)$. Os autores definem a soma de quadrados do resíduo para o modelo não-linear como:

$$S(\theta) = \sum_{u=1}^n \{Y_u - f(\xi_u, \theta)\}^2.$$

A estimativa de mínimos quadrados de θ , denotada pelo vetor $\hat{\theta}$, é o valor de θ que minimiza a soma de quadrados de resíduo, $S(\theta)$. Draper & Smith (1998) afirmam que para encontrar as estimativas de mínimos quadrados, $\hat{\theta}$, é necessário derivar $S(\theta)$ com relação ao vetor de parâmetros θ , isto fornece “p” equações normais:

$$\frac{\partial S(\theta)}{\partial \theta_i} = -2 \sum_{u=1}^n \{Y_u - f(\xi_u, \hat{\theta})\} \left[\frac{\partial f(\xi_u, \theta)}{\partial \theta_i} \right]_{\theta=\hat{\theta}} = 0, \quad \text{com } i = 1, 2, \dots, p.$$

Não existe uma solução explícita para o Sistema de Equações Normais (SEN) não-linear, as soluções são obtidas por intermédio de métodos iterativos que serão apresentadas na seção 4.

3.2.1.2 Métodos dos Mínimos Quadrados Ponderados

O método dos mínimos quadrados ponderados é recomendado quando há heterogeneidade de variâncias, pois produz estimadores não viesados e de mínima variância (Hoffmann & Vieira, 1998).

Os autores consideram o seguinte modelo:

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

admitindo-se que $u \sim N(0, V\sigma^2)$, em que V é uma matriz diagonal positiva definida associada às variâncias de cada u_i .

$$\text{Com } V = \begin{bmatrix} v_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & v_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & v_n \end{bmatrix}.$$

Segundo os autores, quando os elementos da matriz V fora da diagonal principal são nulos, significa que não há autocorrelação nos resíduos, ou seja, é válida a pressuposição de independência dos resíduos. Segue-se que

$$E(u_j u_h) = 0 \text{ para } j \neq h.$$

Define-se uma matriz Λ diagonal, de modo que se tenha:

$$\Lambda \Lambda = V^{-1} \text{ e } V = \Lambda^{-1} \Lambda^{-1},$$

$$\text{isto é, } \Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_n \end{bmatrix} \text{ com } \lambda_j = \frac{1}{\sqrt{v_j}} \text{ para } j = 1, 2, \dots, n.$$

Pré-multiplicando ambos os membros de $y = X\beta + u$ por Λ , obtém-se o modelo:

$$\Lambda y = \Lambda X \beta + \Lambda u.$$

Nota-se que o vetor de erros é $\varepsilon = \Lambda u$ e $E(u) = 0$. Logo, tem-se que

$$E(\varepsilon) = 0.$$

Sabendo que $\Lambda' = \Lambda$, $E(uu') = V\sigma^2$ e $V = \Lambda^{-1}\Lambda^{-1}$, obtém-se:

$$E(\varepsilon\varepsilon') = E(\Lambda uu' \Lambda) = \Lambda V \Lambda \sigma^2 = \Lambda \Lambda^{-1} \Lambda^{-1} \Lambda \sigma^2 = I \sigma^2.$$

Logo, o modelo $\Lambda y = \Lambda X \beta + \Lambda u$ é homocedástico. Pré multiplicando o modelo homocedástico por $(\Lambda X)'$, obtém-se o SEN dado por:

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

A solução do SEN leva ao estimador:

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

3.2.1.3 Métodos dos Mínimos Quadrados Generalizados

De acordo com Hoffmann & Vieira (1998), o método dos mínimos quadrados generalizados deve ser utilizado quando se têm heterogeneidade de variâncias e autocorrelação dos resíduos.

Os autores apresentam o seguinte modelo para ilustrar o problema de autocorrelação:

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

em que $E(u) = 0$, $E(uu') = V \sigma^2$ e V é uma matriz simétrica, positiva definida de ordem n , que está diretamente associada com a matriz de variâncias e covariâncias dos erros, admitindo-se que os erros são autocorrelacionados na forma de um processo autorregressivo estacionário de primeira ordem AR(1), u_t , da seguinte forma:

$$u_t = \phi u_{t-1} + \varepsilon_t \quad (\text{A})$$

em que ϕ é o parâmetro de autocorrelação e ε_t , o ruído branco. Assim,

$$\begin{aligned} E(\varepsilon_t) = 0, \quad E(\varepsilon_t^2) = \sigma_\varepsilon^2 \quad \text{e} \quad E(\varepsilon_t \varepsilon_{t-h}) = 0 \quad \text{se } h \neq 0 \\ \text{e} \\ -1 \leq \phi \leq 1. \end{aligned} \quad (\text{B})$$

Nas expressões (A) e (B), a letra t indica o índice associado às diferentes observações, pois o problema da autocorrelação dos resíduos surge, geralmente, quando se trabalha com séries cronológicas de dados. Então, cada observação corresponde a um certo período de tempo (ano, mês ou semana, geralmente).

A relação $u_t = \phi u_{t-1} + \varepsilon_t$ mostra que o erro da observação relativa a um período está relacionado com o erro da observação anterior. Se $\phi > 0$, diz-se que os erros estão positivamente autocorrelacionados, e se $\phi < 0$, diz-se que há autocorrelação negativa. Para o caso em que $\phi = 0$, pode-se aplicar mínimos quadrados ordinários, ou seja, os erros são independentes.

Utilizando sucessivamente a relação $u_t = \phi u_{t-1} + \varepsilon_t$, obtém-se:

$$\begin{aligned} u_t &= \phi u_{t-1} + \varepsilon_t \\ &= \phi(\phi u_{t-2} + \varepsilon_{t-1}) + \varepsilon_t \\ &= \phi^2 u_{t-2} + \phi \varepsilon_{t-1} + \varepsilon_t \\ &= \phi^3 u_{t-3} + \phi^2 \varepsilon_{t-2} + \phi \varepsilon_{t-1} + \varepsilon_t \\ &\vdots \\ &= \varepsilon_t + \phi \varepsilon_{t-1} + \phi^2 \varepsilon_{t-2} + \dots \end{aligned}$$

Como $V(u_t) = E(u_t^2 - (E(u_t))^2)$ e $E(u_t) = 0$, tem-se $V(u_t) = E(u_t^2)$.

Segue-se que:

$$\begin{aligned}
 E(u_t^2) &= E\left((\varepsilon_t + \phi\varepsilon_{t-1} + \phi^2\varepsilon_{t-2} + \dots)^2\right) \\
 &= E(\varepsilon_t^2 + \phi^2(\varepsilon_{t-1})^2 + \phi^4(\varepsilon_{t-2})^2 + \dots) \\
 &= E(\varepsilon_t^2) + \phi^2 E((\varepsilon_{t-1})^2) + \phi^4 E((\varepsilon_{t-2})^2) + \dots \\
 &= \sigma_\varepsilon^2 + \phi^2\sigma_\varepsilon^2 + \phi^4\sigma_\varepsilon^2 + \dots
 \end{aligned} \tag{C}$$

Nota-se que, multiplicando $E(u_t^2)$ por ϕ^2 , tem-se:

$$\phi^2 E(u_t^2) = \phi^2\sigma_\varepsilon^2 + \phi^4\sigma_\varepsilon^2 + \phi^6\sigma_\varepsilon^2 + \dots$$

Somando-se membro a membro e termo a termo, $E(u_t^2)$ com $-\phi^2 E(u_t^2)$, obtém-se:

$$\begin{array}{r}
 E(u_t^2) = \sigma_\varepsilon^2 + \cancel{\phi^2\sigma_\varepsilon^2} + \cancel{\phi^4\sigma_\varepsilon^2} + \cancel{\phi^6\sigma_\varepsilon^2} + \dots \\
 -\phi^2 E(u_t^2) = \cancel{-\phi^2\sigma_\varepsilon^2} - \cancel{\phi^4\sigma_\varepsilon^2} - \cancel{\phi^6\sigma_\varepsilon^2} - \dots \\
 \hline
 (1 - \phi^2)E(u_t^2) = \sigma_\varepsilon^2
 \end{array}$$

Portanto,

$$E(u_t^2) = \frac{\sigma_\varepsilon^2}{(1 - \phi^2)} = \sigma_u^2. \tag{D}$$

Observa-se também que para $h > 0$:

$$\begin{aligned} E(u_t u_{t-h}) &= E\left[\left(\varepsilon_t + \phi\varepsilon_{t-1} + \phi^2\varepsilon_{t-2} + \dots\right)\left(\varepsilon_{t-h} + \phi\varepsilon_{t-h-1} + \phi^2\varepsilon_{t-h-2} + \dots\right)\right] \\ &= \phi^h \sigma_\varepsilon^2 + \phi^{h+2} \sigma_\varepsilon^2 + \phi^{h+4} \sigma_\varepsilon^2 + \dots \\ &= \phi^h \left(\sigma_\varepsilon^2 + \phi^2 \sigma_\varepsilon^2 + \phi^4 \sigma_\varepsilon^2 + \dots\right). \end{aligned}$$

De acordo com as expressões (C) e (D), tem-se que:

$$\begin{aligned} E(u_t u_{t-h}) &= \phi^h E(u_t^2) \\ &= \phi^h \frac{\sigma_\varepsilon^2}{1-\phi^2} \\ &= \phi^h \sigma_u^2 = Cov_u. \end{aligned}$$

Sendo assim, de maneira análoga ao método dos mínimos quadrados ponderados, encontra-se $\hat{\beta}$.

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

em que

$$V = \frac{\sigma_\varepsilon^2}{1-\phi^2} \begin{bmatrix} 1 & \phi & \phi^2 & \dots & \phi^{n-1} \\ \phi & 1 & \phi & \dots & \phi^{n-2} \\ \phi^2 & \phi & 1 & \dots & \phi^{n-3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi^{n-1} & \phi^{n-2} & \phi^{n-3} & \dots & 1 \end{bmatrix}.$$

De acordo com Morettin e Toloi (1987), pode-se representar o modelo AR(2), ou seja, se os erros forem autocorrelacionados na forma de um processo autorregressivo estacionário de segunda ordem, da seguinte forma:

$$u_t = \phi_1 u_{t-1} + \phi_2 u_{t-2} + \varepsilon_t,$$

em que ϕ_1 e ϕ_2 são parâmetros de autocorrelação e ε_t é o ruído branco, tem-se que u_t é estacionário se:

$$\begin{aligned} \phi_1 + \phi_2 &< 1 \\ \phi_2 - \phi_1 &< 1 \\ -1 &< \phi_2 < 1. \end{aligned}$$

Logo, tem-se que

$$\sigma_u^2 = \frac{\sigma_\varepsilon^2}{1 - \phi_1 \rho_1 - \phi_2 \rho_2},$$

enquanto as funções de autocorrelação são dadas por:

$$\rho_k = \phi_1 \rho_{k-1} + \phi_2 \rho_{k-2} \quad k > 0,$$

com

$$\rho_0 = 1, \quad \rho_1 = \frac{\phi_1}{1 - \phi_2} \quad \text{e} \quad \rho_2 = \phi_2 + \frac{\phi_1^2}{1 - \phi_2}.$$

3.2.2 Processos numéricos iterativos

Em ajuste de modelos não-lineares, são necessários métodos numéricos iterativos, pois não é possível colocar o vetor de parâmetros em evidência para obter o estimador, ou seja, o SEN não-linear não apresenta solução explícita.

