



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FITOTECNIA
DOUTORADO EM FITOTECNIA

HAMURÁBI ANIZIO LINS

**USO DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL PARA RECOMENDAÇÃO DO
CLOMAZONE E S-METOLACHLOR APLICADOS EM PRÉ-EMERGÊNCIA**

MOSSORÓ

2022

HAMURÁBI ANIZIO LINS

**USO DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL PARA RECOMENDAÇÃO DO
CLOMAZONE E S-METOLACHLOR APLICADOS EM PRÉ-EMERGÊNCIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Doutor em Agronomia/Fitotecnia.

Linha de Pesquisa: Proteção de Plantas

Orientador: Prof. D.Sc. Daniel Valadão Silva

Co-orientador: Prof. D.Sc. Matheus de Freitas Souza

MOSSORÓ

2022

© Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central Orlando Teixeira (BCOT)
Setor de Informação e Referência (SIR)

A759u Anizio Lins, Hamurábi.
Uso de inteligência artificial para
recomendação do clomazone e S-metolachlor
aplicados em pré-emergência / Hamurábi Anizio
Lins. - 2022.
100 f. : il.

Orientador: Daniel Valadão Silva.
Coorientador: Matheus de Freitas Souza.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural
do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Fitotecnia, 2022.

1. RNAs. 2. Feature selection. 3. Triagem
preditiva. 4. Aprendizagem de máquinas. 5.
Agricultura 4.0. I. Valadão Silva, Daniel,
orient. II. de Freitas Souza, Matheus, co-orient.
III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

HAMURÁBI ANIZIO LINS

**USO DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL PARA RECOMENDAÇÃO DO
CLOMAZONE E S-METOLACHLOR APLICADOS EM PRÉ-EMERGÊNCIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Doutor em Agronomia/Fitotecnia.

Linha de Pesquisa: Proteção de Plantas

Defendida em: 22 de dezembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Daniel Valadão Silva, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente

José Barbosa dos Santos, Prof. Dr. (UFVJM)
Membro Examinador

Guilherme Braga Pereira Braz, Prof. Dr. (UniRV)
Membro Examinador

Matheus de Freitas Souza, Prof. Dr. (UniRV)
Membro Examinador

Stefeson Bezerra de Melo, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

Paulo Sérgio Fernandes das Chagas, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

Dedico

Aos meus pais Erineide Anizio Lins e Carlos Antônio da Paixão Lins; aos meus irmãos Clementino Anizio Lins e Maria Júlia Anizio Lins; a minha esposa Ediane de Lima Fernandes e a meu filho Henrique Fernandes Lins pelo amor incondicional, confiança, apoio e paciência em todas as minhas conquistas.

AGRADECIMENTOS

Ao SENHOR JESUS CRISTO, que é o caminho, a verdade e a vida, o meu libertador, a minha fortaleza, a quem confio, o meu escudo e a força da minha salvação.

À Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA) pela oportunidade de participar do Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa.

Aos meus pais, Erineide Anizio Lins e Carlos Antônio da Paixão Lins, que são fundamentais na minha vida, pelo aconselhamento, ajuda e incentivo nas horas difíceis. Vocês são essenciais na minha formação acadêmica e pessoal.

Aos meus irmãos, Clementino Anizio Lins e Maria Júlia Anizio Lins, pelo apoio, amizade e companheirismo.

À minha querida esposa, Ediane de Lima Fernandes pelo amor, cumplicidade, dedicação, companheirismo e conselhos.

Ao meu querido filho, Henrique Fernandes Lins, pelo amor, minha fonte de orgulho e de força para seguir em frente.

Ao Professor Orientador, D.Sc. Daniel Valadão Silva, exemplo de superação e competência, por todos os ensinamentos, apoio, amizade e ajuda em todos os momentos.

Ao Professor Coorientador e grande amigo, D.Sc. Matheus de Freitas Souza exemplo de superação e dedicação, por todos conselhos, ensinamentos, amizade e colaboração no estudo.

Aos Professores D.Sc. Paulo Sergio Fernandes das Chagas e D^a.Sc. Ana Beatriz Rocha de Jesus Passos, pelas contribuições nas análises laboratoriais.

À Banca Examinadora pelas contribuições dadas para melhorar este estudo.

Ao Núcleo de Estudos em Matologia no Semiárido (NOMATO), pela ajuda indispensável na realização deste estudo, em especial à Taliane Teófilo, Bruno Caio, Luma Lorena, Lucrécia Pacheco, Tatiane Severo, Jesley Bandeira, Cydianne Cavalcante, Christiane Noronha, Daniele Amâncio, Daniel Viana, Francisco Assis, Antônio Bisneto, Laís Tereza e Carolina Ramirez.

Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas. Muito conhecimento, com que se sintam humildes.

Leonardo da Vinci

RESUMO

LINS, Hamurábi Anizio. **Uso de inteligência artificial para recomendação do clomazone e S-metolachlor aplicados em pré-emergência**. 2022. 100p. Tese (Doutorado em Fitotecnia) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Mossoró-RN, 2022.

O uso de herbicidas no solo, em aplicações em pré-emergência, tem sido fundamental para o manejo de plantas daninhas no Brasil. Todavia, a escolha da dosagem correta do herbicida para cada tipo de solo ainda é um desafio e problemas causados pela sub ou super-dosagem de herbicidas tem sido comum, acarretando em prejuízos agrônômicos e ambientais. Uma alternativa para este problema seria considerar as propriedades físicas e químicas do solo para recomendação destes herbicidas, uma vez que sua interação é dependente das propriedades do solo e do próprio herbicida e, por isso, é considerada complexa. Os coeficientes de sorção (Kfs) de herbicidas estão diretamente correlacionados com as propriedades do solo. Assim, a modelagem matemática pode prever a capacidade de retenção do herbicida em cada solo e, consequentemente, estimar a dose necessária para o manejo eficiente das plantas daninhas, possibilitando menor risco ambiental. Diante disso, os objetivos deste trabalho foram: i) selecionar possíveis variáveis preditoras para compor redes neurais artificiais (RNAs) capazes de estimar o coeficiente de sorção do clomazone e S-metolachlor nos solos; ii) avaliar o desempenho de RNAs para prever o coeficiente de sorção do clomazone e S-metolachlor nos solos; iii) avaliar quais as propriedades do solo possuem maior importância para predição dos coeficientes de sorção do clomazone e S-metolachlor a partir de RNAs. Os coeficientes de sorção dos herbicidas foram determinados em laboratório com 45 solos provenientes de diferentes estados brasileiros. Modelos de RNAs *perceptron* multicamadas (MLP) foram utilizados para predição da sorção do clomazone e S-metolachlor. As RNAs foram capazes de estimar a capacidade de sorção do clomazone e S-metolachlor nos solos estudados. Quando selecionado as variáveis representativas e estruturas adequadas, as RNAs atingem altos valores de precisão e acurácia para determinar o valor estimado de Kfs do clomazone e S-metolachlor no solo. As variáveis foram selecionadas eficientemente com a ferramenta de *feature selection* utilizando as propriedades físicas e químicas dos solos para o herbicida clomazone. As variáveis de entrada que determinaram a rede de melhor desempenho para predição do Kfs, foram: CTC, Silte, Mg e K^+ . As variáveis que apresentaram maior importância relativa na análise de sensibilidade na construção do modelo para o Kfs do clomazone, foram: K^+ (37%) e Silte (29%). O modelo com melhor performance para prever o coeficiente de sorção do S-metolachlor foi aquele com 7 entradas: $Ca^{+2} > MO > CTC > V > K^+ > Argila > m$, pela RNA MLP 7-10-1. Na análise de sensibilidade para atribuir a importância relativa de cada variável, o teor de Ca^{+2} e MO se destacaram para prever o Kfs do S-metolachlor. A seleção de variáveis pelo método *bootstrap forest partitioning* para compor as entradas das RNAs foi eficiente para obter modelos bem treinados e com alta capacidade de generalização para prever Kfs do S-metolachlor. Esse procedimento para recomendação de doses aplicadas em pré-emergência comparado ao método via bula comercial, variou em 2% na quantidade aplicada para o herbicida S-metolachlor.

Palavras-chave: RNAs; *Feature selection*; Triagem preditiva; Aprendizagem de máquinas; Agricultura 4.0.

ABSTRACT

LINS, Hamurábi Anizio. **Use of artificial intelligence to recommend clomazone and S-metolachlor applied in pre-emergence.** 2022. 100p. Thesis (Doctorate in Plant Science) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Mossoró-RN, 2022.

The use of herbicides in the soil, in pre-emergence applications, has been fundamental for weed management in Brazil. However, the choice of the correct dosage of herbicide for each type of soil is still a challenge and problems caused by under- or over-dosing of herbicides have been common, resulting in agronomic and environmental damage. An alternative to this problem would be to consider the physical and chemical properties of the soil for recommending these herbicides, since their interaction is dependent on the properties of the soil and the herbicide itself and, therefore, is considered complex. The sorption coefficients (K_{fs}) of herbicides are directly correlated with soil properties. Thus, mathematical modeling can predict the retention capacity of the herbicide in each soil and, consequently, estimate the necessary dose for the efficient management of weeds, allowing for a lower environmental risk. Therefore, the objectives of this work were: i) select possible predictor variables to compose artificial neural networks (ANNs) capable of estimating the sorption coefficient of clomazone and S-metolachlor in soils; ii) evaluate the performance of ANNs to predict the sorption coefficient of clomazone and S-metolachlor in soils; iii) evaluate which soil properties are most important for predicting the sorption coefficients of clomazone and S-metolachlor from ANNs. Herbicide sorption coefficients were determined in the laboratory with 45 soils from different Brazilian states. Multilayer perceptron (MLP) ANN models were used to predict the sorption of clomazone and S-metolachlor. The ANNs were able to estimate the sorption capacity of clomazone and S-metolachlor in the studied soils. When selected representative variables and appropriate structures, the ANNs reach high values of precision and accuracy to determine the estimated K_{fs} value of clomazone and S-metolachlor in the soil. The variables were efficiently selected with the feature selection tool using the physical and chemical properties of the soils for the herbicide clomazone. The input variables that determined the best performing network for K_{fs} prediction were: CTC, Silt, Mg and K⁺. The variables that showed greater relative importance in the sensitivity analysis in the construction of the model for the K_{fs} of clomazone were: K⁺ (37%) and Silt (29%). The model with the best performance to predict the S-metolachlor sorption coefficient was the one with 7 inputs: Ca⁺² > MO > CTC > V > K⁺ > Clay > m, by ANN MLP 7-10-1. In the sensitivity analysis to assign the relative importance of each variable, the Ca⁺² and MO content stood out to predict the K_{fs} of S-metolachlor. The selection of variables by the bootstrap forest partitioning method to compose the ANN entries was efficient to obtain well-trained models with high generalization ability to predict K_{fs} of S-metolachlor. This procedure for recommending doses applied in pre-emergence, compared to the method via the commercial package leaflet, varied by 2% in the amount applied for the S-metolachlor herbicide.

Keywords: ANNs; Feature selection; Predictive screening; Machine learning; Agriculture 4.0.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

- Figura 1 – Arquitetura dos modelos de Redes Neurais Artificiais MLP adotadas neste estudo 33
- Figura 2 – Dispersão dos valores de coeficiente de sorção (Kfs) preditos e observados para o clomazone em solos brasileiros, obtidos pelas redes neurais artificiais (RNAs) durante as fases de treinamento, validação e teste 41
- Figura 3 – Sensibilidade das Redes Neurais Artificiais (RNAs) com melhor desempenho para predição da sorção (Kfs), a partir de dados ajustados pela equação de Freundlich, do clomazone em solos brasileiros 43

CAPÍTULO II

- Figura 1 – Locais de coleta de 45 amostras de solo..... 62
- Figura 2 – Esquema para validação cruzada de 10 folds. Conjunto de teste é realizado a partir do procedimento de validação cruzada, e esse é usado para testar o melhor modelo de desempenho 68
- Figura 3 – Coeficiente de sorção de Freundlich (Kfs) predito e observado durante as etapas de treinamento e teste das redes neurais artificiais (RNAs) considerando diferentes variáveis de entrada 76
- Figura 4 – Análise de sensibilidade global das redes neurais artificiais (RNAs) criadas a partir de diferentes variáveis de entrada para predição do coeficiente de sorção de Freundlich (Kfs). MLP 7-10-1, MLP 6-10-1, MLP 5-10-1, MLP 4-68-1 indicam as redes com 7, 6, 5 e 4 variáveis de entrada 78

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1	–	Fórmulas estruturais e propriedades físicos e químicos dos herbicidas clomazone e S-metolachlor	17
Tabela 2	–	Localização geográfica das amostras dos solos estudados	28
Tabela 3	–	Propriedades químicos dos solos estudados	29
Tabela 4	–	Análise granulométrica da camada de 0 a 20 cm dos solos estudados	30
Tabela 5	–	Parâmetros cromatográficos e de espectrometria de massa otimizados	32
Tabela 6	–	Correlação de Pearson entre as variáveis físicas e químicas do solo e os coeficientes de sorção para o herbicida clomazone em solos brasileiros.....	36
Tabela 7	–	Importância dos preditores para a sorção do clomazone nos solos de acordo com a análise <i>feature selection</i>	38
Tabela 8	–	Desempenho das Redes Neurais Artificiais (RNAs) durante as etapas de treinamento, validação e teste para estimar o coeficiente de sorção (Kfs) do clomazone em solos brasileiros	43
Tabela 9	–	Doses recomendadas a partir da bula comercial do Gamit [®] 360 CS e da RNA criada para predição do coeficiente de sorção (Kfs) para os solos do conjunto de teste	45

CAPÍTULO II

Tabela 1	–	Localização geográfica das amostras dos solos estudados	63
Tabela 2	–	Propriedades químicos dos solos estudados	64
Tabela 3	–	Análise granulométrica da camada de 0 a 20 cm dos solos estudados	65
Tabela 4	–	Parâmetros cromatográficos e de espectrometria de massa otimizados	66
Tabela 5	–	Correlações entre o coeficiente de sorção de Freundlich e os propriedades do solo	70
Tabela 6	–	Triagem preditiva para o coeficiente de sorção de Freundlich (Kfs) a partir das propriedades do solo (variáveis independentes)	71
Tabela 7	–	Estruturas das redes neurais artificiais (RNAs) e desempenho durante as etapas de treinamento e teste para predição do coeficiente de sorção de Freundlich (Kfs)	74

Tabela 8	–	Diferença entre a dose hipotética baseada na bula comercial do s-metolachlor (Dual Gold®) e nos valores de coeficiente de sorção de Freundlich (Kfs).....	79
Tabela 9	–	Diferença entre a dose hipotética baseada nos valores de coeficiente de sorção de Freundlich (Kfs) observados e preditos pelas redes neurais artificiais (RNAs)	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RNAs	Redes Neurais Artificiais
UHPLC	Cromatografia Líquida De Ultra-Alta Eficiência
$t_{1/2}$	Meia-vida do herbicida no solo (dias)
CTC	Capacidade de troca catiônica
RMSE	Erro relativo absoluto médio
MO	Matéria orgânica
MAE	Erro absoluto médio
pH	Potencial hidrogeniônico
MLP	Perceptron multicamadas
MBE	Erro médio de estimativa

LISTA DE SÍMBOLOS

®	Marca registrada
1/n	Fator de linearização
Al ⁺³	Cátion de alumínio
Ca ⁺²	Cátion de Cálcio
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
Ce	Concentração de equilíbrio do herbicida na solução
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
cmol _c dm ⁻³	Centimol de carga por decímetro cúbico
dag dm ⁻³	Decagrama por decímetro cúbico
dm ⁻³	Decímetro cúbico
g	Grama
g kg ⁻¹	Grama por quilograma
H + Al	Acidez potencial
K ⁺	Cátion de Potássio
K _{fs}	Constante de sorção
K _{oc}	Constante de sorção normatizada
K _{ow}	Constante de partição octanol-água
L mg ⁻¹	Litro por miligrama
m	Saturação de alumínio
mg dm ⁻³	Miligramas por decímetro cúbico
mg kg ⁻¹	Miligrama por quilograma
mg L ⁻¹	Miligrama por litro
Mg ⁺²	Cátion de Magnésio
mL min ⁻¹	Millímetro por minuto
Mm	Milímetro
mmol L ⁻¹	Milimol por litro
Nm	Nanômetro
°C	Graus Celsius
P	Fósforo
pK _a	Constante de dissociação ácido/base
RPM	Rotação por minuto