Os parâmetros dos modelos não-lineares que descrevem a mineralização do nitrogênio no solo em função do tempo (semanas), descritos na literatura, foram estimados pelo método iterativo de Marquardt.

3.2.2.1 Método de Gauss-Newton

Gallant (1987) afirma que o método de Gauss-Newton, consiste em linearizar o modelo não-linear através do desenvolvimento da série de Taylor da função $f(X_i, \theta)$ até o termo de primeira ordem, na vizinhança de θ^0 .

O autor considera o seguinte modelo não-linear:

$$Y_i = f(X_i, \theta) + \varepsilon_i.$$

O desenvolvimento da série de Taylor da função $f(X_i, \theta)$ é apresentado a seguir:

$$f(\theta) \approx f(\theta^0) + F(\theta^0)(\theta - \theta^0).$$

Logo, o SEN não-linear, $X'f(\hat{\theta}) = X'Y$, pode ser reescrito como:

$$X' [f(\theta^0) + F(\theta^0)(\theta - \theta^0)] = X'Y.$$

Sabe-se que $F(\theta^0)$ é uma matriz de derivadas parciais, a qual será denotada por X . Então, o SEN não-linear pode novamente ser reescrito como:

$$X' [f(\theta^0) + X(\theta - \theta^0)] = X'Y.$$

Segue-se que:

$$\begin{aligned} X'f(\theta^0) + X'X(\theta - \theta^0) &= X'Y \\ X'X(\theta - \theta^0) &= X'Y - X'f(\theta^0) \\ X'X(\theta - \theta^0) &= X'[Y - f(\theta^0)] \\ X'X(\theta - \theta^0) &= X'\varepsilon \\ (X'X)^{-1} X'X(\theta - \theta^0) &= (X'X)^{-1} X'\varepsilon \\ I(\theta - \theta^0) &= (X'X)^{-1} X'\varepsilon \\ \theta - \theta^0 &= (X'X)^{-1} X'\varepsilon. \end{aligned}$$

Logo, o algoritmo de Gauss-Newton será:

$$\theta^j = \theta^{j-1} + (X'X)^{-1} X'\varepsilon.$$

3.2.2.2 Método do Gradiente ou “Steepest Descent”

Segundo Draper & Smith (1998), o método do Gradiente ou “Steepest Descent” consiste em selecionar uma região do espaço paramétrico em que “n”

somas, $S(\theta)$, são produzidas a partir de “n” combinações de diferentes valores dos parâmetros $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p$.

Utilizando os valores de $S(\theta)$ como observações de uma variável dependente e as combinações dos parâmetros $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_p$ como observações de variáveis preditoras, ajusta-se o seguinte modelo:

$$S(\theta) = \beta_0 + \sum_{i=1}^p \beta_i (\theta_i - \bar{\theta}_i) / s_i + \varepsilon,$$

em que $\bar{\theta}_i$ é o valor médio de θ_i das combinações distintas dos parâmetros, e s_i é um fator de escala.

Assim, obtendo-se estimativas b_0, b_1, \dots, b_p , toma-se:

$$\theta_i = \bar{\theta}_i - \lambda b_i s_i,$$

em que, $\lambda > 0$ é um valor escolhido de forma a minimizar $S(\theta)$.

3.2.2.3 Método de Marquardt

O método de Marquardt é baseado na interpolação dos parâmetros de correção dos dois métodos descritos anteriormente (Draper & Smith, 1998). Marquardt (1963) descreve a interpolação dos parâmetros de correção dos dois métodos citados anteriormente da seguinte forma.

Sejam δ_{GN} e δ_G os parâmetros de correção do Método de Gauss-Newton e do Método do Gradiente (“Steepest Descent”), respectivamente, em que

$$\delta_{GN} = (X'X)^{-1} X' \varepsilon \quad \text{e} \quad \delta_G = -X' \varepsilon ,$$

em que $\varepsilon = Y - f(\theta^0)$.

A interpolação entre δ_{GN} e δ_G resulta no parâmetro de correção do método de Marquardt, o qual será denotado por δ :

$$\delta = (X'X + \lambda I)^{-1} X' \varepsilon ,$$

em que λ é conhecida como constante de Marquardt. O autor demonstra que:

$$\begin{aligned} \lambda \rightarrow 0 &\Rightarrow \delta \rightarrow \delta_{GN} \\ \lambda \rightarrow \infty &\Rightarrow \delta \rightarrow \delta_G. \end{aligned}$$

Portanto, o algoritmo de Marquardt é dado por:

$$\theta^j = \theta^{j-1} + (X'X + \lambda I)^{-1} X' \varepsilon .$$

3.2.3 Derivadas Parciais e matriz X dos modelos não-lineares de mineralização de N.

Os modelos em estudo serão utilizados para determinar o índice de mineralização do N em solos. Em todos os modelos, N_m representa o nitrogênio mineralizado até o tempo t e t representa o tempo de incubação (semanas).

As derivadas parciais dos modelos em relação aos diversos parâmetros, necessárias para definir a matriz X , foram obtidas algebricamente.

3.2.3.1 Modelo de Stanford & Smith

O modelo exponencial simples de Stanford & Smith (1972) considera a existência de apenas uma forma de N potencialmente mineralizável, decomposto a uma taxa proporcional à sua concentração, sendo descrito pela seguinte equação:

$$N_m = N_0 [1 - \exp(-kt)]$$

em que

N_0 : Nitrogênio potencialmente mineralizável;

k : taxa ou constante de mineralização.

Os parâmetros do modelo de Stanford & Smith a serem estimados são N_0 e k , e t é variável independente.

As derivadas parciais deste modelo são dadas por:

$$\frac{\partial N_m}{\partial N_0} = 1 - \exp(-kt);$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial k} = N_0 t \exp(-kt).$$

Portanto, a matriz de derivadas parciais $F = F(\theta) = {}_n X_2$, sendo n o número de tempos (semanas) e $p = 2$, o número de parâmetros do modelo, é dada por:

$$X = \begin{bmatrix} 1 - \exp(-kt_1) & N_0 t_1 \exp(-kt_1) \\ 1 - \exp(-kt_2) & N_0 t_2 \exp(-kt_2) \\ \vdots & \vdots \\ 1 - \exp(-kt_n) & N_0 t_n \exp(-kt_n) \end{bmatrix}.$$

3.2.3.2 Modelo de Marion

O modelo exponencial simples de Marion et.al. (1981) é similar ao modelo descrito por Stanford & Smith (1972), diferindo apenas pela introdução de um expoente (b) no tempo, sendo descrito pela equação:

$$N_m = N_0 [1 - \exp(-kt^b)],$$

em que

N_0 : Nitrogênio potencialmente mineralizável;

k : taxa ou constante de mineralização;

b : constante.

Os parâmetros do modelo de Marion a serem estimados são N_0 , k e b , e t é variável independente.

As derivadas parciais deste modelo são dadas por:

$$\frac{\partial N_m}{\partial N_0} = 1 - \exp(-kt^b);$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial k} = N_0 t^b \exp(-kt^b);$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial b} = N_0 k t^b \ln(t) \exp(-k t^b).$$

Portanto, a matriz de derivadas parciais $F = F(\theta) = {}_n X_3$, sendo n o número de tempos (semanas) e $p = 3$, o número de parâmetros do modelo, é dada por:

$$X = \begin{bmatrix} 1 - \exp(-k t_1^b) & N_0 t_1^b \exp(-k t_1^b) & N_0 k t_1^b \ln(t_1) \exp(-k t_1^b) \\ 1 - \exp(-k t_2^b) & N_0 t_2^b \exp(-k t_2^b) & N_0 k t_2^b \ln(t_2) \exp(-k t_2^b) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 - \exp(-k t_n^b) & N_0 t_n^b \exp(-k t_n^b) & N_0 k t_n^b \ln(t_n) \exp(-k t_n^b) \end{bmatrix}.$$

3.2.3.3 Modelo de Jones

O modelo exponencial simples de Jones (1984), considera a presença de um fluxo de mineralização inicial (N_1) e uma fração ativa (N_2) em função do tempo t e da taxa k_2 . Ele é descrito pela equação:

$$N_m = N_1 + N_2 - [N_2 \exp(-k_2 t)],$$

em que

N_1 : N facilmente mineralizável;

N_2 : N dificilmente mineralizável;

k_2 : taxa ou constante de mineralização.

Os parâmetros do modelo de Jones a serem estimados são N_1 , N_2 e k_2 , e t é variável independente.

As derivadas parciais deste modelo são dadas por:

$$\frac{\partial N_m}{\partial N_1} = 1;$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial N_2} = 1 - \exp(-k_2 t);$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial k_2} = N_2 t \exp(-k_2 t).$$

Portanto, a matriz de derivadas parciais $F = F(\theta) = {}_n X_3$, sendo n o número de tempos (semanas) e $p = 3$, o número de parâmetros do modelo, é dada por:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & 1 - \exp(-k_2 t_1) & N_2 t_1 \exp(-k_2 t_1) \\ 1 & 1 - \exp(-k_2 t_2) & N_2 t_2 \exp(-k_2 t_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & 1 - \exp(-k_2 t_n) & N_2 t_n \exp(-k_2 t_n) \end{bmatrix}.$$

3.2.3.4 Modelo de Cabrera

O modelo exponencial simples de Cabrera (1993) considera a presença de duas taxas ocorrendo no processo de mineralização do nitrogênio, sendo k_0 a taxa do “pool” mais estável. Ele é descrito pela seguinte equação:

$$N_m = N_1 [1 - \exp(-k_1 t)] + k_0 t$$

em que

N_1 : N facilmente mineralizável;

k_1 e k_0 : taxas ou constantes de mineralização.

Os parâmetros do modelo de Cabrera a serem estimados são N_1 , k_1 e k_0 , e t é variável independente.

As derivadas parciais deste modelo são dadas por:

$$\frac{\partial N_m}{\partial N_1} = 1 - \exp(-k_1 t);$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial k_1} = N_1 t \exp(-k_1 t);$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial k_0} = t.$$

Portanto, a matriz de derivadas parciais $F = F(\theta) = {}_n X_3$, sendo n o número de tempos (semanas) e $p = 3$, o número de parâmetros do modelo, é dada por:

$$X = \begin{bmatrix} 1 - \exp(-k_1 t_1) & N_1 t_1 \exp(-k_1 t_1) & t_1 \\ 1 - \exp(-k_1 t_2) & N_1 t_2 \exp(-k_1 t_2) & t_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 - \exp(-k_1 t_n) & N_1 t_n \exp(-k_1 t_n) & t_n \end{bmatrix}.$$

3.2.3.5 Modelo de Molina

O modelo de Molina et.al. (1980) é um modelo exponencial duplo que considera a existência de dois “pools”, isto é, existem duas taxas ocorrendo no processo. A segunda taxa, k , mais estável (material orgânico resistente), está relacionada com o N dificilmente mineralizável, e a outra, menos estável, se relaciona com o N suscetível à mineralização. O modelo é descrito pela seguinte equação:

$$N_m = N_0 S [1 - \exp(-ht)] + N_0 (1 - S) [1 - \exp(-kt)],$$

em que,

N_0 : Nitrogênio potencialmente mineralizável;

S : fração menos estável do nitrogênio orgânico;

$(1 - S)$: fração resistente do nitrogênio orgânico;

h e k : taxas ou constantes de mineralização.

Os parâmetros do modelo de Molina a serem estimados são N_0 , S , h e k , e t é variável independente.

As derivadas parciais deste modelo são dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_m}{\partial N_0} &= S [1 - \exp(-ht)] + (1 - S) [1 - \exp(-kt)] \\ &= 1 - S \exp(-ht) - (1 - S) \exp(-kt); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_m}{\partial S} &= N_0 [1 - \exp(-ht)] - N_0 [1 - \exp(-kt)] \\ &= N_0 [\exp(-kt) - \exp(-ht)]; \end{aligned}$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial h} = t N_0 S \exp(-ht) ;$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial k} = t N_0 (1 - S) \exp(-kt) .$$

Portanto, a matriz de derivadas parciais $F = F(\theta) = {}_n X_4$, sendo n o número de tempos (semanas) e $p = 4$, o número de parâmetros do modelo, é dada por:

$$X = \begin{bmatrix} 1 - S \exp(-ht_1) - (1 - S) \exp(-kt_1) & N_0 [\exp(-kt_1) - \exp(-ht_1)] & t_1 N_0 S \exp(-ht_1) & t_1 N_0 (1 - S) \exp(-kt_1) \\ 1 - S \exp(-ht_2) - (1 - S) \exp(-kt_2) & N_0 [\exp(-kt_2) - \exp(-ht_2)] & t_2 N_0 S \exp(-ht_2) & t_2 N_0 (1 - S) \exp(-kt_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 - S \exp(-ht_n) - (1 - S) \exp(-kt_n) & N_0 [\exp(-kt_n) - \exp(-ht_n)] & t_n N_0 S \exp(-ht_n) & t_n N_0 (1 - S) \exp(-kt_n) \end{bmatrix}$$

3.2.3.6 Modelo de Inobushi

O modelo exponencial duplo de Inobushi et.al. (1985) apresenta duas componentes: onde a primeira descreve a parte da matéria orgânica que é facilmente decomposta, ou seja, a parte do N total encontrado no solo que é facilmente mineralizável, enquanto a segunda está relacionada com os compostos orgânicos de alta estabilidade, isto é, o nitrogênio restante que é dificilmente mineralizável. O modelo é descrito pela seguinte equação:

$$N_m = N_{0q} [1 - \exp(-k_q t)] + N_{0s} [1 - \exp(-k_s t)],$$

em que,

N_{0q} : N facilmente mineralizável;

N_{0s} : N dificilmente mineralizável;

k_q e k_s : taxas ou constantes de mineralização.

Os parâmetros do modelo de Inobushi a serem estimados são N_{0q} , N_{0s} , k_q e k_s , e t é variável independente.

As derivadas parciais deste modelo são dadas por:

$$\frac{\partial N_m}{\partial N_{0q}} = 1 - \exp(-k_q t);$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial k_q} = t N_{0q} \exp(-k_q t);$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial N_{0s}} = 1 - \exp(-k_s t);$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial k_s} = t N_{0s} \exp(-k_s t).$$

Portanto, a matriz de derivadas parciais $F = F(\theta) = {}_n X_4$, sendo n o número de tempos (semanas) e $p = 4$, o número de parâmetros do modelo, é dada por:

$$X = \begin{bmatrix} 1 - \exp(-k_q t_1) & t_1 N_{0q} \exp(-k_q t_1) & 1 - \exp(-k_s t_1) & t_1 N_{0s} \exp(-k_s t_1) \\ 1 - \exp(-k_q t_2) & t_2 N_{0q} \exp(-k_q t_2) & 1 - \exp(-k_s t_2) & t_2 N_{0s} \exp(-k_s t_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 - \exp(-k_q t_n) & t_n N_{0q} \exp(-k_q t_n) & 1 - \exp(-k_s t_n) & t_n N_{0s} \exp(-k_s t_n) \end{bmatrix}.$$

3.2.3.7 Modelo de Juma

O modelo hiperbólico de Juma et.al. (1984) fornece uma estimativa de meia vida (\sqrt{t}) , da mineralização do nitrogênio (Camargo et.al., 2002). Ele é descrito pela seguinte equação:

$$N_m = (N_0 t / a + t),$$

em que

$$a = \sqrt{t} \text{ (meia vida);}$$

N_0 : Nitrogênio potencialmente mineralizável.

Os parâmetros do modelo de Juma a serem estimados são N_0 e a , e t é variável independente.

As derivadas parciais deste modelo são dadas por:

$$\frac{\partial N_m}{\partial N_0} = \frac{t}{\sqrt{t} + t};$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial a} = -\frac{N_0 t}{(\sqrt{t} + t)^2}.$$

Portanto, a matriz de derivadas parciais $F = F(\theta) = {}_n X_2$, sendo n o número de tempos (semanas) e $p = 2$, o número de parâmetros do modelo, é dada por:

$$X = \begin{bmatrix} \frac{t_1}{\sqrt{t_1} + t_1} & -\frac{N_0 t_1}{(\sqrt{t_1} + t_1)^2} \\ \frac{t_2}{\sqrt{t_2} + t_2} & -\frac{N_0 t_2}{(\sqrt{t_2} + t_2)^2} \\ \vdots & \vdots \\ \frac{t_n}{\sqrt{t_n} + t_n} & -\frac{N_0 t_n}{(\sqrt{t_n} + t_n)^2} \end{bmatrix}.$$

3.2.3.8 Modelo de Broadbent

O modelo parabólico de Broadbent (1986) foi utilizado por Stanford & Smith (1972) para dar uma pré-estimativa do nitrogênio potencialmente mineralizável (N_0) para um modelo não-linear (Camargo et.al., 2002). Ele é descrito pela seguinte equação:

$$N_m = At^b$$

em que A e b são constantes.

Os parâmetros do modelo de Broadbent a serem estimados são A e b , e t é variável independente.

As derivadas parciais deste modelo são dadas por:

$$\frac{\partial N_m}{\partial A} = t^b;$$

$$\frac{\partial N_m}{\partial b} = At^b \ln(t).$$

Portanto, a matriz de derivadas parciais $F = F(\theta) = {}_n X_2$, sendo n o número de tempos (semanas) e $p = 2$, o número de parâmetros do modelo, é dada por:

$$X = \begin{bmatrix} t_1^b & At_1^b \ln(t_1) \\ t_2^b & At_2^b \ln(t_2) \\ \vdots & \vdots \\ t_n^b & At_n^b \ln(t_n) \end{bmatrix}.$$

3.2.4 Ajuste dos modelos não-lineares

Foram obtidas estimativas dos parâmetros para os oito modelos não-lineares: não-ponderado, sem e com estrutura de erros autorregressivos de 1ª ordem AR(1) e de 2ª ordem AR(2), apenas para os modelos que apresentaram autocorrelação nos resíduos. A estimação dos parâmetros foi feita pelo método de Mínimos Quadrados Ordinários, considerando algoritmo iterativo de MARQUARDT (SAS User's Guide), implementado por meio do PROC MODEL do software estatístico Statistical Analysis System (SAS®).

3.2.5 Comparação dos modelos não-lineares

Os modelos não-lineares foram avaliados quanto ao valor do quadrado médio do resíduo, (QME), ao coeficiente de determinação ajustado, ($R^2_{ajustado}$), e ao erro de predição médio, (EPM). Comparou-se também as amplitudes dos intervalos de confiança dos parâmetros dos modelos, obtidas por meio da Técnica de Jackknife com as amplitudes obtidas via matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros.

Draper & Smith (1998), apresentam o coeficiente de determinação ajustado, ($R^2_{ajustado}$), para o número de parâmetros da regressão da seguinte forma:

$$R^2_{ajustado} = 1 - \frac{QMErro}{QMTotal}.$$

A estimativa do *EPM* é obtida calculando-se a média de todos os erros de predição (*EP*), a partir de cada observação, como um desvio entre o valor observado (y) e o valor estimado (\hat{y}), dividido pelo valor observado e multiplicado por 100:

$$EP = 100 \cdot \left(\frac{y - \hat{y}}{y} \right).$$

Este valor leva um sinal, designando se a função subestimou (+) ou superestimou (-) o valor observado.

A amplitude de um intervalo de confiança é dada pela diferença entre o limite superior e o limite inferior do mesmo. A comparação entre os intervalos de confiança dos parâmetros dos modelos não-lineares, via método de Jackknife e matriz de variâncias e covariâncias, pode ser feita considerando a sua amplitude. O que possuir um intervalo de confiança menor apresentará uma maior precisão na estimação dos parâmetros do modelo. Para isto, torna-se necessário obter o erro padrão dos parâmetros do modelo não-linear.

Draper & Smith (1998) apresentam a estimativa da matriz assintótica de variâncias e covariâncias da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\hat{V}(\hat{\theta}) &= (X'X)^{-1} \cdot \hat{\sigma}^2 \\
&= (X'X)^{-1} \cdot QME \\
&= \begin{bmatrix} \hat{V}(\hat{\theta}_1) & \hat{Cov}(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2) & \cdots & \hat{Cov}(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_j) \\ \hat{Cov}(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_2) & \hat{V}(\hat{\theta}_2) & \cdots & \hat{Cov}(\hat{\theta}_2, \hat{\theta}_j) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \hat{Cov}(\hat{\theta}_1, \hat{\theta}_j) & \hat{Cov}(\hat{\theta}_2, \hat{\theta}_j) & \cdots & \hat{V}(\hat{\theta}_j) \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

com, $j = 1, 2, \dots, p$ e p é igual ao número de parâmetros.

Logo, o erro padrão da estimativa do parâmetro θ_j é dado por:

$$s(\hat{\theta}_j) = \sqrt{V(\hat{\theta}_j)}.$$

Desta forma, define-se o intervalo de confiança para θ_j como:

$$IC(\theta_j): \hat{\theta}_j \mp t_{(g.l.erro, \alpha/2)} \cdot \sqrt{\hat{V}(\hat{\theta}_j)}.$$

3.2.6 Técnica Jackknife para estimação da variância do estimador

Para apresentar o método Jackknife, conforme Manly (1998), suponha uma amostra de tamanho n com os valores Y_1, Y_2, \dots, Y_n . A média amostral é:

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n}.$$

Agora suponha que a média seja calculada eliminando-se a j -ésima observação amostral. Daí, tem-se:

$$\bar{Y}_{-j} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i - Y_j}{n-1}.$$

Segue-se que

$$Y_j = n\bar{Y} - (n-1)\bar{Y}_{-j} \quad \text{ou} \quad \bar{Y}_{-j} = \frac{n\bar{Y} - Y_j}{n-1}.$$

Dentro deste contexto, suponha que o parâmetro N_0 seja estimado por uma função dos n valores observados. Esse estimador será representado por:

$$\hat{N}_0(Y_1, Y_2, \dots, Y_n) \quad \text{ou} \quad \hat{N}_0.$$

Eliminando-se a j -ésima observação, tem-se o estimador \hat{N}_{0-j} . Desta forma, por analogia ao caso da média, obtêm-se os “pseudo-valores”:

$$\hat{N}_{0j}^* = n\hat{N}_0 - (n-1)\hat{N}_{0-j} \quad \text{com} \quad j = 1, 2, \dots, n.$$

A média desses “pseudo-valores” é dada por:

$$\hat{N}_0^* = \frac{\sum_{i=1}^n \hat{N}_{0j}^*}{n}$$

e é o estimador de Jackknife de N_0 . Considerando esses pseudo-valores como estimativas independentes, define-se a variância do estimador de Jackknife como:

$$\hat{V}(\hat{N}_0^*) = \frac{S^2}{n},$$

em que $S^2 = \hat{V}(\hat{N}_{0j}^*)$ é a variância amostral dos pseudo-valores.