V	Saturação por base
μL	Microlitro
Mm	Micrómetro
r	Coeficiente de correlação de Pearson
R^2	Coeficiente de determinação
H	Histerese
DT ₅₀	Meia vida

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	19
REFERÊNCIAS	23

CAPÍTULO I

1	INTRODUÇÃO	28
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	31
2.1	Localização e coleta dos solos	31
2.2	Reagentes	34
2.3	Condições cromatográficas e espectrometria de massas	34
2.4	Coeficiente de sorção (Kfs)	35
2.5	Redes Neurais Artificiais (RNAs)	36
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1	Correlação entre as variáveis físicas e químicas do solo e o coeficiente de sorção (Kfs)	39
3.2	Uso de RNAs para predição do coeficiente de sorção (Kfs) utilizando <i>feature selection</i> (FS)	41
3.3	Análise de sensibilidade da RNA com melhor desempenho	45
3.4	RNA como alternativa de suporte para recomendação de aplicação do clomazone	47
4	CONCLUSÕES	51
	REFERÊNCIAS	52

CAPÍTULO II

1	INTRODUÇÃO	62
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	65
2.1	Coleta e preparo das amostras	65
2.2	Reagentes	69
2.3	Condições cromatográficas e espectrometria de massas	69
2.4	Determinação do coeficiente de sorção (Kfs)	70
2.5	Redes Neurais Artificiais (RNAs)	70
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
3.1	Seleção de preditores e performance das RNAs para predição do Kfs	73

3.2	Importância relativa das propriedades do solo e uso hipotético das RNAs na recomendação agronômica do S-metolachlor	80
4	CONCLUSÕES	86
	REFERÊNCIAS	87
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
	APÊNDICES	93

1 INTRODUÇÃO GERAL

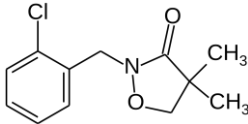
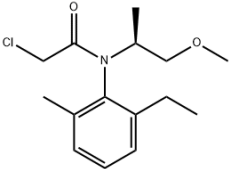
2 O uso de herbicidas no controle de plantas daninhas é uma prática bastante difundida
3 em todo o mundo, permitindo limitar as perdas de produtividade relacionadas à interferência
4 imposta pela comunidade infestante (LINS et al., 2020). E isso é justificado pela necessidade
5 de assegurar quantidade e qualidade suficientes de alimentos (CARVALHO, 2017). No
6 entanto, a presença de resíduos de herbicidas no meio ambiente gera uma grande preocupação
7 quanto aos potenciais riscos ambientais (ALBUQUERQUE et al., 2016; BARCHANSKA et
8 al., 2017).

9 Conhecer o comportamento e a dinâmica dos herbicidas no ambiente edáfico é de
10 fundamental importância, pois permite planejar o período de controle das plantas daninhas, e
11 possíveis efeitos fitotóxicos às culturas subsequentes, além do destino final dos herbicidas no
12 ambiente (SHATTUCK, 2021). Dessa forma, a dinâmica de herbicidas no ambiente depende
13 de alguns fatores, como: condições climáticas, propriedades físicas e químicas do produto e as
14 propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (MEHDIZADEH et al., 2017).

15 Os herbicidas têm sido utilizados em diferentes modalidades de aplicação, como em
16 pré-plantio (dessecação), em pré e pós-emergência, e na dessecação em pré-colheita.
17 Independentemente da modalidade de aplicação, parte do total aplicado não atinge o alvo
18 sendo redistribuída no ambiente, com maior acúmulo no solo. Uma vez no solo, os herbicidas
19 podem ser sorvidos, dessorvidos, lixiviados, escoar superficialmente, volatilizar ou alterar-se
20 químicas e/ou microbiologicamente, com potencial impacto nas funções edáficas (SZPYRKA
21 et al., 2020; RAFFA; CHIAMPO, 2021). A magnitude destes processos depende das
22 propriedades físico-químicas de cada molécula e da sua interação com o solo, sendo muito
23 variável entre herbicidas, mesmo de moléculas do mesmo grupo químico.

24 O clomazone (2-(2-clorobenzil) -4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona) é um herbicida não
25 iônico, ou seja, não interagindo com cátions intermediários, tendo seu comportamento
26 influenciado pelo pH do solo e podendo ser retido por materiais minerais e orgânicos
27 (LÓPEZ-PIÑEIRO et al., 2022). Pertence ao grupo químico das isoxazolidinonas (Tabela 1) e
28 tem sido utilizado para o controle em pré-emergência de dicotiledôneas e monocotiledôneas,
29 em culturas como algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, fumo e mandioca (JIA et al., 2022).
30 Permanecendo na sua forma molecular no solo, o clomazone é solúvel em água (1.212 mg L^{-1}
31 a 20°C). Possui um valor de Koc de $300 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, o que lhe confere uma moderada mobilidade
32 no solo, podendo ser lixiviado e atingir às raízes das culturas, causando danos às espécies
33 sensíveis (PPDB, 2022a) e possui caráter não-iônico ($\text{pK}_a = 0$).

Tabela 1. Fórmulas estruturais e propriedades físicos e químicos dos herbicidas clomazone e S-metolachlor.

Atributo	Clomazone	S-metolachlor
Fórmula estrutural		
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₂	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂
Grupo químico	Isoxazolidinona	Cloroacetamidas
Peso molecular (g mol ⁻¹)	239,7	283,79
Solubilidade em água a 20° C (mg L ⁻¹)	1.212	480
Log Kow	2,78	3,05
pKa a 25°C	Não aplicável	Não aplicável
Pressão de vapor a 20°C (mPa)	27	3,7
DT ₅₀ (Dias)	117	100
Koc (L kg ⁻¹)	300	200

Fonte: Adaptado de PPDB (2022).

O S-metolachlor (2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-((1S)-2-methoxy-1-methylethyl)acetamide) pertence ao grupo químico das cloroacetamidas e é aplicado em pré-emergência ou pré-plantio incorporado para controle de mono e dicotiledôneas nas culturas do feijão, milho, algodão, soja e cana-de-açúcar. Possui média solubilidade em água a 20° C, 480 mg L⁻¹, apresenta um coeficiente de partição octanol-água (log Kow) igual a 3,05, indicando potencial de sorção pela fração de matéria orgânica no solo. Em condições de campo, a meia-vida do S-metolachlor pode variar de 6 a 100 dias dependendo do tipo de solo (PPDB, 2022b). Possui ainda, caráter não-iônico (pKa = 0) (Tabela 1), não trocando cátions com a solução do solo (FORTIN, 2002).

As condições ambientais juntamente com as propriedades físicas e químicas desses herbicidas (solubilidade, coeficiente de partição octanol-água (Kow) e dissociação eletrolítica (pKa)) determinam a degradação por agentes físicos, químicos e biológicos, volatilização, sorção e lixiviação, como também regulam seus mecanismos de interação com as fases orgânicas e inorgânicas do solo (MENDES et al., 2016; REIS et al., 2017; SANTOS et al., 2018;). A sorção, termo geral utilizado para explicar a retenção de herbicida no solo, abrange a adsorção, absorção e precipitação, que pode impedir ou retardar a movimentação e lixiviação do herbicida no solo. Essa nomenclatura se dá quando esses pesticidas chegam ao solo, podendo sofrer processos físicos, químicos e biológicos que irão regular seu destino

final. Os coloides do solo, constituídos pela argila e, principalmente, a matéria orgânica, irão auxiliar para controlar o seu movimento no sistema solo (TAKESHITA et al., 2019).

Modelos cinéticos são utilizados para descrever e estimar a ordem de reação dos sistemas de adsorção, como por exemplo, modelos de pseudo-primeira ordem e modelos de pseudo-segunda ordem com base na concentração da solução (HO, 2006; CHAGAS, et al., 2019). Outra forma para estimar a capacidade de sorção é a aplicação de isothermas matemáticas (NARAYANAN et al., 2017). Existem ainda outros modelos utilizados para determinar a sorção, como é o caso das isothermas de Freundlich e de Langmuir. O modelo de Freundlich fornece os coeficientes de sorção (K_f) e dessorção (K_{fd}) e indicam indiretamente a mobilidade de herbicidas no solo. O modelo de Langmuir determina que o material adsorvente apresenta quantidade fixa de sítios adsorptivos, e que cada um destes interage com a molécula do herbicida até a adsorção máxima (SILVA et al., 2019; CHAGAS et al., 2019).

O Brasil é um país com dimensões continentais, e em virtude de sua ampla diversidade de pedoambientes e de fatores de formação do solo, apresenta uma grande variabilidade de solos com distintas propriedades físicas e químicas. Consequentemente, os herbicidas tendem a ter um comportamento diferente em cada ambiente, alterando valores de sorção nos diversos tipos de solo (AGBAOGUN; FISCHER, 2020). A confecção de modelos matemáticos que possam estimar os valores de sorção de um determinado herbicida no solo, a partir de propriedades físicas e químicas de fácil determinação no solo, podem ser uma alternativa para otimizar o uso de herbicidas.

Atrelado a isso, a inteligência artificial surge como uma alternativa tecnológica inovadora e de alta precisão na modernização da agricultura. O desenvolvimento de técnicas computacionais facilita compreender relações altamente complexas na modelagem ambiental (MONTEIRO et al., 2021). Entre essas técnicas computacionais, as Redes Neurais Artificiais (RNAs) se destacam como uma ferramenta com grande potencial que vem sendo amplamente utilizada, fácil de implementar e confiável (CARNEIRO, 2015; TARASOV et al., 2018; BEUCHER et al., 2019; SILVA et al., 2019; HERMANS et al., 2020; MONTEIRO et al., 2021;). As RNAs são ferramentas analíticas não-lineares de alto padrão de desempenho, capazes de estabelecer relações entre dados de entrada e saída e são compostas por unidades de processamento simples que calculam determinadas funções matemáticas (SILVA et al., 2019). As RNAs se destacam por apresentar elevada capacidade de processar de forma rápida e eficiente uma grande quantidade de dados, conseguindo aprender por meio de exemplos e de generalizar a informação aprendida, gerando um modelo não-linear, o que torna a sua aplicação bastante eficiente e de fácil adoção no dia a dia (SOARES et al., 2015).

O processo de sorção é complexo entre os solos e as moléculas dos herbicidas. Para solucionar isso, estimar a sorção dos herbicidas nos diferentes solos por meio de modelos matemáticos de máquina de aprendizagem pode ser uma alternativa para auxiliar na tomada de decisão sobre a dose de aplicação visando o menor impacto ambiental. Sendo assim, foram determinados os seguintes objetivos: (i) determinar o coeficiente de sorção dos herbicidas clomazone e S-metolachlor em diferentes solos brasileiros; (ii) construir e avaliar Redes Neurais Artificiais com o intuito de prever a sorção dos herbicidas clomazone e S-metolachlor em solos com propriedades físicas e químicas diferentes; (iii) determinar qual(is) atributo(s) são mais eficientes na predição do comportamento dos herbicidas clomazone e S-metolachlor no solo.

REFERÊNCIAS

- AGBAOGUN, B. K.; FISCHER, K. Adsorption of phenylurea herbicides by tropical soils. **Environmental monitoring and assessment**, v. 192, n. 4, p. 1-20, 2020.
- ALBUQUERQUE, A. F. et al. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 18, n. 7, p. 779-787, 2016.
- BARCHANSKA, H. et al. Atrazine, triketone herbicides, and their degradation products in sediment, soil and surface water samples in Poland. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 644-658, 2017.
- BEUCHER, A.; MØLLER, A. B.; GREVE, M. H. Artificial neural networks and decision tree classification for predicting soil drainage classes in Denmark. **Geoderma**, v. 352, p. 351-359, 2019.
- CARNEIRO, V. Q. Rede neural e lógica fuzzy aplicadas no melhoramento do feijoeiro. 2015.118p. **Dissertação** (Mestrado em Genética e Melhoramento) - UFV, Viçosa, MG, 2015.
- CARVALHO, F. P. Pesticides, environment, and food safety. **Food and energy security**, v. 6, n. 2, p. 48-60, 2017.
- CHAGAS, P. S. F. et al. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019.
- FORTIN, J. et al. Preferential bromide and pesticide movement to tile drains under different cropping practices. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 6, p. 1940-1952, 2002.
- HERMANS, S. M. et al. Using soil bacterial communities to predict physico-chemical variables and soil quality. **Microbioma**, v. 8, p. 1-13, 2020.
- HO, Y. S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods. **Water research**, v. 40, n. 1, p. 119-125, 2006.
- JIA, M. Y. et al. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-strawderived biochar. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 87-93, 2013.

- 152 LINS, H. A. et al. Effectivity and selectivity of herbicides applied in pre-emergence in the
 153 sesame (*Sesamum indicum* L.) crop. **Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias**
 154 **UNCuyo**, v. 52, n. 2, p. 325-336, 2020.
- 155 LÓPEZ-PIÑEIRO, A. et al. Impacts of fresh and aged holm-oak biochar on clomazone
 156 behaviour in rice cropping soils after transition to sprinkler irrigation. **Geoderma**, v. 413, n.
 157 115768, 2022.
- 158 MEHDIZADEH, M.; ALEBRAHIM, M. T.; ROUSHANI, M. Determination of Two
 159 Sulfonylurea Herbicides Residues in Soil Environment Using HPLC and Phytotoxicity of
 160 These Herbicides by Lentil Bioassay. **Bulletin of environmental contamination and**
 161 **toxicology**, v. 99, n. 1, p. 93-99, 2017.
- 162 MENDES, K. F. et al. Sorption and desorption of mesotrione alone and mixed with
 163 Smetolachlor+terbuthylazine in Brazilian soils. **Geoderma**, v. 280, p. 22-28, 2016.
- 164 MONTEIRO, A. L. et al. A new alternative to determine weed control in agricultural
 165 systems based on artificial neural networks (ANNs). **Field Crops Research**, v. 263, n.
 166 10807, 2021.
- 167 NARAYANAN, N. et al. Optimization of isotherm models for pesticide sorption on
 168 biopolymer-nanoclay composite by error analysis. **Chemosphere**, v. 173, p. 502-511, 2017.
- 169 PPDB, 2022a. **Pesticide properties database**. University of Hertfordshire. Disponível em:
 170 <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/168.htm>>. Acesso em: 10 Nov. 2022.
- 171 PPDB, 2022b. **Pesticide properties database**. University of Hertfordshire. Disponível em:
 172 <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/1027.htm>>. Acesso em: 10 Nov. 2022.
- 173 RAFFA, C. M.; CHIAMPO, F. Bioremediation of agricultural soils polluted with pesticides:
 174 a review. **Bioengineering**, v.8, n. 7, p. 92, 2021.
- 175 REIS, F. C. et al. Leaching of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl applied alone
 176 and in mixture in soils with contrasting textures. **Journal of agricultural and food**
 177 **chemistry**, v. 65, n. 13, p. 2645-2650, 2017.
- 178 SANTOS, L. O. G. et al. Effect of liming on hexazinone sorption and desorption behavior in
 179 various soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 65, n. 9, p. 1183-1195, 2018.

- SHATTUCK, A. Generic, growing, green? The changing political economy of the global pesticide complex. **The Journal of Peasant Studies**, v. 48, n. 2, p. 231-253, 2021.
- SILVA, T. S. et al. Use of neural networks to estimate the sorption and desorption coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in Brazil. **Chemosphere**, v. 236, p. 124333, 2019.
- SOARES, F. C. et al. Redes neurais artificiais na estimativa da retenção de água do solo. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.44, n.2, p.293-300, 2015.
- SZPYRKA, E. et al. The difference in dissipation of clomazone and metazachlor in soil under field and laboratory conditions and their uptake by plants. **Scientific Reports**, v. 10, n. 3747, 2020.
- TAKESHITA, V. et al. Effect of organic matter on the behavior and control effectiveness of herbicides in soil. **Planta Daninha**, v. 37, p. 1-17, 2019.
- TARASOV, D. A. et al. High variation topsoil pollution forecasting in the Russian Subarctic: Using artificial neural networks combined with residual kriging. **Applied Geochemistry**, v. 88, p. 188-197, 2018.

CAPÍTULO I

USO DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL PARA RECOMENDAÇÃO DO CLOMAZONE APLICADO EM PRÉ-EMERGÊNCIA

RESUMO

O uso de herbicidas tem sido realizado sem considerar as propriedades físicas e químicas do solo e sua variação nas diferentes regiões produtoras. Sua interação é dependente das propriedades do solo e do próprio herbicida e, por isso, é considerada complexa. Uma alternativa para otimizar o uso de herbicidas é a aplicação de modelos matemáticos para estimar a sorção no solo, contribuindo no controle mais eficiente das plantas daninhas e trazendo mais segurança ambiental. Neste estudo avaliou-se a eficiência de Redes Neurais Artificiais (RNAs) como ferramenta para prever a sorção do clomazone em diferentes solos brasileiros. Os coeficientes de sorção do herbicida foram determinados em laboratório com 45 solos de diferentes pedoambientes. Modelos de RNAs *perceptron* multicamadas (MLP) foram utilizados para predição da sorção do clomazone. As variáveis foram selecionadas utilizando a ferramenta de *feature selection* utilizando as propriedades físicas e químicas dos solos. Foi realizada estatística multivariada para determinar as correlações entre as propriedades físicas e químicas do solo com o coeficiente de sorção. Potássio (K), fósforo (P), magnésio (Mg), matéria orgânica (MO), silte, argila e capacidade de troca de cátions (CTC) foram as entradas das RNAs e o coeficiente de sorção (Kfs) a saída. O desempenho geral do modelo foi avaliado por seus valores de precisão e erro, sendo eles: coeficiente de determinação (R^2), erro relativo absoluto médio (RMSE), erro absoluto médio (MAE), erro médio de estimativa (MBE) e o coeficiente de correlação de Pearson (r). Os modelos das RNAs foram capazes de prever o Kfs do clomazone nos solos estudados. As variáveis de entrada que determinaram a rede de melhor desempenho para predição do Kfs, foram: CTC, Silte, Mg e K^+ . As variáveis que apresentaram maior importância relativa na análise de sensibilidade na construção do modelo para o Kfs do clomazone, foram: K^+ (37%) e Silte (29%). O melhor modelo de RNA foi capaz de recomendar a reduzir a dose do clomazone comparado ao método de via bula comercial.

Palavras-chave: RNAs. *Feature selection*. Pré-emergente. Modelagem. Dinâmica de herbicidas no solo.

USE OF ARTIFICIAL INTELLIGENCE TO RECOMMEND CLOMAZONE APPLIED IN PRE-EMERGENCY

ABSTRACT

The use of herbicides has been carried out without considering the physical and chemical properties of the soil and its variation in the different producing regions. Its interaction is dependent on the properties of the soil and the herbicide itself and, therefore, is considered complex. An alternative to optimize the use of herbicides is the application of mathematical models to estimate the sorption in the soil, contributing to a more efficient control of weeds and bringing more environmental safety. In this study, the efficiency of Artificial Neural Networks (ANNs) was evaluated as a tool to predict clomazone sorption in different Brazilian soils. The herbicide sorption coefficients were determined in the laboratory with 45 soils from different soil environments. Multilayer perceptron (MLP) ANN models were used to predict clomazone sorption. The variables were selected using the feature selection tool using the physical and chemical properties of the soils. Multivariate statistics were performed to determine the correlations between the physical and chemical properties of the soil with the sorption coefficient. Potassium (K), phosphorus (P), magnesium (Mg), organic matter (OM), silt, clay and cation exchange capacity (CEC) were the ANN inputs and the sorption coefficient (K_{fs}) the output. The general performance of the model was evaluated by its precision and error values, namely: coefficient of determination (R^2), mean absolute relative error (RMSE), mean absolute error (MAE), mean estimation error (MBE) and the coefficient Pearson correlation test (r). The ANN models were able to predict the K_{fs} of clomazone in the studied soils. The input variables that determined the best performing network for K_{fs} prediction were: CTC, Silt, Mg and K. The variables that showed greater relative importance in the sensitivity analysis in the construction of the model for the K_{fs} of clomazone were: K (37%) and Silt (29%). The best RNA model was able to recommend reducing the dose of clomazone compared to the commercial package insert method.

Keywords: ANNs. Feature selection. Pre-emergent. Modeling. Dynamics of herbicides in the soil.

1 INTRODUÇÃO

Uma das práticas mais caras e necessárias para produzir alimentos no sistema agrícola é o manejo de plantas daninhas. Atualmente a viabilidade econômica do cultivo em grande escala depende do controle químico da comunidade infestante (LINS et al., 2021). No entanto, o uso excessivo e indiscriminado dessa ferramenta de controle pode acarretar em contaminação de solo e água, e também causar fitotoxidez a culturas de sucessão (MORILLO; VILLAYERDE, 2017; VRYZAS, 2018).

O clomazone (2-(2-clorobenzil)-4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona) é um herbicida aplicado em pré-emergência, da família das isoxazolidinonas, que fornece controle residual em várias gramíneas anuais importantes e de plantas de folha larga em grandes culturas e hortaliças (HARRISON; FARNHAM, 2013). Esse pesticida tem causado preocupações em relação a probabilidade de lixiviação e contaminação do solo para águas subterrâneas, uma vez que é atribuído como um herbicida resistente à hidrólise em uma ampla faixa de valores de pH e sua sorção depende do conteúdo de matéria orgânica do solo (ARIAS-ESTÉVEZ et al., 2008; WŁODARCZYK; SIWEK, 2016).

Esse herbicida atua inibindo a biossíntese de carotenóides, mais precisamente a enzima deoxixilulose fosfato sintase (DXP sintase), capaz de iniciar a peroxidação de lipídeos, e consequente dano as clorofilas, proteínas e membranas das plantas (ZARGAR et al., 2014). Possui alta solubilidade em água a 20°C, 1.212 mg L⁻¹, apresentando coeficiente de partição octanol-água (Kow) igual a 2,78. Dependendo do tipo de solo, a meia-vida do clomazone pode variar de 6 a 117 dias em condições de campo (JIA et al., 2013; PPDB, 2022). Esta molécula apresenta pressão de vapor a 20°C de 27 mPa, sendo classificado como volátil, apresentando caráter não iônico (pKa = 0) (PPDB, 2022).

No Brasil, o principal critério adotado para a recomendação da dose do clomazone aplicado em pré-emergência é o teor de argila, matéria orgânica, assim como, a umidade do solo. De acordo com a bula comercial dos produtos registrados com a molécula clomazone, menores doses são recomendadas para solos considerados “leves” (arenosos) e maiores doses para solos considerados “pesados” (argilosos) (AGROFIT, 2022). A simples recomendação desse herbicida levando em consideração apenas informações básicas, tem apresentado problemas frequentes como intoxicações sobre as culturas ou controle ineficiente de plantas daninhas e consequentemente danos ao ambiente.

Uma alternativa para entender melhor a interação do clomazone em diferentes solos é avaliar a sorção em diferentes materiais edáficos (AGBAOGUN; FISCHER, 2020; PAVÃO et al., 2021; BORGES et al., 2022). Entretanto, atrelado a grande extensão territorial

brasileira, que possuem solos com grande variabilidade quanto as suas propriedades físicas e químicas, determinar os coeficientes de sorção nos diferentes campos de cultivos torna-se difícil.

A construção de modelos matemáticos baseados em dados reais de estudos para prever a sorção do herbicida no solo é alternativa para atenuar os efeitos negativos que os herbicidas podem trazer ao ambiente. Dentre as propriedades do solo que influenciam o comportamento do herbicida, a matéria orgânica, potencial hidrogeniônico, argila, capacidade de troca catiônica e saturação de bases, são as que mais influenciam (MARINHO et al., 2018; TAKESHITA et al., 2019). Esses modelos podem estabelecer uma relação entre a sorção do herbicida, e as propriedades físicas e químicas do solo, para que essas relações possam ser generalizadas e aplicadas em áreas com solos com dados de sorção desconhecidos. Dentre esses modelos, a isoterma de Langmuir e Freundlich são os mais frequentemente adotados para estudos envolvendo herbicidas no solo (CARNEIRO et al., 2020; SOUZA et al., 2020; SILVA et al., 2021; PAVÃO et al., 2022; OLIVEIRA, et al., 2022).

Para lidar com essas limitações, uma abordagem relativamente fácil e confiável, tem sido os modelos inteligentes usando pontos de dados experimentais precisos. Nesse sentido, as Redes Neurais Artificiais (RNAs) surgem e têm sido empregadas com eficiência para prever diversos processos ambientais (GHAEDI et al., 2013; NIA et al., 2014; GHAEDI et al., 2015; SILVA et al., 2019; BEUCHER et al., 2019; MONTEIRO et al., 2021). As RNAs possuem a capacidade de detectar relações não lineares complexas e identificar todas as interações possíveis entre as variáveis dependentes e independentes, reconhecendo padrões de comportamento em um conjunto de dados (MOUSTAFA et al., 2018).

Independentemente da alta eficiência das RNAs em aprender padrões entre variáveis de entrada e saída, a seleção de variáveis ideais para compor os modelos de previsão é uma etapa fundamental para o treinamento de redes com alto poder de generalização (BOLÓN-CANEDO et al., 2011; BAROT et al., 2014; KUMAR; MINZ, 2014). Neste contexto, existem algumas técnicas que são introduzidas para aprimorar a precisão do modelo. Sendo a ferramenta *feature selection* aplicada para reduzir o número de variáveis e dimensionar os modelos matemáticos, proporcionando melhor aprendizagem, não desempenhando baixo rendimento durante o treinamento, tornando-se uma via eficaz para estudos que envolvam relações multivariadas (DOSHI; CHATURDEVI, 2014). Embora utilizados em estudos de sorção, ainda são escassos os trabalhos relacionados à sorção de herbicidas em solos baseados em RNAs.

Visto que à sorção do herbicida está ligado diretamente as propriedades físicas e químicas do solo, levantou-se a hipótese de que é possível construir modelos de Redes Neurais Artificiais (RNAs) para estimar os coeficientes de sorção do herbicida clomazone em diferentes solos brasileiros podendo contribuir para tomada de decisão para utilização deste herbicida. Nesse estudo, foram estabelecidos os seguintes objetivos: (i) determinar o coeficiente de sorção do herbicida clomazone em diferentes solos brasileiros para ser a base de informação do estudo; (ii) construir e avaliar Redes Neurais Artificiais (RNAs) com o objetivo de prever a sorção do herbicida clomazone em diferentes solos brasileiros, a partir de propriedades físicas e químicas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Localização e coleta dos solos

O estudo de sorção do herbicida clomazone foi desenvolvido no Laboratório de Plantas Daninhas, localizado no Centro de Pesquisas Vegetais do Semiárido pertencente a Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, Rio Grande do Norte, Brasil.

Os solos foram coletados em diferentes regiões brasileiras, totalizando 45 amostras, em áreas sem histórico da aplicação de herbicidas (Tabela 2). Após a limpeza da camada vegetal, as coletas foram feitas na camada superficial do solo, de 0 a 20 cm. As amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm.

As propriedades físicas e químicas dos solos foram determinados pela metodologia apresentada por SILVA et al. (2009) (Tabelas 3 e 4). A escolha dos solos foi realizada com base na representatividade dos tipos de solos mais comuns no Brasil e das suas particularidades físicas e químicas, a fim de obter um maior entendimento do efeito da interação herbicida-solo. Tal procedimento permitiu maior generalização dos resultados.

Tabela 2. Localização geográfica das amostras dos solos estudados.

Solo	Estado	Cidade	Coordenadas geográficas
S1	Alagoas	Maceió	9° 30' 25" S e 35° 39' 25" W
S2		Maceió	9° 30' 25" S e 35° 39' 25" W
S4		Maceió	9° 39' 21" S e 35° 44' 38" W
S5	Ceará	Quixeré	5° 4' 44" S e 37° 48' 3" W
S3	Pernambuco	Carpina	7° 50' 35" S e 35° 16' 21" W
S6		Mossoró	5 ° 3 ' 58" S e 37 ° 24 ' 3" W
S7		Mossoró	5 ° 3 ' 37 "S e 37 ° 24 ' 14" W
S8	Rio Grande do Norte	Mossoró	5° 03' 40" S e 37° 23' 51" W
S9		Pedro Velho	6° 25' 48" S e 35° 13' 28" W
S10		Iguatemi	23° 21' 07" S e 52° 04' 09" W
S11	Paraná	Maringá	23° 24' 21" S e 51° 49' 55" W
S12		Paranavaí	23° 06' 22" S e 52° 30' 25" W
S13		Rio Paranaíba	19° 13' 26" S e 46° 15' 4" W
S14	Minas Gerais	Rio Paranaíba	19° 13' 17" S e 46° 14' 42" W
S15		Rio Paranaíba	19° 13' 1" S e 46° 15' 10" W
S16		Rio Paranaíba	19° 12' 49" S e 46° 14' 52" W
S17		Rio Paranaíba	19° 12' 59" S e 46° 13' 47" W
S18		Rio Paranaíba	19° 13' 21" S e 46° 14' 10" W
S19		Rio Paranaíba	19° 13' 19" S e 46° 13' 30" W
S20		Rio Paranaíba	19° 13' 30" S e 46° 13' 23" W
S21		Rio Paranaíba	19° 13' 18" S e 46° 13' 10" W
S22		Rio Paranaíba	19° 12' 41" S e 46° 13' 48" W
S23		Rio Paranaíba	19° 12' 56" S e 46° 14' 4" W
S24		Rio Paranaíba	19° 12' 50" S e 46° 14' 16" W
S25		Rio Paranaíba	19° 12' 43" S e 46° 14' 21" W
S26		Rio Paranaíba	19° 12' 31" S e 46° 14' 17" W

S27		Rio Paranaíba	19° 12' 19" S e 46° 14' 9" W
S28		Rio Paranaíba	19° 12' 9" S e 46° 13' 47" W
S29		Rio Paranaíba	19° 11' 56" S e 46° 13' 42" W
S30		Rio Paranaíba	19° 12' 25" S e 46° 13' 31" W
S31	Goiás	Uruaçu	14° 38' 14" S e 49° 10' 30" W
S32		Uruaçu	14° 39' 54" S e 49° 12' 21" W
S33		Mineiros	17° 65' 20" S e 52° 78' 81" W
S34		Mineiros	17° 37' 55" S e 52° 86' 64" W
S35		Santo Antônio	17° 87' 72" S e 47° 40' 48" W
S36		Cristalina	19° 75' 90" S e 47° 74' 72" W
S37		Cristalina	16° 85' 36" S e 47° 67' 21" W
S38		Bom Jesus	18° 19' 63" S e 49° 81' 13" W
S39		Catalão	18° 24' 16" S e 47° 93' 70" W
S40		Caldas Novas	17° 64' 16" S e 48° 56' 77" W
S41		Goiatuba	17° 95' 76" S e 49° 57' 53" W
S42		Morrinhos	11° 82' 61" S e 48° 94' 93" W
S43		Piracanjuba	17° 35' 53" S e 48° 85' 86" W
S44		Itumbiara	18° 42' 13" S e 49° 30' 34" W
S45		Rio Verde	17° 45' 45" S e 50° 51' 12" W

394 S1 a S45 identificação das amostras de solo.

395

396 **Tabela 3.** Propriedades químicas dos solos estudados.