Desta forma, define-se o intervalo de confiança para N_0 como:

$$IC_{1-\alpha, N_0} : \hat{N}_0^* \mp t_{\alpha/2, n-1} \frac{S}{\sqrt{n}}.$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Considerações iniciais

Foram ajustados oito modelos não-lineares para os resultados experimentais com e sem calagem, primeiramente considerando os modelos sem estrutura de erros autorregressivos. Posteriormente foram ajustados modelos AR(1) e AR(2), apenas para os modelos que apresentaram autocorrelação de primeira e segunda ordem, conforme descrito por Mazzini (2001). O critério utilizado para verificar se o modelo possui erros autocorrelacionados, foi analisar a significância do respectivo parâmetro de autocorrelação, através do PROC MODEL do software estatístico Statistical Analysis System (SAS[®]), conforme os programas apresentados nos Anexos 2A e 3A.

Para avaliar os ajustes dos modelos considerou-se os seguintes avaliadores: quadrado médio do resíduo, coeficiente de determinação ajustado e o erro de predição médio. Comparou-se também as amplitudes dos intervalos de confiança dos parâmetros dos modelos via Jackknife com as amplitudes obtidas por meio da matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros.

4.2 Avaliadores

4.2.1 Quadrado Médio do Resíduo (*QME*)

Conforme a Tabela 1, quando se considerou a análise sem estrutura de erros autorregressivos, os modelos de Cabrera e Stanford & Smith apresentaram menores valores para o quadrado médio do resíduo, seguidos pelos modelos de Marion e Jones para os dados do solo sem calagem. Os modelos de Cabrera e Stanford & Smith apresentaram também menor quadrado médio do resíduo,

seguidos pelos modelos de Molina e Inobushi, os quais apresentaram o mesmo valor para o quadrado médio do resíduo, para os resultados com calagem. Os modelos de Broadbent e Juma, nas duas situações (com e sem calagem), apresentaram maior quadrado médio do resíduo. Os modelos de Molina e Inobushi para o resultado sem calagem não convergiram, por isso os quadrados médio do resíduo não foram apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 - *QME's* dos modelos não-lineares sem estrutura de erros autorregressivos, nas duas situações de cultivo.

Modelo	<i>QME</i>	
	Sem calagem	Com calagem
Stanford & Smith	38,4870	38,4463
Marion	40,0188	43,0722
Jones	43,2826	41,4207
Cabrera	27,4255	34,6192
Molina	---	39,5588
Inobushi	---	39,5588
Juma	74,4128	70,6864
Broadbent	238,2822	234,3990

Na Tabela 2 observa-se que, ao considerar as estruturas de erros autorregressivos para os modelos de Juma com AR(2) e Broadbent com AR(1), para os resultados com e sem calagem, houve um decréscimo no quadrado médio do resíduo devido à inclusão dos parâmetros de autocorrelação. Resultados semelhantes foram observados por Mazzini (2001) em análise de curvas de crescimento com bovinos Hereford.

TABELA 2 - *QME's*, apenas para os modelos não-lineares que apresentaram autocorrelação nos resíduos, AR(1) e AR(2), nas duas situações de cultivo.

Modelo	<i>QME</i>	
	Sem calagem	Com calagem
Juma com AR(2)	17,7257	---
Broadbent com AR(1)	127,1626	142,1561

4.2.2 Coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{ajustado}$)

Observa-se, na Tabela 3, que os valores dos coeficientes de determinação ajustado para os modelos não-lineares sem estrutura de erros autorregressivos, nas duas situações de cultivo, com exceção dos modelos de Juma e Broadbent, foram superiores a 0,97, o que indica um bom ajuste. Os coeficientes de determinação ajustados dos modelos de Molina e Inobushi, sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado sem calagem, não foram apresentados na Tabela 3, pois esses modelos não convergiram.

TABELA 3 - Coeficientes de determinação ajustado, para os modelos não-lineares sem estrutura de erros autorregressivos, nas duas situações de cultivo.

Modelo	$R^2_{ajustado}$	
	Sem calagem	Com calagem
Stanford & Smith	0,9826	0,9814
Marion	0,9819	0,9791
Jones	0,9804	0,9799
Cabrera	0,9876	0,9832
Molina	---	0,9808
Inobushi	---	0,9808
Juma	0,9663	0,9657
Broadbent	0,8922	0,8863

Na Tabela 4, considera-se a estrutura de erros autorregressivos apenas para os modelos que apresentaram autocorrelação nos resíduos. A inclusão da autocorrelação nos resíduos proporcionou um aumento no coeficiente de determinação ajustado para o modelo de Juma com AR(2) para o resultado sem calagem, ou seja, o modelo ajustou-se bem ao conjunto de dados, apresentando um coeficiente de determinação ajustado superior a 0,99. O ajuste levando em conta a estrutura de erros autorregressivos para o modelo de Broadbent com AR(1) nas duas situações proporcionou um aumento no coeficiente de

determinação ajustado, mas não o suficiente para proporcionar um bom ajuste, pois este apresentou um coeficiente de determinação ajustado inferior a 0,95.

TABELA 4 - Coeficiente de determinação ajustado, apenas para os modelos não-lineares que apresentaram autocorrelação nos resíduos, AR(1) e AR(2), nas duas situações de cultivo.

Modelo	$R^2_{ajustado}$	
	Sem calagem	Com calagem
Juma com AR(2)	0,9920	---
Broadbent com AR(1)	0,9425	0,9311

4.2.3 Erro de Predição Médio (EPM)

Os valores apresentados nas Tabelas 5 e 6 referem-se ao erro de predição médio para o ajuste dos modelos não-lineares sem e com estrutura de erros autorregressivos, respectivamente.

De acordo com o erro de predição médio, para os modelos sem estrutura de erros autorregressivos (Tabela 5), o modelo de Jones, seguido pelo modelo de Stanford & Smith para a situação de cultivo sem calagem, apresentou melhor ajuste, enquanto os modelos de Juma e Broadbent superestimaram os valores observados. Para a situação de cultivo com calagem, o modelo de Jones apresentou melhor ajuste, os modelos de Cabrera, Molina, Inobushi, Marion e Stanford & Smith subestimaram os valores observados e os modelos de Juma e Broadbent superestimaram.

Quando se utilizou estrutura de erros autorregressivos (Tabela 6), todos os modelos subestimaram o valor observado, sendo que o modelo de Broadbent com AR(1) apresentou melhor ajuste nas duas situações de cultivo (com e sem calagem).

TABELA 5 - Erro de predição médio, *EPM*, para os modelos não-lineares sem estrutura de erros autorregressivos, nas duas situações de cultivo.

Modelo	<i>EPM</i>	
	Sem calagem	Com calagem
Stanford & Smith	0,5941	1,3830
Marion	2,2012	1,7016
Jones	0,4722	-0,1028
Cabrera	2,4072	2,5683
Molina	---	2,5496
Inobushi	---	2,5456
Juma	-1,5212	-1,1091
Broadbent	-7,7756	-6,3807

TABELA 6 - Erro de predição médio, *EPM*, apenas para os modelos não-lineares que apresentaram autocorrelação nos resíduos, AR(1) e AR(2), nas duas situações de cultivo.

Modelo	<i>EPM</i>	
	Sem calagem	Com calagem
Juma com AR(2)	0,9920	---
Broadbent com AR(1)	0,9425	0,9311

4.3 Comparação entre intervalos de confiança obtidos por meio da matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros e via Jackknife

As estimativas dos parâmetros e seus respectivos limites inferiores (L.I.), limites superiores (L.S.) e amplitudes dos intervalos de confiança dos modelos de Molina e Inobushi, sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado sem calagem, não foram apresentados na Tabela 7, pois estes modelos não convergiram.

O parâmetro N_1 do modelo de Jones sem estrutura de erros autorregressivos nas duas situações (com e sem calagem) apresentados nas Tabelas 7 e 8 podem assumir valor zero, pois o seu intervalo de confiança contém o zero, ou seja, N_1 é não significativo. De acordo com as Tabelas 7 e 8,

o mesmo acontece com o parâmetro k_0 do modelo de Cabrera sem estrutura de erros autorregressivos nas duas situações (com e sem calagem).

TABELA 7 - Estimativas dos parâmetros e respectivos limites inferiores (L.I.), limites superiores (L.S.) e amplitudes dos intervalos de confiança para os parâmetros dos modelos não-lineares sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado sem calagem, via matriz de variância e covariância dos parâmetros.

Modelo	Par.	Estimativas	L.I.	L.S.	Amplit.
Stanford & Smith	N_0	160,4896	148,9068	172,0724	23,1656
	k	0,1452	0,1190	0,1715	0,0525
Marion	N_0	157,4723	143,5835	171,3611	27,2776
	k	0,1310	0,0863	0,1757	0,0894
	b	1,0758	0,8560	1,2956	0,4396
Jones	N_1	0,3686	-16,5159	17,2531	33,7690
	N_2	160,2354	143,7293	176,7415	33,0122
	k_2	0,1446	0,1019	0,1019	0,0854
Cabrera	N_1	256,7648	85,7473	427,7824	342,0351
	k_1	0,0941	0,0396	0,1485	0,1089
	k_0	-3,1387	-8,0415	1,7641	9,8056
Juma	N_0	207,0502	176,5460	237,5544	61,0084
	a	7,3613	4,6435	10,0791	5,4356
Broadbent	A	39,5587	25,5377	53,5797	28,0420
	b	0,4471	0,3139	0,5803	0,2664

Os parâmetros, N_0, S, h e k relativo ao modelo de Molina e N_{0q}, k_q, N_{0s} e k_s de Inobushi, sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado com calagem apresentados na Tabela 8, foram não significativos, pois os intervalos de confiança dos parâmetros de cada modelo contêm o zero.

TABELA 8 - Estimativas dos parâmetros e respectivos limites inferiores (L.I.), limites superiores (L.S.) e amplitudes dos intervalos de confiança para os modelos não-lineares sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado com calagem, via matriz de variância e covariância dos parâmetros.