Solo	pH (Água)	Ca ⁺² -----	Mg ⁺² -----	Al (cmol _c dm ⁻³)	H+Al -----	CTC -----	K ⁺ --(mg dm ⁻³)--	P (dag dm ⁻³)	MO (dag dm ⁻³)	V -----%	m -----
S1	4,15	2,98	0,70	0,30	9,08	13,71	180,66	35,63	3,41	28,00	11,00
S2	6,26	4,95	2,07	0,00	7,92	15,95	174,64	33,65	2,72	50,00	0,00
S3	4,64	1,52	2,82	0,50	11,88	16,78	34,03	0,71	6,64	30,00	9,00
S4	5,84	1,37	1,77	0,00	5,45	8,87	108,13	0,91	1,77	38,52	0,00
S5	6,53	5,43	2,94	0,00	4,95	13,57	97,04	2,29	1,51	63,51	0,00
S6	4,43	0,50	1,37	0,40	4,13	6,43	21,98	0,12	0,58	36,00	15,00
S7	4,58	0,86	0,85	3,30	5,45	7,60	28,00	0,25	0,73	28,00	60,00
S8	5,08	3,50	0,64	0,50	5,78	10,47	64,16	1,70	1,34	45,00	10,00
S9	5,50	1,44	1,29	0,90	3,96	6,97	108,13	2,62	0,78	43,16	23,04
S10	5,20	6,89	2,77	0,08	5,35	15,60	230,10	0,08	1,46	65,70	0,77
S11	5,30	1,90	0,55	0,15	3,40	5,91	25,10	14,32	0,45	42,54	5,63
S12	6,30	4,15	1,20	0,00	2,50	8,12	105,30	16,62	1,85	69,20	0,00
S13	6,90	6,40	1,90	0,00	0,40	9,01	123,00	64,40	2,00	95,60	0,00
S14	6,20	5,50	2,50	0,00	3,60	11,99	152,00	48,30	3,20	70,00	0,00
S15	6,50	4,00	2,00	0,00	3,10	9,32	85,00	112,00	2,30	66,70	0,00
S16	6,80	5,40	2,10	0,00	0,50	8,29	114,00	10,10	2,80	94,00	0,00
S17	6,30	5,90	2,10	0,00	5,00	13,37	144,00	108,10	3,80	62,60	0,00
S18	5,30	1,50	0,90	0,10	4,70	7,39	115,00	3,20	2,10	36,40	3,60
S19	5,60	2,60	0,90	0,10	5,00	8,75	96,00	9,40	2,40	42,90	2,60
S20	5,30	5,80	2,90	0,60	12,00	21,00	118,00	19,00	6,60	42,90	6,20
S21	5,90	4,10	2,10	0,00	4,80	11,32	127,00	20,40	2,90	57,60	0,00
S22	6,30	6,80	2,70	0,00	4,90	15,18	306,00	16,10	4,10	67,70	0,00
S23	6,40	5,80	2,50	0,00	1,80	10,51	162,00	74,20	2,80	82,90	0,00
S24	6,50	5,20	2,00	0,00	3,40	11,09	190,00	84,70	3,20	69,30	0,00
S25	6,70	6,10	2,10	0,00	2,80	11,43	168,00	70,50	3,20	75,50	0,00
S26	6,90	8,40	2,50	0,00	1,20	12,53	170,00	85,40	3,60	90,40	0,00

S27	6,60	6,60	2,50	0,00	2,50	12,07	182,00	84,50	3,10	79,30	0,00
S28	6,50	5,30	1,80	0,00	4,90	12,26	102,00	82,70	3,10	60,00	0,00
S29	6,40	3,90	1,10	0,00	3,40	8,60	77,00	8,90	3,30	60,50	0,00
S30	6,50	3,60	1,20	0,00	2,80	7,74	54,00	7,60	2,70	63,80	0,00
S31	6,80	5,32	1,35	0,01	0,33	7,43	158,00	24,80	3,71	95,56	0,14
S32	5,10	3,59	1,12	0,01	5,45	10,53	140,00	29,50	3,98	48,27	0,20
S33	5,10	3,25	1,23	0,01	4,62	9,37	102,00	14,60	3,69	50,70	0,21
S34	5,60	4,28	1,20	0,01	2,64	8,59	180,00	14,00	3,71	69,26	0,17
S35	4,90	1,90	0,44	0,01	4,79	7,24	43,00	3,70	2,61	33,90	0,41
S36	5,80	6,02	1,31	0,01	3,80	11,46	126,00	6,90	5,08	66,89	0,13
S37	4,70	1,84	0,50	0,05	4,62	7,20	95,00	3,40	3,01	35,86	1,90
S38	4,50	1,43	0,18	0,15	4,13	5,85	41,00	1,10	1,31	29,48	8,00
S39	4,30	1,98	0,39	0,15	6,93	9,39	38,00	9,40	3,27	26,22	5,74
S40	5,10	5,56	1,36	0,10	8,09	16,09	420,00	74,90	4,75	49,75	0,12
S41	5,50	4,47	1,01	0,10	2,97	9,10	245,00	28,90	2,61	67,37	0,16
S42	6,40	5,70	1,09	0,10	1,49	9,24	360,00	67,80	4,75	83,93	0,13
S43	5,70	5,47	1,12	0,10	2,81	9,72	127,00	21,90	4,44	71,15	0,14
S44	5,50	5,32	0,96	0,10	3,80	10,48	157,00	4,60	2,88	63,77	0,15
S45	6,10	4,58	1,51	0,10	2,48	8,72	54,00	2,70	4,59	71,61	0,16
Média	5,74	4,20	1,55	0,18	4,35	10,49	132,18	29,48	3,00	58,25	3,66

397 Potencial hidrogeniônico (pH), cálcio (Ca^{+2}), magnésio (Mg^{+2}), alumínio (Al^{+3}), acidez
398 potencial ($\text{H} + \text{Al}$), potássio (K^{+}), fósforo (P), matéria orgânica (MO), capacidade de troca de
399 cátions (CTC), saturação por bases (V), saturação por alumínio (m).

400

401 **Tabela 4.** Análise granulométrica da camada de 0 a 20 cm dos solos estudados.

Solo	Argila	Silte	Areia	Classe Textural
	-----g kg ⁻¹ -----			
S1	50,00	28,00	22,00	Argila
S2	50,00	28,00	22,00	Argila
S3	43,00	8,00	49,00	Argilo Arenoso
S4	24,60	11,70	63,70	Franco Argilo Arenosa
S5	37,30	14,30	48,40	Argilo Arenosa
S6	23,00	20,00	57,00	Franco Argilo Arenosa
S7	20,00	2,40	77,60	Franco Argilo Arenosa
S8	9,00	4,30	86,70	Areia Franca
S9	2,00	5,00	93,00	Areia
S10	83,20	8,50	8,30	Muito Argilosa
S11	20,70	1,20	78,10	Franco Argilo Arenosa
S12	12,40	2,60	85,00	Areia Franca
S13	20,45	22,57	56,98	Franco Argilo Arenosa
S14	38,37	31,44	30,19	Franco Argilosa
S15	45,88	29,78	24,34	Argila
S16	47,77	26,81	25,42	Argila
S17	38,33	31,73	29,94	Franco Argilosa
S18	39,30	32,50	28,20	Franco Argilosa
S19	56,77	24,91	18,31	Argila
S20	63,08	31,59	5,32	Muito Argilosa
S21	35,02	33,10	31,88	Franco Argilosa
S22	27,69	36,04	36,27	Franco Argilosa

S23	40,76	30,89	28,35	Argila
S24	57,50	27,75	14,75	Argila
S25	39,53	24,61	35,86	Franco Argilosa
S26	41,30	22,71	35,99	Argila
S27	47,76	37,97	14,27	Argila
S28	34,28	21,28	44,44	Franco Argilo Arenosa
S29	55,69	23,75	20,56	Argila
S30	54,14	21,66	24,19	Argila
S31	31,20	10,00	58,80	Franco Argilo Arenosa
S32	37,90	6,70	55,50	Argila Arenosa
S33	44,50	10,00	45,50	Franco Argilo Arenosa
S34	36,20	10,00	53,80	Franco Argilo Arenosa
S35	32,90	8,30	58,80	Franco Argilo Arenosa
S36	34,50	10,00	55,50	Franco Argilo Arenosa
S37	36,20	5,00	58,80	Argila Arenosa
S38	36,20	8,30	55,50	Argila Arenosa
S39	36,20	10,00	53,80	Argila Arenosa
S40	61,20	10,00	28,80	Muito Argilosa
S41	31,20	6,60	62,10	Franco Argilo Arenosa
S42	27,90	6,70	65,50	Franco Argilo Arenosa
S43	37,90	6,70	55,50	Argila Arenosa
S44	47,90	10,00	42,10	Argila
S45	41,20	10,00	48,80	Argila Arenosa

2.2 Reagentes

Os reagentes utilizados foram de grau analítico. O padrão do herbicida clomazone (pureza de 98,3%) e ácido fórmico (diluído em água a 50%) foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich®, em Saint Louis, MO, EUA. A acetonitrila foi adquirida da J. Backer® e água ultrapura foi produzida por osmose reversa da Gehaka®.

Uma solução estoque de clomazone foi preparada na concentração de 1000 mg L⁻¹ em acetonitrila. As soluções de trabalho foram preparadas mediante a diluição da solução estoque em CaCl₂ 10 mmol L⁻¹ em solução aquosa.

2.3 Condições cromatográficas e espectrometria de massa

O UHPLC (*Ultra Performance Liquid Chromatography*) Nexera X2 (Shimadzu®, Tóquio, Japão) é equipado com duas bombas LC - 30AD, um desgaseificador DGU – 20A_{5R}, um auto - Sampler Sil - 30AC, um forno de coluna CTO - 30AC e um CBM –20A controlador. A separação ocorreu em uma coluna Shimadzu® (Coluna Shim-pack XR-ODS III (C18 de tamanho 75 x 2 mm, com partículas de 1,6 µm). A operação do cromatográfico ocorreu com um fluxo de 0,20 mL min⁻¹, volume de injeção de 5 µL e as temperaturas do amostrador e do forno da coluna foram de 15 e 40°C, respectivamente. A fase móvel A (água grau HPLC com 0,1% de ácido fórmico) e fase móvel B (acetonitrila grau HPLC). A eluição

ocorreu de forma isocrática com 70% de B.

O espectrômetro de massa triplo quadrupolo da série LCMS-8040 (Shimadzu®, Tóquio, Japão) com fonte de ionização por eletrospray (ESI) foi operado em modo de ionização positiva. Os parâmetros para o monitoramento de reações múltiplas (MRM) estão resumidos na Tabela 5. A tensão de interface foi ajustada para 4,5 kV, a temperatura da linha de dessolvatação foi de 250°C, fluxo de gás nitrogênio de nebulização com 3 L min⁻¹; temperatura do bloco de 400°C, fluxo de gás nitrogênio de secagem com 15 L min⁻¹; gás argônio de colisão com pressão de 230 kPa.

Tabela 5. Parâmetros cromatográficos e de espectrometria de massa otimizados.

Herbicida	Tempo de retenção (min)	Quantificação			Confirmação		
		MRM transição m/z	DP (V)	CE (V)	MRM transição m/z	D (V)	CE (V)
Clomazone	1,52	240,10 > 125,05	-25	-20	240,10 > 89,05	-20	-50

Monitoramento por reações múltiplas (MRM); potencial de decomposição (DP); e energia de colisão (CE).

2.4 Coeficiente de sorção (Kfs)

A sorção do herbicida nas amostras de solo foi avaliada pelo método “*batch equilibrium*” OECD (2000). O ensaio foi conduzido em triplicata, utilizando soluções de trabalho preparadas nas concentrações 20, 40, 60, 80 e 160 µg L⁻¹, a partir da solução estoque, em CaCl₂ 10 mmol L⁻¹, definidas com base na maior dose da bula comercial recomendada para a cultura do algodão.

No estudo de sorção do clomazone, foi adicionada uma alíquota de 10 ml de solução de trabalho em tubos Falcon contendo 2,00 g de solo isento de herbicida. Em seguida, esses tubos foram agitados verticalmente a 25°C ± 2°C por 14 horas (horas estabelecidas para o tempo de equilíbrio (dados não mostrados)). Posteriormente, as amostras foram centrifugadas a 3.600 rpm durante 5 minutos. Em seguida, 1 mL do sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana de nylon de 0,22 µm para vials de 1,5 mL. A concentração de clomazone das amostras contidas nos vials foi quantificada por UHPLC.

As concentrações do herbicida sorvidas nos solos (Cs e Qs), em mg kg⁻¹, foram calculadas por diferença entre a concentração na solução padrão inicialmente adicionada ao solo e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio analisada. Para a interpretação do processo de sorção, os valores de Ce e Cs foram ajustados pelas isotermas de Freundlich (Equação 1).

Equação (1): $Cs = Kfs Ce^{1/n}$

Onde: Cs = Quantidade de herbicida sorvido ao solo (mg kg^{-1});

Kfs = Capacidade de sorção;

Ce = Quantidade de herbicida na solução de equilíbrio (mg L^{-1});

$1/n$ = constante que caracteriza a não linearidade isotérmica.

2.5 Redes Neurais Artificiais (RNAs)

Foram utilizados modelos de RNAs com rede *perceptron* multicamadas (MLP) para estimar a sorção do clomazone, baseando-se nas propriedades físicas e químicas dos solos. A criação da MLP apresentou três camadas principais (entrada, camada oculta e saída) de neurônios com funções de ativação lineares e não lineares (Figura 1) (TAYEBI et al., 2019). O conjunto de dados foi dividido em dois subconjuntos, onde 95 % das amostras foram utilizados para o treinamento da rede (43 dados) e 5 % dos dados foram para utilizados para o teste (2 dados). As observações usadas no teste eram totalmente independentes das demais observações aplicadas no treinamento, permitindo avaliar a capacidade de generalizar a rede treinada (TARASOV et al., 2018).

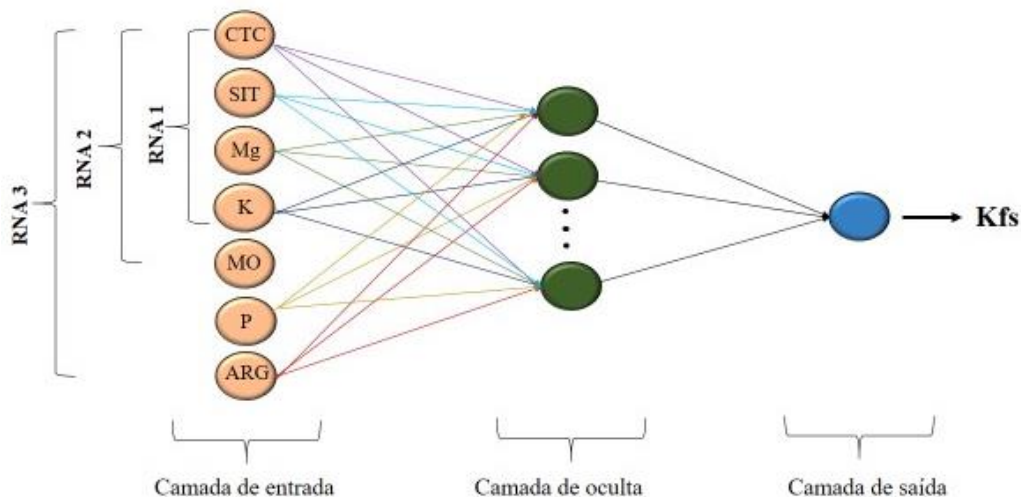


Figura 1. Arquitetura dos modelos de Redes Neurais Artificiais MLP adotadas neste estudo.

Na camada de entrada (inputs) foram utilizadas as variáveis físicas e químicas dos solos (Tabela 3 e 4). Essas propriedades foram selecionadas após análise de correlação de Pearson. A camada oculta é responsável por identificar os padrões não-lineares dos dados e ativa-los, utilizando funções, como: linear, tangente hiperbólica, logística e a exponencial. A camada de saída (outputs) das RNAs foi o coeficiente de sorção do herbicida clomazone. Para que o modelo atribuisse os pesos representativos às variáveis, todos os dados foram

padronizados, eliminando problemas de variáveis com diferentes unidades de medidas (BONELLI et al., 2017).

As RNAs foram confeccionadas a partir da técnica de *feature selection* (FS), que tem como objetivo aumentar a precisão do modelo. Esse processo estatisticamente falando, é eficiente no processamento de dados (BACHRI et al., 2017). Foi escolhido o qui-quadrado como método de seleção das propriedades por apresentar alto desempenho, principalmente em dados multiclases (SUMAIYA THASEEN; ASWANI KUMAR, 2017). O qui-quadrado calcula a correlação de cada variável individualmente (Equação 2). O software Statistica® versão 14.0 foi utilizado para realizar o procedimento estatístico (STATSOFT 561 Inc., Tulsa, OK, USA).

$$\text{Equação (2): } \chi^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{E_i - O_i}{E_i} \right)^2$$

Onde: E_i = o valor esperado dentro da classe;

O_i = valor observado dentro da classe.

O desempenho das RNAs para predição do coeficiente de sorção do herbicida clomazone nos solos foi avaliado através de parâmetros estatísticos, como a precisão e o erro. Os critérios foram: coeficiente de determinação (R^2), erro relativo absoluto médio ($RMSE$), erro absoluto médio (MAE), o erro médio de estimativa (MBE) e o coeficiente de correlação de Pearson (r). O R^2 fornece a medida da variabilidade dos dados reproduzidos pelo modelo e os observados. O $RMSE$ está relacionado ao desempenho a curto prazo das correlações permitindo a comparação termo a termo dos desvios entre os valores observados e os calculados. O MBE fornece informações sobre o desempenho a longo prazo, indicando se o modelo tem tendência a superestimar quando positivo, ou subestimar quando negativo. O r foi utilizado para testar a relação linear entre os valores medidos e calculados. Os valores de R^2 , $RMSE$, MAE , MBE e r foram obtidos através das Equações (3), (4), (5), (6) e (7), respectivamente.

$$\text{Equação (3): } R^2 = 1 - \frac{SS_{RES}}{SS_{TOT}} = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}$$

$$\text{Equação (4): } RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}$$

$$\text{Equação (5): } MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\hat{y}_i - y_i|$$

Equação (6): $MBE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - Y_i)$

Equação (7): $r = \frac{\sum (\hat{Y}_i - Y_i)(\hat{Y}_i - Y_i)}{\sqrt{(\sum (\hat{Y}_i - Y_i)^2)(\sum (\hat{Y}_i - Y_i)^2)}}$

Onde: n = número de observações;

Y_i = valor de Kfs aferido nos solos;

$\hat{Y}_i$ = valor de Kfs predito pelo modelo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Correlação entre as variáveis físicas e químicas do solo e o coeficiente de sorção (Kfs)

A estatística multivariada e a análise de correlação de Pearson demonstraram as correlações entre as propriedades físicas e químicas do solo e o coeficiente de sorção do clomazone (Tabela 6). A omissão de variáveis independentes altamente correlacionadas é de fundamental importância para as análises estatísticas multivariadas ou as Redes Neurais Artificiais (RNAs). Selecionar propriedades com baixa correlação linear entre si reduz problemas de multicolinearidade. Sendo assim, uma vez existindo problemas de multicolinearidade nos modelos de regressão, o erro padrão se torna elevado, impedindo a variável dependente de ser estimada (DISATNIK; SIVAN, 2016).

Tabela 6. Correlação de Pearson entre as variáveis físicas e químicas do solo e os coeficientes de sorção para o herbicida clomazone em solos brasileiros.

Variáveis	pH	Ca ²⁺	Mg ³⁺	Al ³⁺	H + Al	K ⁺	P	MO	CTC	V	m	Argila	Silte	Areia	Kfs
pH	1,00	0,70*	0,66*	-0,38*	-0,58*	0,29	0,53*	0,33*	0,30	0,84*	-0,46*	0,12	0,53*	-0,35*	0,43*
Ca ²⁺		1,00	0,70*	-0,40*	-0,34*	0,61*	0,54*	0,57*	0,70*	0,83*	-0,50*	0,37*	0,38*	-0,45*	0,54*
Mg ³⁺			1,00	-0,23	-0,16	0,40*	0,46*	0,13	0,68*	0,60*	-0,28	0,30	0,61*	-0,52*	0,13
Al ³⁺				1,00	0,18	-0,24	-0,22	-0,40*	-0,22	-0,37*	0,98*	-0,33*	-0,31	0,39*	-0,25
H + Al					1,00	0,04	-0,19	-0,13	0,39*	-0,75*	0,20	0,14	-0,1	-0,04	-0,26
K ⁺						1,00	0,42*	0,54*	0,64*	0,41*	-0,31	0,31	0,18	-0,31	0,64*
P							1,00	0,33*	0,40*	0,47*	-0,27	0,18	0,52*	-0,38*	0,53*
MO								1,00	0,38*	0,45*	-0,50*	0,33*	0,17	-0,32*	0,72*
CTC									1,00	0,27	-0,30	0,45*	0,36*	-0,50*	0,29
V										1,00	-0,45*	0,17	0,33*	-0,28	0,50*
m											1,00	-0,39*	-0,32*	0,44*	-0,34*
Argila												1,00	0,35*	-0,88*	0,12
Silte													1,00	-0,74*	0,11
Areia														1,00	-0,14
Kfs															1,00
Média	5,82	4,22	1,49	0,16	3,85	129,88	29,52	2,77	9,95	89,78	3,63	37,68	16,70	45,61	5,50
D.P.	0,76	1,99	0,73	0,54	1,85	86,76	35,13	1,22	2,80	19,64	10,53	15,50	10,85	21,84	3,61

Potencial hidrogeniônico (pH); Cálcio (Ca²⁺); Magnésio (Mg²⁺); Alumínio (Al³⁺); Acidez Potencial (H + Al); Potássio (K⁺); Fósforo (P); Matéria Orgânica (MO); Capacidade de Troca de Cátions; (CTC), Saturação por Bases (V); Saturação por Alumínio (m). Desvio Padrão (D.P.); * Correlações significativas ao p-valor $\leq 0,05$.

A MO do solo demonstrou uma correlação positiva significativa ($r = 0,54$, $p \leq 0,05$) com o teor de potássio (K⁺) do solo (Tabela 6). Normalmente, solos intemperizados com alto teor de argila e matéria orgânica indicam retenção de K⁺ nos sítios de troca (MARQUES

JÚNIOR et al., 2008). Houve correlação positiva significativa entre a saturação por bases (V) o potencial hidrogeniônico (pH) ($r = 0,84$, $p \leq 0,05$) (Tabela 6). A alta correlação pode estar relacionado a liberação de cargas negativas dependentes do pH, principalmente aqueles solos com argila tipo 1:1, altamente intemperizados (KHAWMEE et al., 2013). Isso eleva a adsorção de cátions de reação básica, explicando a alta correlação entre V e pH nos solos estudados neste trabalho.

Outras correlações significativas foram observadas entre as propriedades físicas e químicas do solo. Como exemplos, correlações negativas ($r = -0,32$, $-0,74$ e $-0,50$, $p \leq 0,05$, respectivamente) entre a areia com as variáveis MO, silte e CTC (Tabela 6). Além disso, as propriedades areia e argila apresentaram a maior correlação negativa significativa ($r = -0,88$, $p \leq 0,05$) (Tabela 6). A areia apresentou correlações negativas com todas as propriedades dos solos estudados, significativas ou não. O silte apresentou correlação positiva significativa com o fósforo (P) e o magnésio (Mg^{2+}) ($r = 0,52$ e $0,61$, $p \leq 0,05$, respectivamente). A relação da disponibilidade de fósforo no solo é feita com base na classe textural do mesmo. Dessa forma, solos de textura média, como é o caso de solos siltosos, apresentam alta correlação com os teores de P (MOREIRA et al., 2006). Outra correlação significativa positiva observada foi entre o silte e a CTC ($r = 0,36$, $p \leq 0,05$, Tabela 6). Assim sendo, todas as 14 variáveis físicas e químicas dos solos tiveram uma importância significativa e foram utilizadas como entradas (input) para estimar o coeficiente de sorção do herbicida clomazone.

A correlação entre as propriedades físicas e químicas do solo e o coeficiente de sorção (Kfs) também foi avaliada. Houve correlação significativa positiva entre o pH, Ca^{2+} , K^+ , P, MO e V (0,43, 0,54, 0,64, 0,53, 0,72 e 0,50, $p \leq 0,05$, respectivamente) e correlação significativa negativa com a saturação por alumínio (m) ($r = -0,34$, $p \leq 0,05$) (Tabela 6). Esse resultado, demonstra a alta capacidade de modelos lineares para estimar esse coeficiente. Estudos já demonstraram que a sorção pode apresentar relações lineares com algumas propriedades físicas e químicas do solo, como é o caso do pH e a MO (AZCARATE et al., 2015; MENDES et al., 2016; JIANG et al., 2018). A sorção de um determinado herbicida depende de diferentes propriedades e interações entre eles, que na maioria das vezes é complexa e não linear (SINGH; SINGH, 2012; SILVA et al., 2021). Nesse sentido, as RNAs – MLP podem compreender, aprender e explicar essa relação. Apesar dos neurônios realizarem uma transformação linear na camada de entrada, uma transformação não linear é estabelecida pela função de ativação, permitindo modelos com alta precisão (BHATTACHARYYA et al., 2014).

3.2 Uso de RNAs para predição do coeficiente de sorção (Kfs) utilizando *feature selection* (FS)

Diferentes estruturas foram aplicadas para selecionar as RNAs com melhor desempenho para predição do Kfs. Para selecionar as melhores arquiteturas, a análise de *feature selection* (FS) foi realizada para classificar as variáveis quanto seu grau de importância em relação ao Kfs. As RNAs foram treinadas, validadas e testadas variando o número de entradas. Desta maneira, é ressaltado a importância do método FS para seleção de entradas de RNA e foi possível devido a exclusão do efeito relacionado ao número de variáveis de entrada. A técnica de *feature selection* (FS) visa aumentar a precisão do modelo, selecionando propriedades do solo relevantes que tenham uma maior correlação com a camada de saída (VISALAKSHI, RADHA, 2014).

Segundo a análise FS, os melhores preditores em ordem decrescente de importância foram: CTC, Silte, Mg, K, MO, P e Argila (Tabela 7). Todas essas variáveis foram combinadas para construção das RNAs. Quanto maior a importância do preditor selecionado pela análise FS, maior a capacidade do atributo em representar as variações existentes entre os dados gerados. A CTC foi o atributo mais importante de acordo com a FS (Tabela 7). A argila, comumente correlacionada com a capacidade de sorção de pesticidas no solo, não apresentou grande importância para predição do valor de Kfs para o herbicida clomazone. No entanto, o silte demonstrou como a segunda variável de maior importância. A maior ou menor presença de colóides de argila capazes de adsorver herbicidas não iônicos pode ser representada indiretamente pelo teor de silte no solo, isso devido ao alto grau de correlação positiva entre o silte e a argila (MELO et al., 2008; MARCO-BROWN et al., 2014; GÉRARD, 2016).

Tabela 7. Importância dos preditores para a sorção do clomazone nos solos de acordo com a análise *feature selection*.

Variável	Preditores do Kfs	
	R ²	Valor de F
CTC	0,68	11,21
Silte	0,59	11,00
Mg ²⁺	0,57	8,39
K ⁺	0,54	24,97
MO	0,47	8,96
P	0,45	35,49
Argila	0,43	16,10
H+Al	0,36	4,40

M	0,35	11,14
V	0,33	6,82
Areia	0,31	3,55
Ca ²⁺	0,27	16,21
Al ³⁺	0,24	6,58
Ph	0,19	3,14

Potencial hidrogeniônico (pH); Cálcio (Ca²⁺); Magnésio (Mg²⁺); Alumínio (Al³⁺); Acidez Potencial (H+Al); Potássio (K⁺); Fósforo (P); Matéria Orgânica (MO); Capacidade de Troca de Cátions; (CTC), Saturação por Bases (V) e Saturação por Alumínio (m).

As RNAs apresentaram valores de MBE próximos a 0, tanto para a fase de treinamento e validação quanto na fase de teste (Tabela 8), demonstrando que as RNAs criadas não resultam em nenhuma tendência para sobrestimar ou subestimar os valores de Kfs preditos. Quanto mais próximos de 0 esses valores, menor é o erro para seleção do modelo (CHALOULAKOU et al., 2003). Durante a fase de treinamento e validação, as RNAs considerando 7 e 4 variáveis de entrada apresentaram valores de R^2 superior a 0,70 e r superior a 0,80 (Figura 2 e Tabela 8). O MAE variou entre 0,95 a 1,08, respectivamente, e o RMSE variou entre 1,73 a 1,86, respectivamente, durante a fase de treinamento e validação (Tabela 8). Quanto mais os valores de R^2 se aproximam de 1, mais preciso é o modelo (ABDIPOUR et al., 2019). A RNA com 5 entradas, ou seja, CTC, Silte, Mg, K e MO demonstrou o pior desempenho durante a fase de treinamento e validação, com valor de R^2 e r igual a 0,56 e 1,87, respectivamente (Figura 2 e Tabela 8). O MAE e RMSE foi igual a 1,27 e 2,15, respectivamente (Tabela 8). A redução do número de variáveis de entrada aumentou a capacidade de treinamento das RNAs. A redução do número variáveis de entrada correlacionadas com a variável de saída eleva o número de dimensões do modelo, e consequentemente, a probabilidade desse modelo em se ajustar aos dados durante o treinamento e validação (MEHTA et al., 2019). Outro fator que deve ser levado em consideração, é que quanto menor for o número de neurônios melhor é a eficiência do modelo (EBRAHIMI et al., 2017).

Tabela 8. Desempenho das Redes Neurais Artificiais (RNAs) durante as etapas de treinamento, validação e teste para estimar o coeficiente de sorção (Kfs) do clomazone em solos brasileiros.

	Variáveis de entrada		
	7	5	4
Função de Ativação (Camada oculta)	Exponencial	Logística	Exponencial
Função de Ativação (Camada de saída)	Exponencial	Logística	Tangente Hiperbólica
Arquitetura da Rede	7 - 20 - 1	5 - 10 - 1	4 - 28 - 1
Entrada	CTC; Silte; Mg; K; MO; P e Argila	CTC; Silte; Mg; K e MO	CTC; Silte; Mg e K
Treinamento e Validação			
<i>BEM</i>	-0,05	-0,07	0,005
<i>MAE</i>	0,95	1,27	1,08
<i>RMSE</i>	1,73	2,15	1,86
<i>R</i>	0,86	1,87	0,83
<i>R</i> ²	0,73	0,56	0,70
Teste			
<i>BEM</i>	-0,29	-0,31	-0,11
<i>MAE</i>	1,07	1,29	1,23
<i>RMSE</i>	1,81	5,00	1,79
<i>R</i>	0,92	0,93	0,92
<i>R</i> ²	0,83	0,82	0,84

Matéria Orgânica (MO); Capacidade de Troca de Cátions (CTC); Fósforo (P); Magnésio (Mg); Potássio (K); Erro Médio da Estimativa (MBE); Erro Absoluto Médio (MAE); Erro Relativo Absoluto Médio (RMSE); Coeficiente de Correlação de Pearson (r); Coeficiente de Determinação (R²).

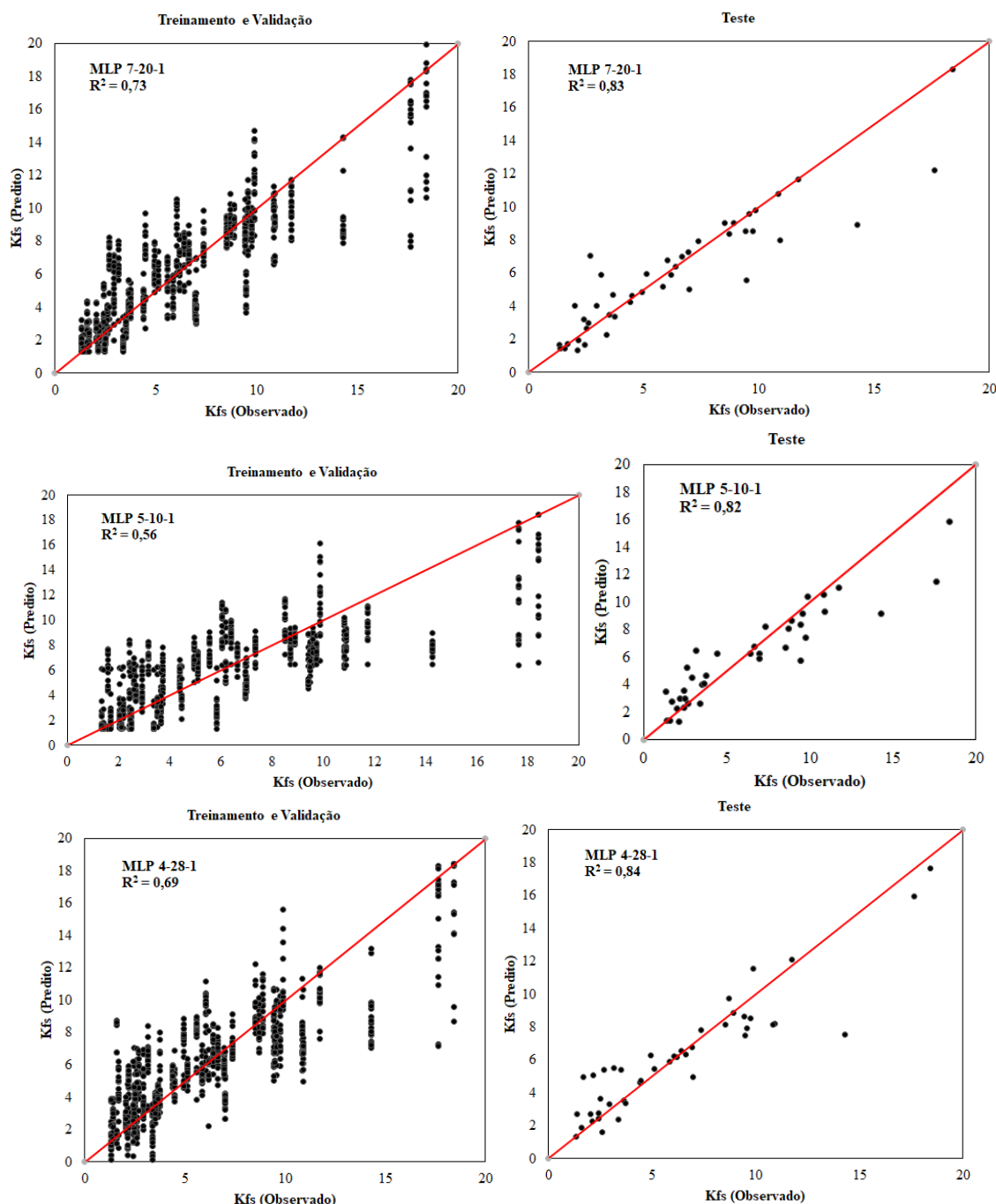


Figura 2. Dispersão dos valores de coeficiente de sorção (Kfs) preditos e observados para o clomazone em solos brasileiros, obtidos pelas redes neurais artificiais (RNAs) durante as fases de treinamento, validação e teste.