Modelo	Par.	Estimativas	L.I.	L.S.	Amplit.
Stanford & Smith	N_0	158,2924	147,8580	168,7267	20,8687
	k	0,1640	0,1355	0,1925	0,0570
Marion	N_0	157,6508	143,4159	171,8858	28,4699
	k	0,1603	0,1080	0,2127	0,1047
	b	1,0172	0,7965	1,2379	0,4414
Jones	N_1	4,2888	-12,8736	21,4512	34,3248
	N_2	155,1727	138,8185	171,5268	32,7083
	k_2	0,1559	0,1105	0,2013	0,0908
Cabrera	N_1	203,8895	106,0205	301,7584	195,7379
	k_1	0,1263	0,0645	0,1881	0,1236
	k_0	-1,6715	-4,9774	1,6343	6,6117
Molina	N_0	323,7480	-18514,3775	19161,8736	37676,2511
	S	0,6085	-32,7311	33,9481	66,6792
	h	0,1288	-0,1398	0,3975	0,5373
	k	-0,0099	-1,1212	1,1014	2,2226
Inobushi	N_{0q}	197,0877	-479,3271	873,5026	1352,8297
	k_q	0,1288	-0,1399	0,3974	0,5373
	N_{0s}	128,9608	-18564,5654	18822,4869	37387,0523
	k_s	-0,0098	-1,1216	1,1020	2,2236
Juma	N_0	199,4591	173,4529	225,4653	52,0124
	a	6,1702	4,0079	8,3324	4,3245
Broadbent	A	44,1758	29,5986	58,7530	29,1544
	b	0,4138	0,2883	0,5394	0,2511

O parâmetro b do modelo Broadbent com AR(1) nas duas situações, apresentado na Tabela 9, é não significativo, pois, o seu intervalo de confiança incorpora o zero. Em geral, os dados das Tabelas 7, 8 e 9 mostram que os modelos com maior número de parâmetros apresentaram intervalos de confiança mais amplos.

TABELA 9 - Estimativas dos parâmetros e respectivos limites inferiores (L.I.), limites superiores (L.S.) e amplitudes dos intervalos de confiança dos parâmetros, apenas para os modelos não-lineares que apresentaram autocorrelação nos resíduos, AR(1) e AR(2), nas duas situações, via matriz de variância e covariância dos parâmetros.

Modelo	Sem calagem				
	Par.	Estimativas	L.I.	L.S.	Amplit.
Juma com AR(2)	N_0	224,2101	187,1824	261,2377	74,0553
	a	8,6804	5,7717	11,5891	5,8174
	ϕ_1	1,1221	0,6018	1,6424	1,0406
	ϕ_2	-1,2144	-2,0861	-0,3426	1,7435
Broadbent com AR(1)	A	28,1476	2,3721	53,9232	51,5511
	b	0,4036	-0,0656	0,8729	0,9385
	ϕ_1	1,0260	0,6492	1,4028	0,7536
Com calagem					
Broadbent com AR(1)	A	33,5913	6,4245	60,7580	54,3335
	b	0,3805	-0,0357	0,7968	0,8325
	ϕ_1	0,9973	0,5407	1,4539	0,9132

Os modelos de Molina e Inobushi, nas duas situações (com e sem calagem), por meio do método de Jackknife, não convergiram, o que impossibilitou a obtenção de estimativas para os limites inferiores e superiores dos intervalos de confiança para os parâmetros dos respectivos modelos. Provavelmente, a não convergência destes modelos se deve à metodologia do Jackknife utilizada para determinar os pseudo valores.

Conforme a Tabela 10, os parâmetros k e N_1 do modelo de Marion e Jones respectivamente para o resultado sem calagem, foram não significativos, pois o zero pertence aos respectivos intervalos de confiança estimados via Jackknife. O mesmo acontece com os parâmetros do modelo de Cabrera, Broadbent e o parâmetro a de Juma, nas duas situações (com e sem calagem).

TABELA 10 - Intervalos de confiança com limites inferiores (L.I.), limites superiores (L.S.) e amplitudes dos intervalos de confiança, nas duas situações, para os modelos não-lineares sem estrutura de erros autorregressivos, via Jackknife.

Modelo de Stanford & Smith						
Par.	Sem calagem			Com calagem		
	L.I.	L.S.	Amplit.	L.I.	L.S.	Amplit.
N_0	112,7934	208,7226	95,9292	125,1073	191,7873	66,6800
k	0,0527	0,2363	0,1836	0,0660	0,2616	0,1956
Modelo de Marion						
N_0	106,4175	209,3297	102,9122	106,0875	209,9609	103,8734
k	-0,0202	0,2828	0,3030	0,0077	0,3134	0,3057
b	0,3341	1,8153	1,4812	0,3288	1,7030	1,3742
Modelo de Jones						
N_1	-45,5401	46,0107	91,5508	-46,4090	54,5594	100,9684
N_2	104,7635	216,7058	111,9423	105,3817	205,9211	100,5394
k_2	0,0004	0,2887	0,2883	-0,0079	0,3213	0,3292
Modelo de Cabrera						
N_1	-1468,263	2033,0387	3501,3024	-117,1229	531,8873	649,0102
k_1	-0,2032	0,3858	0,5890	-0,0745	0,3243	0,3988
k_0	-51,2276	43,6134	94,8410	-13,1744	9,5824	22,7568
Modelo de Juma						
N_0	47,1183	368,9195	321,8012	74,2428	326,0452	251,8024
a	-4,2964	19,1586	23,4550	-2,4633	14,8959	17,3592
Modelo de Broadbent						
A	-8,1107	86,8547	94,9654	-5,4376	93,4330	98,8706
b	-24,8268	26,4556	51,2824	-24,8611	26,4217	51,2828

De acordo com a Tabela 11, os parâmetros dos modelos de Juma com AR(2) para o resultado sem calagem e Broadbent com AR(1) nas duas situações foram não significativos, pois seus respectivos intervalos de confiança contêm o zero.

TABELA 11 - Intervalos de confiança com limites inferiores (L.I.), limites superiores (L.S.) e amplitudes dos intervalos de confiança, nas duas situações, apenas para os modelos não-lineares que apresentaram autocorrelação nos resíduos, AR(1) e AR(2), via Jackknife.

Modelo	Sem calagem			
	Par.	L.I.	L.S.	Amplit.
Juma com AR(2)	N_0	-203,8168	634,5952	838,4120
	a	-18,9907	35,2147	54,2054
	ϕ_1	-7,0784	9,2746	16,3530
	ϕ_2	-5,0787	2,4831	7,5618
Broadbent com AR(1)	A	-70,7145	135,4779	206,1924
	b	-0,8759	1,6877	2,5636
	ϕ_1	-1,9081	3,7407	5,6488
Com calagem				
Broadbent com AR(1)	A	-55,1850	130,0862	185,2712
	b	-0,7766	1,5406	2,3172
	ϕ_1	-2,2855	4,0331	6,3186

Comparando as Tabelas 7, 8 e 9 com as Tabelas 10 e 11, observa-se que as amplitudes dos intervalos dos parâmetros via Jackknife foram maiores para os modelos não-lineares com e sem estrutura de erros autorregressivos, nas duas situações (com e sem calagem). Isto se deve ao fato de que todas as variâncias dos parâmetros via Jackknife foram maiores que as variâncias obtidas através da matriz de variâncias e covariâncias, $(X'X)^{-1} \cdot QME$.

Para determinar um intervalo de confiança para qualquer parâmetro de um modelo não-linear, é necessário obter estimativa do seu erro padrão. Nas Tabelas 12 a 15 estão apresentadas as estimativas dos erros padrão dos parâmetros dos modelos não-lineares, com e sem estruturas de erros autorregressivos nas duas situações (com e sem calagem), estimados pela matriz de variâncias e covariâncias e via Jackknife.

TABELA 12 - Estimativas dos erros padrão dos parâmetros dos modelos não-lineares sem estrutura de erros autorregressivos, nas duas situações (com e sem calagem), via matriz de variância e covariância dos parâmetros.

Modelo	Par.	Erro Padrão	
		Sem calagem	Com calagem
Stanford & Smith	N_0	5,1206	4,6129
	k	0,0116	0,0126
Marion	N_0	6,0229	6,1730
	k	0,0194	0,0227
	b	0,0953	0,0957
Jones	N_1	7,3220	7,4425
	N_2	7,1579	7,0920
	k_2	0,0185	0,0197
Cabrera	N_1	74,1620	42,4410
	k_1	0,0236	0,0268
	k_0	2,1261	1,4336
Molina	N_0	---	7965,3808
	S	---	14,0971
	h	---	0,1136
	k	---	0,4699
Inobushi	N_{0q}	---	286,0105
	k_q	---	0,1136
	N_{0s}	---	7904,2394
	k_s	---	0,4701
Juma	N_0	13,4855	11,4970
	a	1,2015	0,9559
Broadbent	A	6,1985	6,4444
	b	0,0589	0,0555

TABELA 13 - Estimativas dos erros padrão dos parâmetros, apenas para os modelos não-lineares que apresentaram autocorrelação nos resíduos, AR(1) e AR(2), nas duas situações (com e sem calagem), via matriz de variância e covariância dos parâmetros.

Modelo	Par.	Erro Padrão	
		Sem calagem	Com calagem
Juma com AR(2)	N_0	15,6565	---
	a	1,2299	---
	ϕ_1	0,2200	---
	ϕ_2	0,3686	---
Broadbent com AR(1)	A	11,1776	11,7809
	b	0,2035	0,1805
	ϕ_1	0,1634	0,1980

TABELA 14 - Estimativas dos erros padrão dos parâmetros dos modelos não-lineares sem estrutura de erros autorregressivos, nas duas situações (com e sem calagem), via Jackknife.

Modelo	Par.	Erro Padrão	
		Sem calagem	Com calagem
Stanford & Smith	N_0	21,5281	14,9641
	k	0,0412	0,0439
Marion	N_0	23,0952	23,3109
	k	0,0680	0,0686
	b	0,3324	0,3084
Jones	N_1	20,5455	22,6590
	N_2	25,1217	22,5627
	k_2	0,0647	0,0739
Cabrera	N_1	785,7501	145,6486
	k_1	0,1322	0,0895
	k_0	21,2839	5,1070
Juma	N_0	72,2175	56,5086
	a	5,2637	3,8957
Broadbent	A	21,3118	22,1882
	b	11,5086	11,5087

Os modelos de Molina e Inobushi, nas duas situações (com e sem calagem), não convergiram, por isso não foram apresentadas as estimativas dos erros padrão para os parâmetros dos respectivos modelos na Tabela 14.

TABELA 15 - Estimativas dos erros padrão dos parâmetros, apenas para os modelos não-lineares que apresentaram autocorrelação nos resíduos, nas duas situações (com e sem calagem), via Jackknife.

Modelo	Par.	Erro Padrão	
		Sem calagem	Com calagem
Juma com AR(2)	N_0	188,1535	---
	a	12,1646	---
	ϕ_1	3,6699	---
	ϕ_2	1,6970	---
Broadbent com AR(1)	A	46,2730	41,5779
	b	0,5753	0,5200
	ϕ_1	1,2677	1,4180

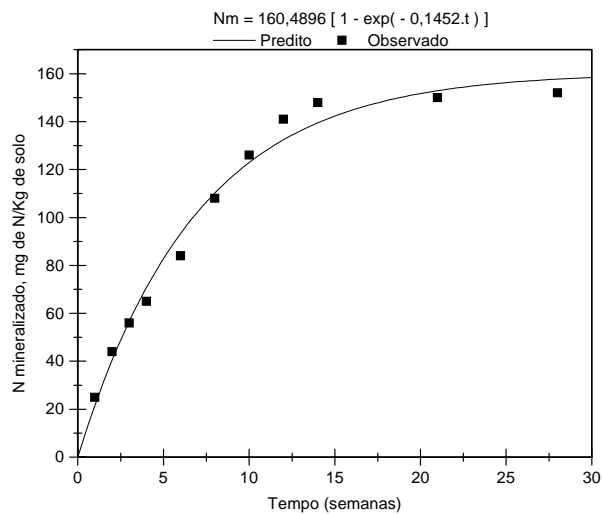


FIGURA-2: Ajuste do modelo de Stanford & Smith sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado sem calagem.

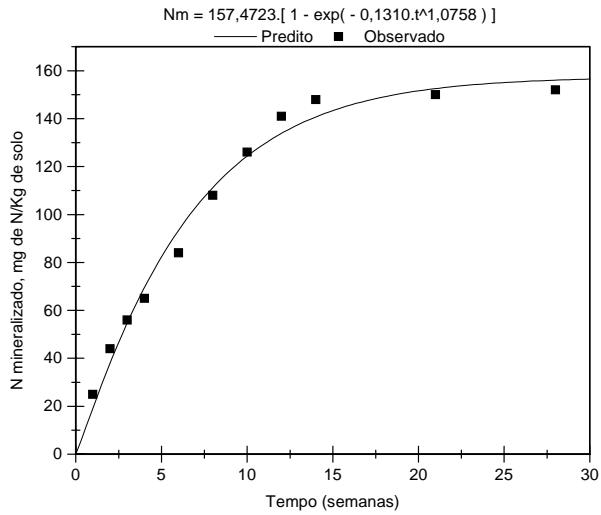


FIGURA-3: Ajuste do modelo de Marion sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado sem calagem.

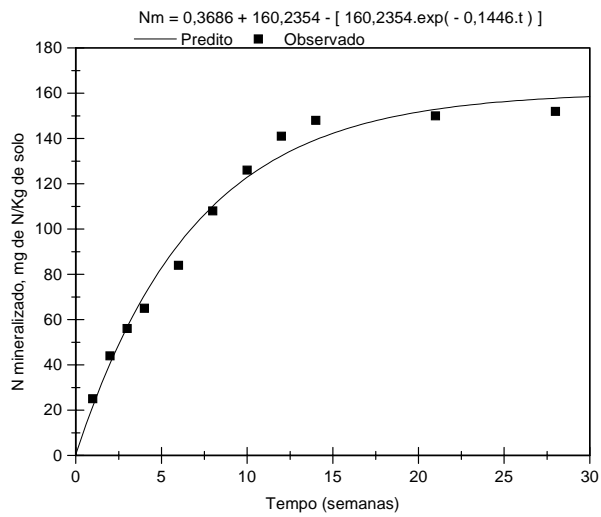


FIGURA-4: Ajuste do modelo de Jones sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado sem calagem.

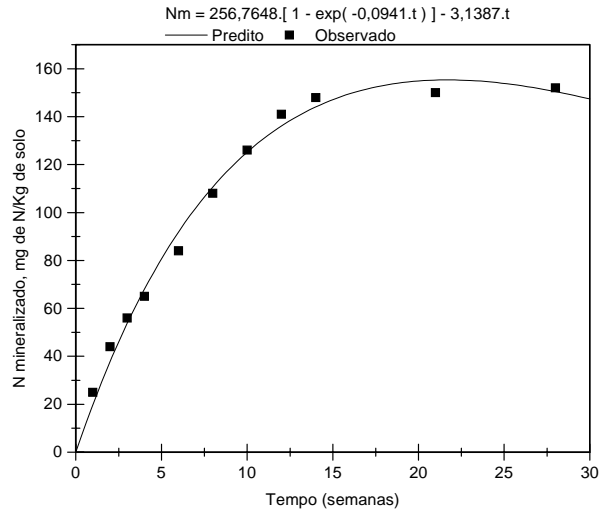


FIGURA-5: Ajuste do modelo de Cabrera sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado sem calagem.

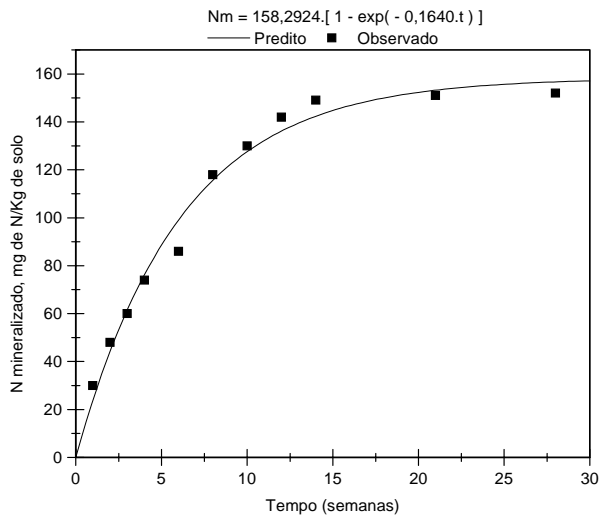


FIGURA-6: Ajuste do modelo de Stanford & Smith sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado com calagem.

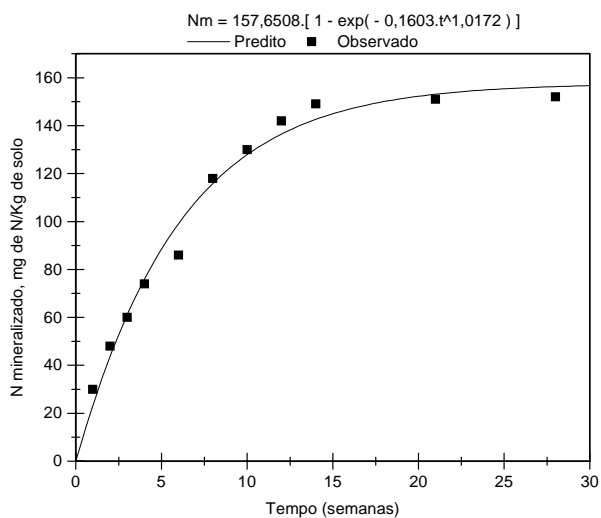


FIGURA-7: Ajuste do modelo de Marion sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado com calagem.

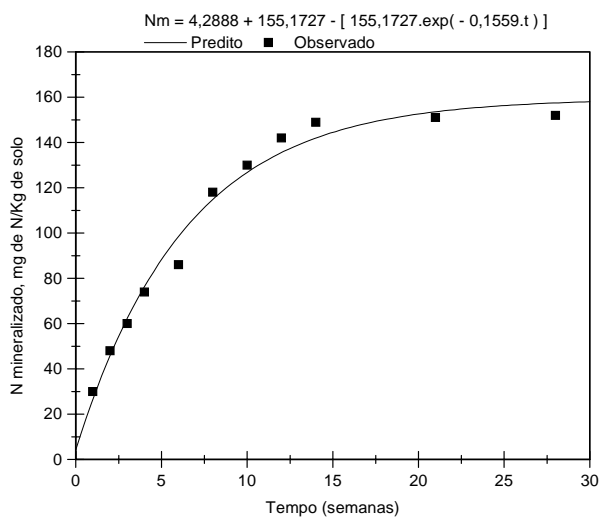


FIGURA-8: Ajuste do modelo de Jones sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado com calagem.

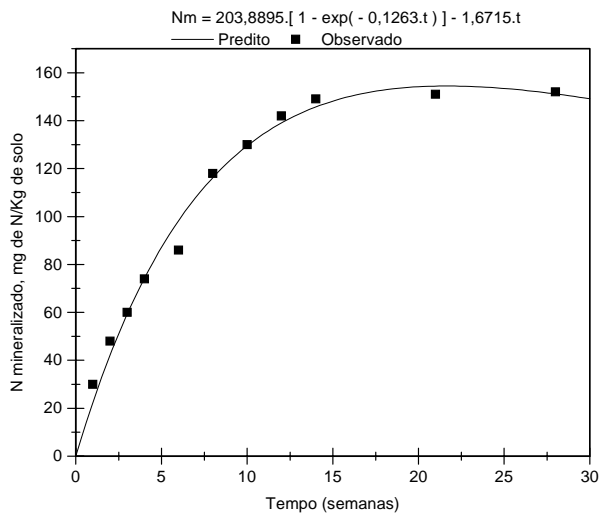


FIGURA-9: Ajuste do modelo de Cabrera sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado com calagem.

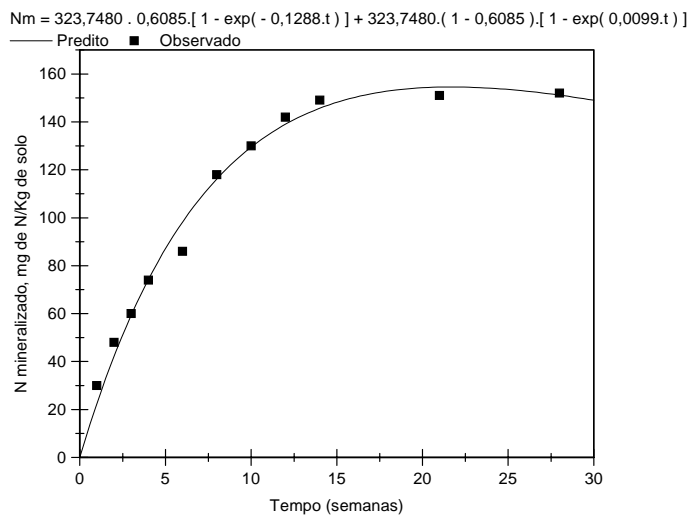


FIGURA-10: Ajuste do modelo de Molina sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado com calagem.

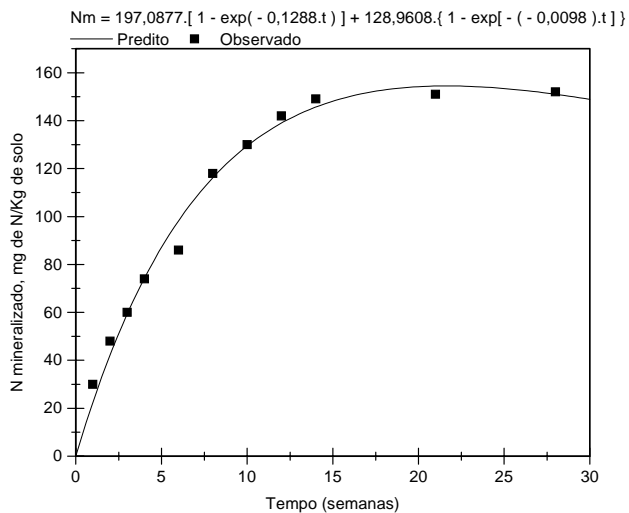


FIGURA-11: Ajuste do modelo de Inobushi sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado com calagem.