A partir da análise de FS, a RNA com 4 entradas (CTC, Silte, Mg e K) resultou no melhor desempenho para predição do Kfs na fase de teste, alcançando valores de R^2 e r iguais a 0,84 e 0,92, respectivamente (Figura 2 e Tabela 8). O MAE e RMSE apresentou 1,23 e 1,79, respectivamente (Tabela 8). As demais redes apresentaram bom desempenho. No entanto, a RNA com 4 entradas apresentou parâmetros com menores erros e sobressaiu em relação as

outras redes. Outra vantagem que podemos observar, é a baixa quantidade de variáveis de entrada que são necessárias para gerar um modelo eficiente, tornando a análise de fácil manuseio e aplicabilidade. As RNAs criadas a partir de 7 e 5 entradas, obtiveram valores de R^2 variando entre 0,82 a 0,83, respectivamente; e r variando entre 0,92 a 0,93 (Figura 2 e Tabela 8) na fase de teste. O MAE variou entre 1,07 a 1,29, respectivamente (Tabela 8); e RMSE variando entre 1,51 e 5,00, respectivamente, na fase de teste (Tabela 8). Mesmo as RNAs com 7 e 5 entradas apresentando desempenho inferior durante a fase de treinamento e validação ($R^2 = 0,73$ e $0,56$), elas estimaram com precisão os casos durante a fase de teste ($R^2 = 0,83$ e $0,82$). Esse comportamento é frequente em RNAs com *overview* (YING, 2019, YEUNG et al., 2015). Ou seja, as RNAs com 7 e 5 entradas obtiveram baixa taxa de aprendizagem a partir dos dados de treinamento e validação, aumentando a sua capacidade de generalização para outros conjuntos de dados durante a predição do Kfs.

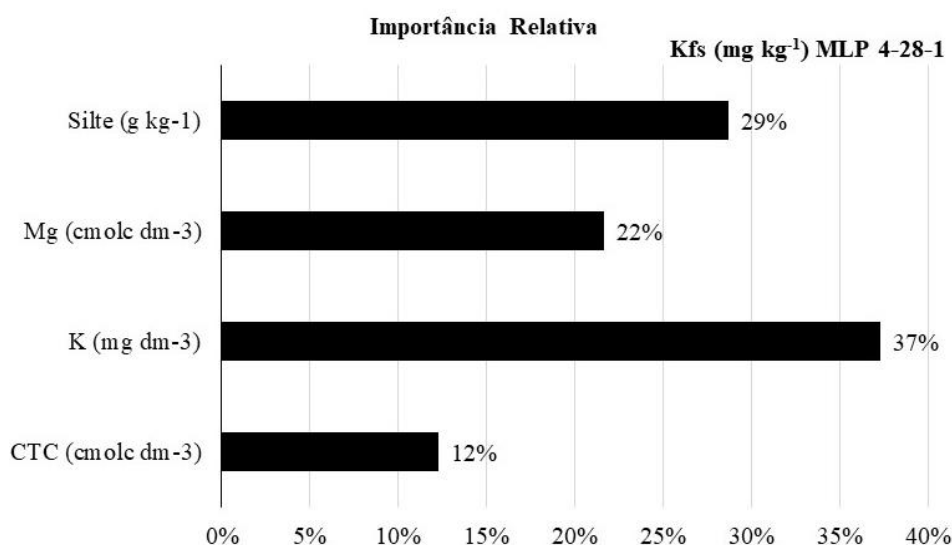
O baixo desempenho da RNA com 5 entradas pode estar associado a baixa capacidade de aprendizagem dessa rede durante o treinamento e validação ($R^2 = 0,56$). Possivelmente, as variáveis MO, P e Argila, apesar de afetarem normalmente a sorção de pesticidas no solo, não foram capazes de atender toda a complexidade existente entre os diferentes tipos de solo e capacidade de sorção deles para o herbicida clomazone. Por outro lado, a RNA criada a partir de 4 propriedades de entrada, como a CTC, Silte, Mg e K, apresentou satisfatória capacidade de predição para os valores de Kfs do clomazone durante as fases treinamento, validação e teste.

Esse estudo sugeriu que essas variáveis associadas a uma arquitetura com 28 Nós na camada-oculta, permitiram a rede aprender padrões existentes entre os solos e a capacidade de sorção deles. Além disso, a RNA com 4 variáveis de entrada não sofreu *overfitting* durante o treinamento e validação, uma vez que os casos foram estimados com precisão na fase de teste ($R^2 = 0,84$). Consequentemente, a RNA com 4 variáveis pode ser aplicada para estimar com precisão superior a 0,80 os valores de Kfs dos solos que não pertencem ao subconjunto de dados de treinamento.

3.3 Análise de sensibilidade da RNA com melhor desempenho

A análise de sensibilidade foi utilizada e permite verificar a importância relativa de cada variável de entrada usada para criação da RNA de melhor desempenho (BELOUZ et al. 2022; BEHERA et al., 2012). Essa análise foi aplicada à RNA que demonstrou melhor desempenho durante o treinamento, validação, e consequentemente, teste para predição do

709 coeficiente de Kfs do clomazone. A RNA escolhida foi a MLP com 4 variáveis de entrada e
 710 28 nós na camada oculta para o Kfs (MLP 4-28-1) (Figura 3).



711

712 **Figura 3.** Sensibilidade das Redes Neurais Artificiais (RNAs) com melhor desempenho para
 713 predição da sorção (Kfs), a partir de dados ajustados pela equação de Freundlich, do
 714 clomazone em solos brasileiros.

715

716 As variáveis com maior importância para a confecção da RNA usada para predição do
 717 Kfs foram: o teor de K (37%), Silte (29%), Mg³⁺ (22%) e CTC (12%) (Figura 3). Geralmente
 718 a MO (palhada, serapilheira ou material em excesso da superfície) é o atributo do solo que
 719 mais influência na sorção do clomazone. Esse material rico em carbono, via de regra, está na
 720 camada de solo quando da aplicação de herbicidas (SILVA et al., 2007; ĐUROVIĆ et al.,
 721 2008; SILVA et al., 2012a; UMILJENDIĆ et al., 2013). No entanto, esse atributo não foi
 722 importante para predição da sorção do clomazone nesse estudo. A sorção de herbicidas
 723 pertencentes ao grupo das isoxazolidinonas pela matéria orgânica é muito complexa e
 724 depende, além de sua concentração no solo, da sua composição química, que pode variar
 725 dependendo do material de origem e grau de decomposição.

726

727 Alguns estudos já observaram o papel da CTC e do Silte sobre a sorção do clomazone
 728 no solo (WEN-TIEN; CHI-WEI, 2006; GUNASEKARA et al., 2009; KALUĐEROVIĆ et al.,
 729 2020). A superfície dos minerais de argila é hidrofílica, o que torna esses minerais
 730 adsorventes fracos para poluentes orgânicos, apresentando cargas negativas e capazes de
 731 interagir com as cargas negativas e positivas do herbicida (KALUĐEROVIĆ et al., 2020).
 732 Sendo assim, o teor de minerais (CTC) e o tamanho da área específica do silte interferem
 significativamente na sorção do clomazone, já que ele é altamente solúvel em água (1100 mg

dm⁻³) e apresenta moderada mobilidade no solo (Koc = 150-562 dm³ kg⁻¹) (LI et al., 2004). Outro fator que pode ser levado em consideração em relação ao silte, é que a argila possui um papel mais importante para a sorção de herbicidas no solo como reportado anteriormente. No entanto, a correlação significativa positiva entre silte e argila pode explicar a variação entre a sorção dos solos estudados (SILVA et al., 2013, FREITAS et al., 2014). Consequentemente, essas propriedades do solo tiveram influência na sorção do clomazone, resultando em alta importância para formação da RNA para predição do Kfs.

A importância relativa do Mg²⁺ (22%) na MPL 4-28-1 nos processos de sorção é pouco discutido na literatura. Alguns trabalhos relatam o efeito desse atributo sobre a sorção de pesticidas orgânicos. Cátions mono ou bivalentes podem precipitar pesticidas orgânicos (PEIXOTO et al., 2015; DRZEWIECKA-ANTONIK et al., 2017). Além disso, a precipitação também compõe o processo de sorção de moléculas pelo solo. Provavelmente o Mg²⁺ pode estabelecer ligações entre as moléculas de clomazone em regiões de maior densidade eletrônica. Outra hipótese relacionada a importância do Mg²⁺ como variável preditiva de Kfs é devido a possível competição alostérica entre o clomazone e esse cátion por sítios negativos de adsorção no solo, afetando a sorção dos solos para esse herbicida. Consequentemente, essa variável possui uma maior importância para definir a sorção do clomazone.

O K⁺ foi a variável com maior importância (37%) para a construção da RNA para predição do Kfs (Figura 3). SILVA et al. (2012b) e MATOS et al. (2015) observaram que a adição de vinhaça em solo argiloso aumentou o teor de potássio e consequentemente a capacidade de sorção do clomazone. O aumento da retenção desse íon no solo pode estimular a competição as moléculas do clomazone pelos sítios de adsorção disponíveis no solo (NICOCELLI et al., 2012). A incorporação de MO no solo pode alterar a saturação de cátions na solução do solo, o que afeta direta ou indiretamente os mecanismos de sorção (FERNÁNDEZ-BAYO et al., 2009). Como demonstrado nesse estudo, o teor de potássio no solo pode interferir significativamente na sorção do clomazone, isso porque o K⁺ é um cátion menos fortemente hidratado. O tipo de cátion trocável influencia fortemente o estado de hidratação dos argilominerais, deixando assim as superfícies de siloxano de argila mais neutras e disponíveis para adsorção (LI et al., 2003; LI et al., 2004; LI et al., 2006). Consequentemente, esse atributo do solo teve a maior influência na sorção do clomazone, resultando em alta importância para formação da RNA para predição do Kfs.

3.4 RNA como alternativa de suporte para recomendação de aplicação do clomazone

A recomendação para a aplicação em pré-emergência do clomazone descrita na bula

comercial do Gamit® 360 CS FMC®, sugere a divisão da dose em 2 níveis conforme o teor de argila no solo. As doses variam entre 360 g i.a. ha⁻¹ (textura arenosa) e 1260 g i.a. ha⁻¹ (textura argilosa). Esse único critério pode causar erros durante a tomada de decisão no momento da aplicação, já que considera apenas a argila como variável indireta para inferir a capacidade de sorção do clomazone no solo. Sendo assim, propomos nesse estudo uma alternativa para recomendação de doses de clomazone aplicado em pré-emergência baseada nos valores preditos para a sorção (Kfs) em diferentes solos brasileiros. Nessa proposta, as doses podem ser definidas de acordo com o valor relativo de Kfs predito de cada solo a partir das variáveis K⁺, Silte, Mg²⁺ e CTC, pela RNA MLP 4-28-1.

A proposta de recomendação de doses do herbicida clomazone aplicado em pré-emergência foi realizada considerando os valores preditos para o coeficiente de sorção (Kfs) do clomazone para todos os solos estudados. Nessa alternativa, as doses podem ser definidas de acordo com o valor relativo de Kfs de cada solo predito a partir das variáveis de entrada (Equação 8).

$$\text{Equação (8): } Dose_{min} + \left(\frac{Dose_{max} - Dose_{min}}{(Kfs_i - Kfs_j)} * Kfs_{predito} \right)$$

Onde: $Dose_{min}$ e $Dose_{max}$ = dose mínima e máxima recomendada pela bula comercial do Gamit® 360 CS FMC® (AGROFIT, 2022);

Kfs_i e Kfs_j = capacidade máxima e mínima de sorção estimada pela RNA;

$Kfs_{predito}$ = capacidade máxima de sorção estimada pela RNA para casos (solos).

Houve uma correlação de 0,91 entre o Kfs observado e o Kfs predito. A comparação entre as doses recomendadas proposta pela metodologia com a bula comercial disponível para o clomazone foi realizada considerando a recomendação para a cultura do algodão. Os resultados dessa comparação são mostrados na Tabela 9. As doses definidas com base na sorção estimada para os solos do conjunto de teste variaram entre 432 a 1332 g i.a. ha⁻¹ (Tabela 9). O solo S19 tem 58% de argila e é classificado como argiloso, portanto, uma dose alta (1260 g i.a. ha⁻¹) deverá ser aplicada segundo a bula comercial do clomazone. No entanto, esse solo possui baixa sorção entre os solos (Tabela 9).

Tabela 9. Doses recomendadas a partir da bula comercial do Gamit® 360 CS e da RNA criada para predição do coeficiente de sorção (Kfs) para os solos do conjunto de teste.

Solo	Kfs (Observado)	Kfs (Predito)	MO (dag dm ⁻³)	Classe Textural	Argila (g kg ⁻¹)	Dose recomendada pela bula (g i.a. ha ⁻¹)	Dose recomendada pela RNA (g i.a. ha ⁻¹)
------	--------------------	------------------	-------------------------------	-----------------	---------------------------------	--	---

S01	11,73000	12,09343	3,41	Argila	50,00	1260	1044
S02	4,950000	6,309884	2,72	Argila	50,00	1260	720 (Redução de 42%)
S03	2,420000	2,430198	6,64	Argilo Arenoso	43,00	810	518,4
S04	2,170000	5,05689	1,77	Franco Argilo Arenosa	24,60	360	648 (Aumento de 80%)
S05	2,450000	2,772302	1,51	Argilo Arenosa	37,30	810	504
S06	2,13000	2,252000	0,58	Franco Argilo Arenosa	23,00	360	468
S07	1,40000	2,70641	0,73	Franco Argilo Arenosa	20,00	360	504
S08	2,510000	3,622200	1,34	Areia Franca	9,00	360	576
S09	1,68000	4,97739	0,78	Areia	2,00	360	648
S10	1,59000	1,909428	1,46	Muito Argilosa	83,20	1260	468 (Redução de 73%)
S11	3,380000	2,393901	0,45	Franco Argilo Arenosa	20,70	360	504
S12	5,840000	5,913126	1,85	Areia Franca	12,40	360	684 (Aumento de 90%)
S13	2,680000	5,400918	2,00	Franco Argilo Arenosa	20,45	360	648
S14	3,170000	5,511837	3,20	Franco Argilosa	38,37	810	648
S15	4,480000	4,750291	2,30	Argila	45,88	1260	612
S16	2,600000	1,623397	2,80	Argila	47,77	1260	432 (Redução de 65%)
S17	8,730000	9,750763	3,80	Franco Argilosa	38,33	810	900
S18	3,740000	3,361396	2,10	Franco Argilosa	39,30	810	540
S19	6,950000	6,771759	2,40	Argila	56,77	1260	720
S20	6,180000	6,192479	6,60	Muito Argilosa	63,08	1260	684
S21	9,480000	7,479552	2,90	Franco Argilosa	35,02	810	819
S22	8,530000	8,132489	4,10	Franco Argilosa	27,69	810	792
S23	6,650000	6,339992	2,80	Argila	40,76	1260	720
S24	8,910000	8,876948	3,20	Argila	57,50	1260	864
S25	14,29000	7,545999	3,20	Franco Argilosa	39,53	810	792
S26	9,740000	8,557852	3,60	Argila	41,30	1260	828
S27	7,360000	7,803832	3,10	Argila	47,76	1260	792
S28	9,440000	8,634188	3,10	Franco Argilo Arenosa	34,28	810	828
S29	4,410000	4,640624	3,30	Argila	55,69	1260	612
S30	3,520000	5,424093	2,70	Argila	54,14	1260	648
S31	10,85000	8,168833	3,71	Franco Argilo Arenosa	31,20	810	828
S32	9,590000	7,908987	3,98	Argila Arenosa	37,90	810	792
S33	5,120000	5,449867	3,69	Franco Argilo Arenosa	44,50	810	648
S34	6,050000	6,254693	3,71	Franco Argilo Arenosa	36,20	810	720
S35	2,03000	2,710029	2,61	Franco Argilo Arenosa	32,90	810	504
S36	6,410000	6,537065	5,08	Franco Argilo Arenosa	34,50	810	720
S37	2,940000	3,295065	3,01	Argila Arenosa	36,20	810	540
S38	1,33000	1,32526	1,31	Argila Arenosa	36,20	810	432
S39	3,660000	3,560296	3,27	Argila Arenosa	36,20	810	540
S40	9,880000	11,57597	4,75	Muito Argilosa	61,20	1260	1008
S41	17,64000	15,93947	2,61	Franco Argilo Arenosa	31,20	810	1224
S42	18,44000	17,63999	4,75	Franco Argilo Arenosa	27,90	810	1332
S43	10,92000	8,203137	4,44	Argila Arenosa	37,90	810	828
S44	5,57000	7,934470	2,88	Argila	47,90	1260	792

S45	6,990000	4,962833	4,59	Argila Arenosa	41,20	810	648
Aplicação média (g i.a. ha⁻¹)						878,4	702

798 ¹ Dose recomendada a partir da bula, de 360 à 1260 (g i.a. ha⁻¹) para a cultura do Algodão.