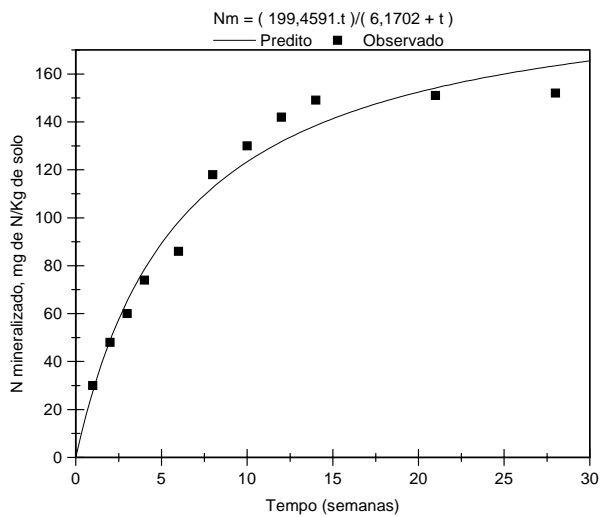


FIGURA-12: Ajuste do modelo de Juma sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado com calagem.

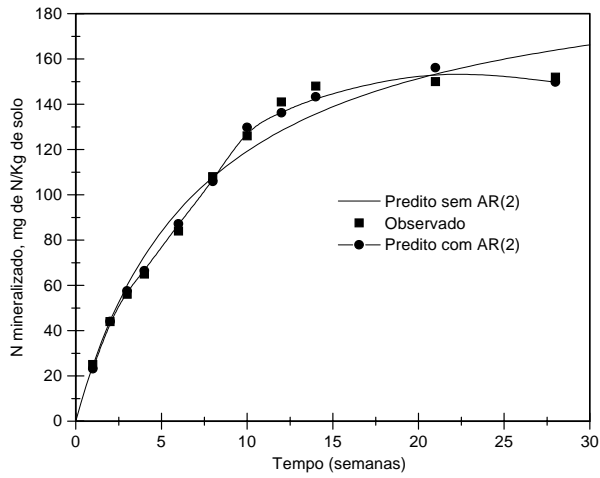


FIGURA-13: Ajuste do modelo de Juma, com AR(2) e sem AR(2), para o resultado sem calagem.

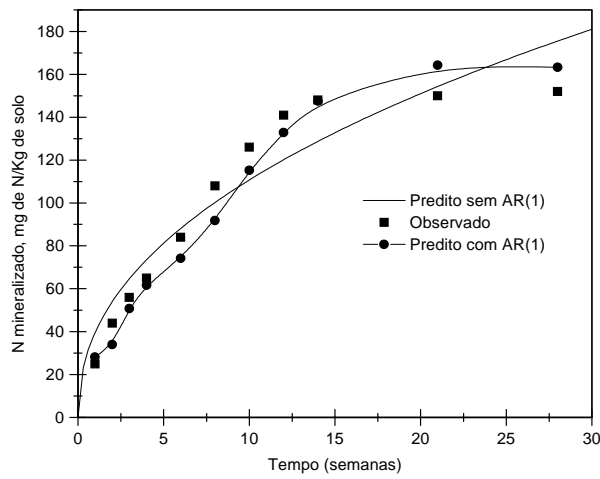


FIGURA-14: Ajuste do modelo de Broadbent, com AR(1) e sem AR(1), para o resultado sem calagem.

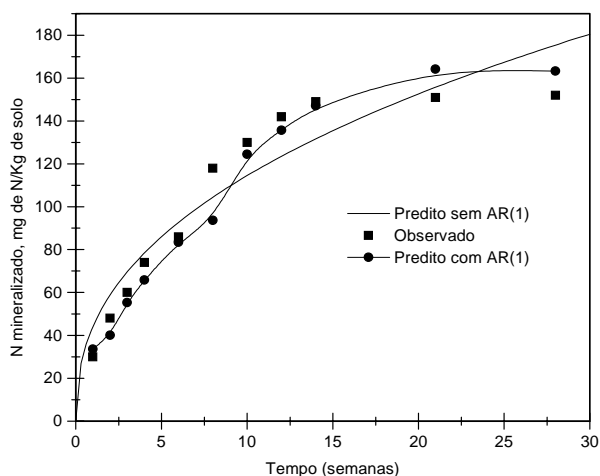


FIGURA-15: Ajuste do modelo de Broadbent, com AR(1) e sem AR(1), para o resultado com calagem.

Nas Figuras de 2 a 9 são apresentados, respectivamente, os ajustes dos modelos não-lineares de Stanford & Smith, Marion, Jones e Cabrera, nas duas situações (com e sem calagem), para os quais não existem autocorrelação nos resíduos. Estes modelos apresentaram um coeficiente de determinação ajustado acima de 0,98, o que indica um bom ajuste.

As Figuras 10 e 11 representam os ajustes dos modelos exponenciais duplo de Molina e Inobushi sem estrutura de erros autorregressivos, para o resultado com calagem. Apesar de estes modelos possuírem um número maior de parâmetros com relação aos demais modelos, observou-se um bom ajuste para ambos os modelos, com coeficientes de determinação ajustado superiores a 0,98.

Na Figura 12, observa-se o ajuste do modelo de Juma sem estrutura de erros autorregressivos para o resultado com calagem. Embora o modelo possua apenas dois parâmetros, verificou-se que este modelo não se ajustou bem aos

conjuntos de dados, pois apresentou um coeficiente de determinação inferior a 0,97.

Como pode ser visto na Figura 13, a consideração da estrutura de erros autorregressivos de segunda ordem ao modelo de Juma para o resultado sem calagem promoveu um melhor ajuste ao conjunto de dados, com um coeficiente de determinação ajustado superior a 0,99.

De acordo com as Figuras 14 e 15, observa-se que mesmo considerando a estrutura de erros autorregressivo de primeira ordem para o modelo de Broadbent, nas duas situações (com e sem calagem), o modelo não se ajustou bem ao conjunto de dados, pois este apresentou um coeficiente de determinação ajustado inferior a 0,95.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos conclui-se que:

- (i) Os únicos modelos que apresentaram estrutura de erros autocorrelacionados foram o modelo de Juma para o resultado sem calagem e o modelo de Broadbent nas duas situações (com e sem calagem). A introdução de autocorrelação melhorou o ajuste apenas para o modelo de Juma com AR(2) na situação sem calagem.
- (ii) O modelo que proporcionou melhor qualidade de ajuste ao conjunto de dados foi o modelo de Juma com AR(2) para o resultado sem calagem, seguido pelos modelos de Cabrera, Stanford & Smith sem estrutura de erros autorregressivos, nas duas situações (com e sem calagem).
- (iii) O método de Jackknife apresentou maiores estimativas de variância para os parâmetros dos modelos não-lineares com e sem estrutura de erros autorregressivos do que as estimativas das variâncias obtidas através da matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros.
- (iv) O modelo que proporcionou pior qualidade de ajuste foi o modelo de Broadbent com e sem estrutura de erros autorregressivos, nas duas situações (com e sem calagem).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BLACK, C.A. **Soil-plant relationships**. New York: John Wiley, 792p. 1968.

BONDE, T.A.; ROSSWALL, T. Seasonal variation of potentially mineralizable nitrogen in four cropping systems. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.51, p.1508-1514, 1987.

BROADBENT, F.E. Empirical modeling of soil nitrogen mineralization. **Soil Science**, Baltimore, v.141, p.208-213, 1986.

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

CABRERA, M.L.; KISSEL, D.E. Potentially mineralizable nitrogen in disturbed and undisturbed soil samples. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.52, p.1010-1015, 1988.

CAMARGO, F.A. de O.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M.J.; RIBOLDI, J.; MEURER, E.J.; BISSANI, C.A. Empirical Models to Predict Soil Nitrogen Mineralization. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.32, n.3, p.393-399, 2002.

CHEW, W.Y.; WILLIAMS, C.N.; JOSEPH, K.T.; RAMLI, K. Studies on the availability to plants of soil nitrogen in Malaysian tropical oligotrophic peat. I – Effect of liming and pH. **Tropical Agriculture**, v.53, p.69-78, 1976.

DEANS, J.R.; MOLINA, J.A.E.; CLAPP, C.E. Models for predicting potentially mineralizable nitrogen and decomposition rate constants. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.50, p.323-326, 1986.

DOU, Z.; TOTH, J.D.; JABRO, J.D.; FOX, R.H. and FRITTON, D.D. Soil nitrogen mineralization during laboratory incubation dynamics and model fitting. **Soil Biology and Biochemistry**. Oxford, v.28, p.265-632, 1995.

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

GALLANT, AR. **Nonlinear statistical models**. New York: John Wiley e Sons, 1987. 610p.

GUPTA, U.C.; REUSZER, H.W. Effect of plant species on the aminoacid content and nitrification of soil organic matter. **Soil Science**, v.104, p.395-400, 1967.

HOFFMANN, R.; VIEIRA, S. **Análise de regressão: uma introdução à econometria**. 3.ed. São Paulo: HUCITEC, 1998. 379p.

INOBUCHI, K.; WADA, H.; TAKAI, Y. Easily decomposable organic matter in paddy soil. VI. Kinetics of nitrogen mineralization in submerged soils. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v.34, p.563-572,1985.

JONES, A. Estimation of an active fraction soil nitrogen. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.15, p.23-32, 1984.

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

MANLY, B.F.J. **Randomization, Bootstrap and Monte Carlo methods in biology**. London: Chapman & Hall, 1998. 399p.

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

MARQUARDT, D.W. An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters. **Journal of Society of Applied Mathematic**, Washington, v.11, p.431-441, 1963.

MAZZINI, A.R. de A. **Análise da curva de crescimento de machos Hereford considerando heterogeneidade de variâncias e autocorrelação dos erros**. Lavras: UFLA, 2001. 94p. (Dissertação – Mestrado em Estatística e Experimentação Agropecuária).

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

MORETTIN, P.A.; TOLOI, C.M. de C. **Previsão de séries temporais**. 2.ed. São Paulo: Atual Editora, 1987. 436p.

POTTKER, D.; TEDESCO, M. J. Efeito do tipo e tempo de incubação sobre a mineralização da matéria orgânica e nitrogênio total em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Campinas, v.3, p.20-24, 1979.

SAS Institute. **SAS Procedures guide for computers**. 6 ed. Cary, NC, v.3, 373p. 1999.

SIERRA, J. Analysis of soil nitrogen mineralization as estimated by exponential models. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.22, p.1151-1153, 1990.

SILVA, C.A.; VALE, F.R.; GUILHERME, L.R. Efeito da calagem na mineralização do nitrogênio em solos de Minas Gerais. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Campinas, v.18, p.471-476, 1994.

SMITH, J.L.; SCHNABEL, R.R.; McNEAL, B.L.; CAMPBELL, G.S. Potential errors in the first-order model for estimating nitrogen mineralization potentials. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.44, p.996-1000, 1980.

SOUZA, G. da S. **Introdução aos modelos de regressão linear e não-linear**. Brasília: Embrapa-SPI/Embrapa-SEA, 1998.489p.

STANFORD, G.; SMITH, S.J. Nitrogen mineralization potentials of soils. **Soil Science of America Journal**, Madison, v.36, p.465-472, 1972.

STARK, S.A.; CLAPP, C.E. Residual nitrogen availability from soils treated with sewage sludge in a field experiment. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.9, p.505-512, 1980.

TALPAZ, H.P.; FINE, P.; BAR-YOSEF, B. On the estimation of N-mineralization parameters from incubation experiments. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.45, p.993-996, 1981.

ANEXOS

ANEXO 1A - Elementos das matrizes $X'X$ utilizados para obter as matrizes de Variâncias e Covariâncias, $(X'X)^{-1}.\hat{\sigma}^2$, para os oito modelos não-lineares.....	74
ANEXO 2A - Rotina SAS, programa utilizado para a obtenção das estimativas dos parâmetros dos oito modelos não-lineares com estrutura de erros autorregressivos, para o resultado sem calagem.....	79
ANEXO 3A - Rotina SAS, programa utilizado para a obtenção das estimativas dos parâmetros dos oito modelos não-lineares com estrutura de erros autorregressivos, para o resultado com calagem.....	81

ANEXO 1A

No modelo de Stanford & Smith, a matriz $X'X$ é uma matriz quadrada de ordem 2 e simétrica, na qual os elementos podem ser descritos da seguinte forma:

$$a_{11} = \sum_{i=1}^n [1 - \exp(-kt_i)]^2 ;$$

$$a_{12} = a_{21} = \sum_{i=1}^n [1 - \exp(-kt_i)] [N_0 t_i \exp(-kt_i)] ;$$

$$a_{22} = \sum_{i=1}^n N_0^2 t_i^2 \exp(-2kt_i) .$$

No modelo de Marion, a matriz $X'X$ é uma matriz quadrada de ordem 3 e simétrica, na qual os elementos podem ser descritos da seguinte forma:

$$a_{11} = \sum_{i=1}^n [1 - \exp(-kt_i^b)]^2 ;$$

$$a_{12} = a_{21} = \sum_{i=1}^n [1 - \exp(-kt_i^b)] [N_0 t_i^b \exp(-kt_i^b)] ;$$

$$a_{13} = a_{31} = \sum_{i=1}^n [1 - \exp(-kt_i^b)] [N_0 k t_i^b \ln(t_i) \exp(-kt_i^b)] ;$$

$$a_{22} = \sum_{i=1}^n N_0^2 t_i^{2b} \exp(-kt_i^{2b}) ;$$

$$a_{23} = a_{32} = \sum_{i=1}^n k N_0^2 t_i^{2b} \ln(t_i) \exp(-kt_i^{2b}) ;$$

$$a_{33} = \sum_{i=1}^n N_0^2 k^2 t_i^{2b} \ln(t_i)^2 \exp(-k t_i^{2b}).$$

No modelo de Jones, a matriz $X'X$ é uma matriz quadrada de ordem 3 e simétrica, na qual os elementos podem ser descritos da seguinte forma:

$$a_{11} = n;$$

$$a_{12} = a_{21} = \sum_{i=1}^n [1 - \exp(-k_2 t_i)];$$

$$a_{13} = a_{31} = \sum_{i=1}^n N_2 t_i \exp(-k_2 t_i);$$

$$a_{22} = \sum_{i=1}^n [1 - \exp(-k_2 t_i)]^2;$$

$$a_{23} = a_{32} = \sum_{i=1}^n [1 - \exp(-k_2 t_i)] [N_2 t_i \exp(-k_2 t_i)];$$

$$a_{33} = \sum_{i=1}^n N_2^2 t_i^2 \exp(-2k_2 t_i).$$

No modelo de Cabrera, a matriz $X'X$ é uma matriz quadrada de ordem 3 e simétrica, na qual os elementos podem ser descritos da seguinte forma:

$$a_{11} = \sum_{i=1}^n [1 - \exp(-k_1 t_i)]^2;$$

$$a_{12} = a_{21} = \sum_{i=1}^n [1 - \exp(-k_1 t_i)] [N_1 t_i \exp(-k_1 t_i)];$$

$$a_{13} = a_{31} = \sum_{i=1}^n t_i [1 - \exp(-k_1 t_i)];$$

$$a_{22} = \sum_{i=1}^n N_1^2 t_i^2 \exp(-2k_1 t_i);$$

$$a_{23} = a_{32} = \sum_{i=1}^n N_1 t_i^2 \exp(-k_1 t_i);$$

$$a_{33} = \sum_{i=1}^n t_i^2.$$

No modelo de Molina, a matriz $X'X$ é uma matriz quadrada de ordem 4 e simétrica, na qual os elementos podem ser descritos da seguinte forma:

$$a_{11} = \sum_{i=1}^n [1 - S \exp(-ht_i) - (1 - S) \exp(-kt_i)]^2;$$

$$\begin{aligned} a_{12} = a_{21} &= \\ &= \sum_{i=1}^n N_0 [1 - S \exp(-ht_i) - (1 - S) \exp(-kt_i)] [\exp(-kt_i) - \exp(-ht_i)]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{13} = a_{31} &= \\ &= \sum_{i=1}^n [1 - S \exp(-ht_i) - (1 - S) \exp(-kt_i)] t_i N_0 S \exp(-ht_i); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{14} = a_{41} &= \\ &= \sum_{i=1}^n t_i N_0 (1 - S) \exp(-kt_i) [1 - S \exp(-ht_i) - (1 - S) \exp(-kt_i)]; \end{aligned}$$

$$a_{22} = \sum_{i=1}^n N_0^2 [\exp(-kt_i) - \exp(-ht_i)]^2;$$

$$a_{23} = a_{32} = \sum_{i=1}^n t_i N_0^2 S \exp(-ht_i) [\exp(-kt_i) - \exp(-ht_i)];$$

$$a_{24} = a_{42} = \sum_{i=1}^n t_i N_0^2 (1 - S) \exp(-kt_i) [\exp(-kt_i) - \exp(-ht_i)];$$

$$a_{33} = \sum_{i=1}^n t_i^2 N_0^2 S^2 \exp(-2ht_i);$$

$$a_{34} = a_{43} = \sum_{i=1}^n t_i^2 N_0^2 S(1-S) \left\{ \exp[-t_i(k+h)] \right\};$$

$$a_{44} = \sum_{i=1}^n t_i^2 N_0^2 (1-S)^2 \exp(-2kt_i).$$

No modelo de Inobushi, a matriz $X'X$ é uma matriz quadrada de ordem 4 e simétrica, na qual os elementos podem ser descritos da seguinte forma:

$$a_{11} = \sum_{i=1}^n \left[1 - \exp(-k_q t_i) \right]^2;$$

$$a_{12} = a_{21} = \sum_{i=1}^n t_i N_{0q} \exp(-k_q t_i) \left[1 - \exp(-k_q t_i) \right];$$

$$a_{13} = a_{31} = \sum_{i=1}^n \left[1 - \exp(-k_q t_i) \right] \left[1 - \exp(-k_s t_i) \right];$$

$$a_{14} = a_{41} = \sum_{i=1}^n t_i N_{0s} \exp(-k_s t_i) \left[1 - \exp(-k_q t_i) \right];$$

$$a_{22} = \sum_{i=1}^n t_i^2 N_{0q}^2 \exp(-2k_q t_i);$$

$$a_{23} = a_{32} = \sum_{i=1}^n t_i N_{0q} \exp(-k_q t_i) \left[1 - \exp(-k_s t_i) \right];$$

$$a_{24} = a_{42} = \sum_{i=1}^n t_i^2 N_{0q} N_{0s} \left\{ \exp[-t_i(k_q + k_s)] \right\};$$

$$a_{33} = \sum_{i=1}^n \left[1 - \exp(-k_s t_i) \right]^2;$$

$$a_{34} = a_{43} = \sum_{i=1}^n t_i N_{0s} \exp(-k_s t_i) [1 - \exp(-k_s t_i)];$$

$$a_{44} = \sum_{i=1}^n t_i^2 N_{0s}^2 \exp(-2k_s t_i).$$

No modelo de Juma, a matriz $X'X$ é uma matriz quadrada de ordem 2 e simétrica, na qual os elementos podem ser descritos da seguinte forma:

$$a_{11} = \sum_{i=1}^n t_i^2 / (a + t_i)^2;$$

$$a_{12} = a_{21} = -\sum_{i=1}^n N_0 t_i^2 / (a + t_i)^3;$$

$$a_{22} = \sum_{i=1}^n N_0^2 t_i^2 / (a + t_i)^4.$$

No modelo de Broadbent, a matriz $X'X$ é uma matriz quadrada de ordem 2 e simétrica, na qual os elementos podem ser descritos da seguinte forma:

$$a_{11} = \sum_{i=1}^n t_i^{2b};$$

$$a_{12} = a_{21} = \sum_{i=1}^n A t_i^{2b} \ln(t_i);$$

$$a_{22} = \sum_{i=1}^n A^2 t_i^{2b} \ln(t_i)^2.$$

ANEXO 2A

Rotina SAS, programa utilizado para a obtenção das estimativas dos parâmetros dos oito modelos não-lineares com estrutura de erros autorregressivos, para o resultado sem calagem.

```
data Nmin;
input t y;
datalines;
1      25
2      44
3      56
4      65
6      84
8      108
10     126
12     141
14     148
21     150
28     152
;
proc model method=marquardt;
y=(escrever a função);
Parms  $A = A_0$   $B = B_0$   $h = h_0$   $k = k_0$  ;
%AR(Y,p);
fit y/outall out=all printall;
run;

proc print data=all;
run;

data obs;set all;rename y=observ;
if _TYPE_ ne "ACTUAL" then delete;proc print;run;
data pred;set all;rename y=est;
if _TYPE_ ne "PREDICT" then delete;proc print;run;

data uni; merge obs pred;by t;run;
proc print data=uni;run;
```

```
data uni;set uni;
EP=100*((observ-est)/observ);run;

proc means mean data=uni;
var EP;
output out=erro mean=EPM;
run;proc print data=erro;run;

proc print;run;

data res;
set all;
if _TYPE_ ne "RESIDUAL" then delete;run;
proc univariate;
var y;run;
proc print;run;
```

ANEXO 3A

Rotina SAS, programa utilizado para a obtenção das estimativas dos parâmetros dos oito modelos não-lineares com estrutura de erros autorregressivos, para o resultado com calagem.

```
data Nmin;
Input t y;
datalines;
1      30
2      48
3      60
4      74
6      86
8      118
10     130
12     142
14     149
21     151
28     152
;
proc model method=marquardt;
y=(escrever a função);
Parms A = A0 B = B0 h = h0 k = k0 ;
%AR(Y,p);
fit y/outall out=all printall;
run;

proc print data=all;
run;

data obs;set all;rename y=observ;
if _TYPE_ ne "ACTUAL" then delete;proc print;run;
data pred;set all;rename y=est;
if _TYPE_ ne "PREDICT" then delete;proc print;run;

data uni; merge obs pred;by t;run;
proc print data=uni;run;
```

```
data uni;set uni;
EP=100*((observ-est)/observ);run;

proc means mean data=uni;
var EP;
output out=erro mean=EPM;
run;proc print data=erro;run;

proc print;run;

data res;
set all;
if _TYPE_ ne "RESIDUAL" then delete;run;
proc univariate;
var y;run;
proc print;run;
```