799

800 A aplicação de maiores doses em solos com menor capacidade de sorção, como
 801 observado para os solos S29 e S30, pode elevar o risco de contaminação ambiental devido a
 802 maior concentração disponível do herbicida na solução do solo (SOUZA et al., 2020). Além
 803 disso, a aplicação de doses maiores sobre solos com menor capacidade de sorção podem
 804 afetar a seletividade do herbicida nas culturas comerciais, causando fitointoxicação nas
 805 plantas quando expostas a maiores concentrações do herbicida na solução do solo
 806 (FERREIRA et al., 2015).

807 A superdosagem e a subdosagem também é um problema recorrente, como observado
 808 para o solo S41. Sendo assim, a eficiência agronômica do herbicida pode ser reduzida devido
 809 a quantidade insuficiente de herbicida aplicada no solo para controle satisfatório das plantas
 810 daninhas e ainda podendo selecionar biótipos com resistência genética. A predição indireta do
 811 coeficiente de sorção por meio das propriedades físicas e químicas do solo pode ser
 812 alternativa para recomendação mais precisa e segura do clomazone, evitando equívocos
 813 mencionados anteriormente devido aos critérios adotados pela bula comercial.

814 O critério baseado no Kfs do solo permitiu a recomendação de doses baixas para solos
 815 com sorção reduzida e doses altas para solos com maior sorção do clomazone. Dessa forma,
 816 levando em consideração o total aplicado de clomazone recomendado pela bula comercial em
 817 todos os 45 solos estudados, a RNA foi capaz de resultar em dose média de 702 g i.a. ha⁻¹,
 818 valor 20% inferior à média geral observada se considerada a recomendação oficial de bula
 819 (MAPA, Agrofit, 2022) (Tabela 9). Considerando ainda que a maioria dos solos agrícolas
 820 onde se usa o clomazone é considera de textura argilosa, a redução pode ainda ser muito
 821 superior, se validada a nova recomendação.

822 Esse procedimento aumenta a eficiência no uso desse herbicida, considerando também
 823 a precisão da RNA criada para predição do Kfs dos solos. Futuramente, estudos visando a
 824 validação biológica e agronômica dessas recomendações baseadas no coeficiente de sorção do
 825 solo estimado por modelos matemáticos podem viabilizar a adoção em larga escala para as
 826 diferentes culturas agrícolas. Uma vez validados, esses modelos também poderão integrar
 827 sistemas de agricultura de precisão para garantir a aplicação em taxa variável de herbicida
 828 gerando mais acessibilidade e inclusão digital para os produtores, permitindo o controle eficaz
 829 de plantas daninhas com maior segurança para cultura e o meio ambiente.

4 CONCLUSÕES

Neste estudo, as redes neurais artificiais foram treinadas e testadas quanto a sua capacidade de generalização para prever a sorção do herbicida clomazone a partir de dados obtidos pela equação de Freundlich. As redes neurais artificiais foram capazes de prever o coeficiente de sorção utilizando as propriedades físicas e químicas do solo. O modelo com melhor performance para prever o coeficiente de sorção foram aqueles com 4 entradas, sendo eles: K^+ , Silte, Mg^{2+} e CTC, pela RNA MLP 4-28-1. Na análise de sensibilidade para atribuir a importância relativa de cada variável, realizada no modelo com melhor desempenho, o teor de K^+ e Silte se destacaram, com maior importância para prever o coeficiente de sorção. Ocorreu uma correlação de 0,91 entre o Kfs observado e o Kfs predito.

REFERÊNCIAS

- ABDIPOUR, M.; YOUNESSI-HMAZEKHANLU, M.; RAMAZANI, S. H. R. Artificial neural networks and multiple linear regression as potential methods for modeling seed yield of safflower (*Carthamus tinctorius* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 12, p. 185-194, 2019.
- AGBAOGUN, B. K.; FISCHER, K. Adsorption of phenylurea herbicides by tropical soils. **Environmental monitoring and assessment**, v. 192, n. 4, p. 1-20, 2020.
- AGROFIT, 2022. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Disponível em: <https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 01 Dez. 2022.
- ARIAS-ESTEVEZ, M. et al. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 123, p. 247-260, 2008.
- AZCARATE, M. P. et al. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 4, p. 229-237, 2015.
- BHATTACHARYYA, A.; GHOSH B.; DAS, S. P. Degradation dynamics of clomazone in paddy field. **Journal Crop Weed**, v. 10, n. 2, p. 392-396, 2014.
- BAROT, V.; CHAUHAN, S. S.; PATEL, B. Feature Selection for Modeling Intrusion Detection. Int'l. **Journal of Computer Network and Information Security**, v. 7, p. 56-62, 2014.
- BEHERA, S. K.; RENE, E. R.; PARK, H. S. Neural network modeling of sorption of pharmaceuticals in engineered floodplain filtration system. **Expert Systems with Applications**, v. 39, n. 5, p. 6052-6060, 2012.
- BEUCHER, A.; MØLLER, A. B.; GREVE, M. H. Artificial neural networks and decision tree classification for predicting soil drainage classes in Denmark. **Geoderma**, v. 352, p. 351-359, 2019.
- BELOUZ, K. et al. Prediction of greenhouse tomato yield using artificial neural networks combined with sensitivity analysis. **Scientia Horticulturae**, v. 293, p. 110666, 2022.

- 893 BOLÓN-CANEDO, V. et al., 2011. **Statistical Dependence Measure for Feature Selection**
 894 **in Microarray Datasets**. European Symposium on Artificial Neural Networks,
 895 Computational Intelligence and Machine Learning, p. 23-28.
- 896 BONELLI, M. G.; FERRINI, M.; MANNI, A. Artificial neural networks to evaluate organic
 897 and inorganic contamination in agricultural soils. **Chemosphere**, v. 186, p. 124-131, 2017.
- 898 BORGES, M. P. S. et al. Multivariate modeling application to determine the behavior of
 899 picloram in soils: a laboratory trial. **Archives of Agronomy and Soil Science**, p. 1-14, 2022.
- 900 CARNEIRO, G. D. O. P. et al. Herbicide mixtures affect adsorption processes in soils under
 901 sugarcane cultivation. **Geoderma**, v. 379, p. 114626, 2020.
- 902 CHALOULAKOU, A.; SAISANA, M.; SPYRELLIS, N. Comparative assessment of neural
 903 networks and regression models for forecasting summertime ozone in Athens. **Science of the**
 904 **Total Environment**, v. 313, n. 3, p. 1-13, 2003.
- 905 DISATNIK, D.; SIVAN, L. The multicollinearity illusion in moderated regression analysis.
 906 **Marketing Letters**, v. 27, n. 2, p. 403-408, 2016.
- 907 DOSHI, M.; CHATURDEVI, S. K. Correlation Based Feature Selection (CFS) Technique to
 908 Predict Student Performance. **Journal of Computer Networks & Communications**, v. 6, n.
 909 3, p. 197-2016, 2014.
- 910 DRZEWIECKA-ANTONIK, A. et al. Coordination environment of new Co (II), Ni (II) and
 911 Cu (II) complexes with 4-bromophenoxyacetic acid: Structural, spectroscopic and theoretical
 912 studies. **Polyhedron**, v. 133, p. 54-62, 2017.
- 913 ĐUROVIĆ, R. et al. Determination of atrazine, acetochlor, clomazone, pendimethalin and
 914 oxyfluorfen in soil by solid phase microextraction method. **Journal Pesticides and**
 915 **Phytomedicine**, v. 23, n. 2, p. 153-166, 2008.
- 916 EBRAHIMI, M. et al. Comparison of artificial neural network and multivariate regression
 917 models for prediction of Azotobacteria population in soil under different land uses.
 918 **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 140, p. 409-421, 2017.
- 919 FERREIRA, L. R. et al. **Manejo de Plantas Daninhas**. In: CARNEIRO, J.E.S; DE PAULA
 920 JR; T.J (Ed.). Feijão: do plantio à colheita. Viçosa: Ed. UFV, p. 208-241, 2015.

- 921 FERNÁNDEZ-BAYO, J. D.; NOGALES, R.; ROMERO, E. Assessment of three
922 vermicomposts as organic amendments used to enhance diuron sorption in soils with low
923 organic carbon content. **European Journal of Soil Science**, 60, 2009.
- 924 FREITAS, M. A. M. et al. Sulfentrazone sorption in different types of soil by
925 bioassays. **Planta Daninha**, v. 32, n. 2, p. 385-392, 2014.
- 926 GÉRARD, F. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate
927 sorption in soils - A myth revisited. **Geoderma**, v. 262, p. 213-226, 2016.
- 928 GHAEDI, M. et al. Principal component analysis-adaptive neuro-fuzzy inference system
929 modeling and genetic algorithm optimization of adsorption of methylene blue by activated
930 carbon derived from Pistacia khinjuk. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 96, p.
931 110-117, 2013.
- 932 GHAEDI, M. et al. Isotherm and kinetics study of malachite green adsorption onto copper
933 nanowires loaded on activated carbon: artificial neural network modeling and genetic
934 algorithm optimization. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular**
935 **Spectroscopy**, v. 142, p. 135-149, 2015.
- 936 GUNASEKARA, A. S. et al. The behavior of clomazone in the soil environment. **Pest**
937 **Management Science**, v. 65, n. 6, p. 711-716, 2009.
- 938 HARRISON JR, H. F.; FARNHAM, M. W. Differences in tolerance of broccoli and cabbage
939 cultivars to clomazone herbicide. **HortTechnology**, v. 23, p. 6-11, 2013.
- 940 JIA, M. Y. et al. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-
941 strawderived biochar. **Bioresource Technology**, v. 136, p. 87-93, 2013.
- 942 JIANG, R.; WANG, M.; CHEN, W. Characterization of adsorption and desorption of lawn
943 herbicide siduron in heavy metal contaminated soils. **Chemosphere**, v. 204, p. 483-491,
944 2018.
- 945 KHAWMEE, K. et al. Surface charge properties of kaolinite from Thai soils. **Geoderma**, v.
946 192, p. 120-131, 2013.
- 947 KALUĐEROVIĆ, L. Adsorption behaviour of clomazone on inorganic and
948 organicallymodified naturalmontmorillonite from Bogovina (Serbia). **Clay Minerals**, v. 55, p.
949 342-350, 2020.

- 950 KUMAR, V.; MINZ, S. Feature Selection: A Literature Review. **Smart Computing Review**,
951 v. 4, n. 3, p. 211-229, 2014.
- 952 LI, H. et al. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid–clay
953 complexes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 67, p. 122-131, 2003.
- 954 LI, H. et al. Geochemical modulation on pesticide adsorption by smectite clay.
955 **Environmental Science and Technology**, 38, p. 5393–5399, 2004.
- 956 LI, H. et al. Effects of Increasing Potassium Chloride and Calcium Chloride Ionic Strength on
957 Pesticide Sorption by Potassium- and Calcium-Smectite. **Soil Science Society of America**
958 **Journal**, v. 70, p. 1889–1895, 2006.
- 959 LINS, H. A. Economic evaluation and effectiveness of herbicides applied in pre-emergency in
960 the sesame. **Revista Caatinga**, v. 34, n. 3, p. 621-630, 2021.
- 961 MARCO-BROWN, J. L. et al. Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: kinetic
962 and equilibrium studies. **Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering**
963 **aspects**, v. 449, p. 121-128, 2014.
- 964 MARINHO, M. I. C. et al. Sorption-desorption behavior of imazethapyr and imazapic on six
965 Brazilian soils. **Planta Daninha**, v. 36, p. 1-12, 2018.
- 966 MARQUES JÚNIOR, J. et al. Variabilidade espacial de matéria orgânica, P, K e CTC de um
967 latossolo cultivado com cana-de-açúcar por longo período. **Revista de Biologia e Ciências da**
968 **Terra**, v. 8, n. 1, p. 143-152, 2008.
- 969 MATOS, A. K. A. Vinasse effect on herbicides clomazone and tebuthiuron availability in
970 different kinds of soils. **Planta Daninha**, v. 33, n. 4, p. 771-778, 2015.
- 971 MELO, R. O. et al. Susceptibilidade à compactação e correlação entre as propriedades físicas
972 de um neossolo sob vegetação de caatinga. **Revista Caatinga**, v. 21, n. 5, p.12-17, 2008.
- 973 MEHTA, P. et al. A high-bias, low-variance introduction to machine learning for
974 physicists. **Physics reports**, v. 810, p. 1-124, 2019.
- 975 MENDES, K. F. et al. Sorption and desorption of mesotrione alone and mixed with
976 Smetolachlor+terbuthylazine in Brazilian soils. **Geoderma**, v. 280, p. 22-28, 2016.

- 977 MONTEIRO, A. L. et al. A new alternative to determine weed control in agricultural
978 systems based on artificial neural networks (ANNs). **Field Crops Research**, v. 263, n.
979 10807, 2021.
- 980 MOREIRA, J. A. A. et al. Propriedades químicos e físicos de um Latossolo vermelho
981 distrófico sob pastagens recuperada e degradada. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 35,
982 n. 3, p. 155-161, 2006.
- 983 MORILLO, E.; VILLAYERDE, J. Advanced technologies for the remediation of pesticide
984 contaminated soils. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 576-597, 2017.
- 985 MOUSTAFA, N.; TURNBULL, B.; CHOO, K. R. An ensemble intrusion detection
986 technique based on proposed statistical flow features for protecting network traffic of
987 internet of things. **IEEE Internet of Things Journal**, v. 6, n. 3, p. 4815-4830, 2018.
- 988 NIA, R. H.; GHAEDI, M.; GHAEDI, A. M. Modeling of reactive orange 12 (RO 12)
989 adsorption onto gold nanoparticle-activated carbon using artificial neural network
990 optimization based on an imperialist competitive algorithm. **Journal of Molecular Liquids**,
991 v. 195, p. 219-229, 2014.
- 992 NICOCELLI, M. et al. Sorção de potássio em amostras de solo submetidas à aplicação de
993 vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 7, p. 754-760,
994 2012.
- 995 OLIVEIRA, F. S. et al. Addition of raw feedstocks and biochars to the soil on the sorption-
996 desorption and biodegradation of ¹⁴C-saflufenacil. **International Journal of**
997 **Environmental Science and Technology**, v. 2022, p. 1-18, 2022.
- 998 PATINHA, C. et al. Adsorption of lead (Pb) in strongly weathered tropical soil (Ribeira
999 Valley region - Brazil). **Earth Sciences Research Journal**, 23, n. 4, p. 385-395, 2019.
- 1000 PAVÃO, Q. S. et al. Sorption kinetics of sulfometuron-methyl in different Brazilian
1001 soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193, n. 4, p. 1-12, 2021.
- 1002 PAVÃO, Q. S. et al. Understanding the behavior of sulfometuron-methyl in soils using
1003 multivariate analysis. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.
1004 19, n. 1, p. 95-106, 2022.

- 1005 PEIXOTO, M. M. et al. Study of the Stepwise Deprotonation Reactions of Glyphosate and the
1006 Corresponding pKa Values in Aqueous Solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v.
1007 119, n. 21, p. 5241-5249, 2015.
- 1008 PPDB, 2022. **Pesticide properties database**. University of Hertfordshire. Disponível em:
1009 <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/168.htm>>. Acesso em: 10 Nov. 2022.
- 1010 PRADO, B. et al. Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from
1011 Mexico: Andosol and Vertisol. **Geoderma**, v. 232, p. 628-639, 2014.
- 1012 OECD - Organization for Economic Co-Operation and Development. 2000. **Guidelines for**
1013 **testing of chemicals: adsorption-desorption using a batch equilibrium method**, 106.
1014 Paris, 44 p.
- 1015 SILVA, J. F. 2007. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG, Universidade
1016 Federal de Viçosa, 367 p.
- 1017 SILVA, F. C. S. et al., 2009. **Manual de análises químicas de solos, plantas e**
1018 **fertilizantes**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, Rio de Janeiro: Embrapa Solos.
- 1019 SILVA, M. S. et al. Efeito da associação do herbicida clomazone a nanoesferas de
1020 alginato/quitosana na sorção em solos. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 102-107, 2012a.
- 1021 SILVA, N. F. et al. Distribuição de solutos em colunas de solo com vinhaça. **Irriga**, v. 1, n.
1022 1, p. 340-350, 2012b.
- 1023 SILVA, G. R. et al. Sorção do fomesafen em solos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 31, p. 971-
1024 977, 2013.
- 1025 SILVA, T. S. et al. Use of neural networks to estimate the sorption and desorption
1026 coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in
1027 Brazil. **Chemosphere**, v. 236, p. 124333, 2019.
- 1028 SILVA, T. S. et al. Interaction between herbicides applied in mixtures alters the conception of
1029 its environmental impact. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 2021, p. 1-17,
1030 2021.

- 1031 SINGH, N.; SINGH, S. B. Sorption-desorption behavior of metsulfuron-methyl and
 1032 sulfosulfuron in soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 47, n. 3, p.
 1033 168-174, 2012.
- 1034 SOUZA, M. F. et al. Adsorption mechanisms of atrazine isolated and mixed with glyphosate
 1035 formulations in soil. **PloS ONE**, v. 15, n. 11, p. e0242350, 2020.
- 1036 SUMAIYA THASEEN, I.; ASWANI KUMAR, C. Intrusion detection model using fusion of
 1037 chi-square feature selection and multi class SVM. **Journal of King Saud University -**
 1038 **Computer and Information Sciences**, v. 29, n. 4, p. 462-472, 2017.
- 1039 TAKESHITA, V. et al. Effect of organic matter on the behavior and control effectiveness of
 1040 herbicides in soil. **Planta Daninha**, v. 37, 2019.
- 1041 TARASOV, D. A. et al. High variation topsoil pollution forecasting in the Russian
 1042 Subarctic: Using artificial neural networks combined with residual kriging. **Applied**
 1043 **Geochemistry**, v. 88, p. 188-197, 2018.
- 1044 TAYEBI, H. A. et al. Modeling of reactive orange 16 dye removal from aqueous media by
 1045 mesoporous silica/crosslinked polymer hybrid using RBF, MLP and GMDH neural network
 1046 models. **Journal of Molecular Structure**, v. 1178, p. 514-523, 2019.
- 1047 UMILJENDIÆ, J. G. et al. A bioassay technique to study clomazone residues in sandy loam
 1048 soil. **Journal Pesticides and Phytomedicine**, v. 28, n. 3, p. 203-211, 2013.
- 1049 VRYZAS, Z. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination
 1050 preventing actions. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, v. 4, p. 5-9,
 1051 2018.
- 1052 YEUNG, D. S. et al. MLPNN training via a multiobjective optimization of training error and
 1053 stochastic sensitivity. **IEEE transactions on neural networks and learning systems**, v. 27,
 1054 n. 5, p. 978-992, 2015.
- 1055 YING, X. An Overview of Overfitting and its Solutions. **Journal of Physics: Conference**
 1056 **Series**, v. 1168, p. 022022, 2019.
- 1057 VISALAKSHI, S.; RADHA, V. 2014. A literature review of feature selection techniques and
 1058 applications: Review of feature selection in data mining. **2014 IEEE International**
 1059 **Conference on Computational Intelligence and Computing Research**, 6p.

WEN-TIEN, T; CHI-WEI, L. Adsorption of herbicide paraquat by clay mineral regenerated from spent bleaching earth. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1-3, p. 144-148, 2006.

WŁODARCZYK, M.; SIWEK, H. Influence of Formulation on Mobility of Clomazone in Soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 97, p. 582–587, 2016.

ZARGAR, M.; PAKINA, E. N.; ROMANOVA, E. V. Herbicide doses and application times in weed suppression on different red bean varieties. **Procedia**, v. 8, n. 1, p. 75-81, 2014.

CAPÍTULO II

REDES NEURAIS ARTIFICIAIS PARA PREDIÇÃO DO COEFICIENTE DE SORÇÃO DO S-METOLACHLOR: UMA ALTERNATIVA PARA REDUZIR RISCOS AMBIENTAIS E AUMENTAR A EFICIÊNCIA DE HERBICIDAS NO CONTROLE DE PLANTAS DANINHAS

RESUMO

Os coeficientes de sorção de herbicidas estão diretamente correlacionados com as propriedades do solo. Assim, a modelagem matemática preditiva desses coeficientes a partir de propriedades do solo poderia viabilizar o uso do coeficiente de retenção, tanto para determinação do risco de contaminação ambiental quanto para recomendação de herbicidas pré-emergentes. Desta maneira, os objetivos do trabalho foram: i) selecionar possíveis variáveis preditoras para compor redes neurais artificiais (RNAs) capazes de estimar o coeficiente de sorção do S-metolachlor nos solos; ii) avaliar o desempenho de RNAs para prever o coeficiente de sorção do S-metolachlor nos solos; iii) avaliar quais as propriedades do solo possuem maior importância para predição dos coeficientes de sorção do S-metolachlor a partir de RNAs. As RNAs foram capazes de estimar a capacidade de sorção do S-metolachlor nos solos estudados. Quando selecionado as variáveis representativas e estruturas adequadas, as RNAs atingem altos valores de precisão e acurácia para determinar o valor estimado de K_{fs} do S-metolachlor no solo. O processo de seleção de variáveis por triagem preditiva baseada no método *bootstrap forest partitioning* para compor as entradas das RNAs é uma etapa crucial para obter modelos bem treinados e com alta capacidade de generalização durante a fase de teste. A triagem preditiva evidencia que algumas propriedades muitas vezes não correlacionados com a sorção de herbicidas em solos podem auxiliar na predição do K_{fs}. Os resultados desse trabalho demonstram que existe, teoricamente, uma alternativa capaz de otimizar o uso do S-metolachlor no solo, garantindo eficiência e menor risco de contaminação ambiental. As próximas etapas para a ciência envolvendo a temática desse estudo devem focar em ensaios biológicos em ambientes controlados e a campo para aprovar a eficiência do método proposto para recomendação agrônoma do S-metolachlor.

Palavras-chaves: Triagem preditiva; Aprendizagem de máquinas; Agricultura 4.0.

**ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS FOR PREDICTING THE SORPTION
COEFFICIENT OF S-METOLACHLOR: A HYPOTHETICAL ALTERNATIVE TO
REDUCE ENVIRONMENTAL RISKS AND INCREASE THE EFFICIENCY OF
HERBICIDES IN WEED CONTROL**

ABSTRACT

Herbicide sorption coefficients are directly correlated with soil properties. Thus, the predictive mathematical modeling of these coefficients based on soil attributes could enable the use of the retention coefficient, both for determining the risk of environmental contamination and for recommending pre-emergent herbicides. The objectives of the work were: i) select possible predictive variables to compose artificial neural networks (ANNs) capable of estimating the sorption coefficient of S-metolachlor in soils; ii) evaluate the performance of ANNs to predict the s-metolachlor sorption coefficient in soils; iii) evaluate which soil attributes are most important for predicting s-metolachlor sorption coefficients from ANNs. The ANNs were able to estimate the sorption capacity of s-metolachlor in the studied soils. When selected representative variables and appropriate structures, the ANNs reach high values of precision and accuracy to determine the estimated K_{fs} value of S-metolachlor in the soil. The variable selection process by predictive screening based on the bootstrap forest partitioning method to compose the ANN inputs is a crucial step to obtain well-trained models with high generalization capacity during the test phase. Predictive screening shows that some attributes often not correlated with herbicide sorption in soils can help predict K_{fs}. The results of this work demonstrate that there is, theoretically, an alternative capable of optimizing the use of s-metolachlor in the soil, guaranteeing efficiency and lower risk of environmental contamination. The next steps for science involving the theme of this study should focus on biological assays in controlled environments and in the field to approve the efficiency of the proposed method for agronomic recommendation of S-metolachlor.

Keywords: Predictive screening; Machine learning; Agriculture 4.0.

1 INTRODUÇÃO

O uso de agroquímicos é prática indispensável para controlar doenças, pragas e plantas daninhas na agricultura moderna, principalmente em sistemas agrícolas de larga escala. Dentre esses produtos, os herbicidas representam a maior parte dos ingredientes ativos aplicados na agricultura brasileira, correspondendo a 70% do volume total de agrotóxicos comercializados no país em 2019 (SINDIVEG, 2022).

Existem diferentes modalidades para aplicação de herbicidas, tais como pós-emergência da cultura ou planta daninhas, pré-emergência da cultura ou plantas daninhas, pré-plantio e pré-plantio incorporado (CHOW, 2018). Entre essas modalidades, a frequência da aplicação em pré-emergência tem elevado devido ao aumento no número de casos de resistência de plantas daninhas (SOMERVILLE et al., 2017). No entanto, para culturas com elevado período de prevenção a interferência, a aplicação em pré-emergência já é uma prática bastante difundida e utilizada por produtores. Essa estratégia permite o controle de plantas daninhas por maiores períodos, reduzindo o número de aplicações em pós-emergência em algumas culturas (REIS et al., 2019). A cana-de-açúcar é um exemplo. Nessa cultura, a adoção de herbicidas pré-emergentes é uma excelente estratégia para o manejo de plantas daninhas (REIS et al., 2019).

Os herbicidas usados na cultura da cana-de-açúcar apresentam variações quanto a sua eficácia para o controlar a diversidade de espécies que compõem a comunidade de plantas daninhas. Atualmente, existe uma gama de produtos disponíveis no mercado, variando quando seu modo de ação e suas propriedades físico-químicas (REIS et al., 2019). A recomendação desses produtos, tanto em pós ou pré-emergência deve ser realizada considerando a sensibilidade da cultura e das plantas daninhas infestantes. O S-metolachlor é um exemplo de herbicida registrado para cana-de-açúcar e aplicado em pré-emergência das plantas daninhas. Esse herbicida possui como modo de ação a inibição do crescimento inicial - Grupo K (VIDAL et al., 2014), controlando, principalmente, espécies de plantas daninhas gramíneas (REIS et al., 2019). Outros componentes como dose, época de aplicação, condições edáficas e climáticas, estágio fenológico e condições fisiológicas e bioquímicas da cultura e das plantas daninhas devem ser consideradas para recomendação desse produto (PEERZADA et al., 2019). No entanto, a recomendação de herbicidas pré-emergentes deve considerar também as propriedades físico-químicas do solo, pois as interações entre herbicida e solo determinará a quantidade disponível para controle de plantas daninhas (SILVA et al., 2019).

O herbicida ao ser aplicado ao solo precisa permanecer disponível em uma concentração mínima necessária para a absorção das plantas daninhas, seja via sementes,

radícula ou caulículo (PEERZADA et al., 2018). No entanto, o solo pode reduzir a concentração do herbicida na solução devido a sua capacidade de retenção das moléculas (SILVA et al., 2019; das CHAGAS et al., 2019). Os dois principais processos envolvidos na retenção de um herbicida no solo são a sorção e dessorção. A sorção é definida como um processo geral, sem distinção entre a adsorção, absorção e precipitação dos herbicidas no solo. Nesse processo, as forças responsáveis pelas reações incluem ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals e eletrostáticas, ligações covalentes e interações hidrofóbicas (CARNEIRO et al., 2020). Uma vez sorvido, o herbicida pode retornar à solução do solo, um processo chamado de dessorção. Este processo também é fundamental para determinar a quantidade deste disponível para as espécies-alvo, seu comportamento em fluxos de escoamento, e poluição das águas subterrâneas.

A capacidade de retenção dos solos é considerada durante a recomendação das doses aplicadas dos herbicidas pré-emergentes. No entanto, as bulas de produtos formulados consideram apenas a textura e matéria orgânica do solo para definir a mínima e máxima dose aplicada, desconsiderando demais propriedades físico-químico que afetam diretamente a sorção e dessorção dos herbicidas. Propriedades como pH (dos SANTOS, et al., 2019; das CHAGAS et al., 2020), CTC (SILVA et al., 2019) e mineralogia (CARNEIRO et al., 2020) já demonstraram alta relação com a capacidade de sorção e dessorção de herbicidas nos solos. Portanto, doses baseadas apenas em duas propriedades do solo podem causar recomendações equivocadas, resultando em ineficiência no controle ou contaminação ambiental. Uma alternativa é utilizar índices de retenção de herbicidas nos solos, como os coeficientes de sorção e dessorção determinados via isotermas de adsorção. Esses coeficientes já são aplicados em estudos para estimar o risco de contaminação ambiental (SILVA et al., 2019). Um exemplo é o índice de GUS. Esse índice que considera a sorção e meia-vida do herbicida como parâmetros para avaliar o potencial de lixiviação da molécula no solo (GUSTAFSON, 1989). No entanto, a viabilidade prática dos coeficientes de sorção e dessorção não tem sido explorada para determinar doses de aplicação em campos agrícolas.

Apesar do potencial desses índices de retenção para recomendação mais eficiente dos herbicidas pré-emergentes, a metodologia para determinação dos coeficientes de sorção e dessorção são mais complexas comparadas as análises de rotina para propriedades físico-químicas do solo. Esse fato restringe a aplicação prática desses conceitos. Uma solução para esse obstáculo é a modelagem de dados. Muitos estudos usaram estatísticas multivariadas, regressões lineares múltiplas e sistemas de aprendizado de máquina para estimar índices com base em propriedades do solo (KARIMI; GHAEDI, 2014; XU et al., 2016). O aprendizado de

máquina demonstrou boa capacidade preditiva de índices ambientais, principalmente para Redes Neurais Artificiais (RNAs) e Sistema de Inferência Neuro-Difuso Adaptativo (ANFIS) (CHALOULAKOU et al., 2003; DASTORANI et al., 2010; WONG et al., 2020). A grande vantagem dessas redes de aprendizagem é capacidade delas para entender interações complexas e não lineares. Essas redes podem aprender com os dados, encontrando padrões de comportamento que, uma vez treinados e testados, podem permitir a previsão de variáveis dependentes com alta exatidão e precisão (WONG et al., 2020).

Coeficientes de sorção e dessorção de herbicidas podem ser estimados por RNAs, utilizando apenas as propriedades do solo (SILVA et al., 2019), isentando da necessidade de ensaios técnicos e de alta complexidade. A ampliação dessa metodologia poderia viabilizar o uso desses coeficientes de retenção, tanto para determinação do risco de contaminação ambiental quanto para recomendação de herbicidas pré-emergentes. Desta maneira, esse artigo propôs avaliar a seguinte hipótese: Modelos de aprendizagem de máquinas baseados em propriedades físicas e químicas do solo podem ser usados para estimar coeficientes de sorção para melhorar a recomendação de doses para aplicações de herbicidas na pré-emergência? Para responder a seguinte hipótese, os objetivos do trabalho foram: i) Selecionar possíveis variáveis preditoras para compor redes neurais artificiais (RNAs) capazes de estimar o coeficiente de sorção do S-metolachlor nos solos; ii) avaliar o desempenho de RNAs para prever o coeficiente de sorção do S-metolachlor nos solos; iii) avaliar quais as propriedades do solo possuem maior importância para predição dos coeficientes de sorção do S-metolachlor a partir de RNAs.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e preparo das amostras

O estudo de sorção do herbicida S-metolachlor foi conduzido no Laboratório de Plantas Daninhas, localizado no Centro de Pesquisas Vegetais do Semiárido na Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Brasil. As análises de sorção foram avaliadas em duplicata por cromatografia líquida de ultra-alta eficiência (UHPLC). As amostras de solos foram coletadas em distintas regiões do território brasileiro (Figura 1), totalizando 45 amostras, denominadas de S1 a S45 (Tabela 1). A coleta foi feita na camada superficial (0-20 cm). As amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm. As propriedades físicas e químicas (Tabela 2 e Tabela 3) dos solos foram determinados pela metodologia apresentada por Silva (2009). A escolha desses solos foi realizada com base na representatividade dos tipos de solos mais comuns no Brasil e das suas propriedades físico-químicas, a fim de obter um maior entendimento do efeito da interação herbicida-solo.

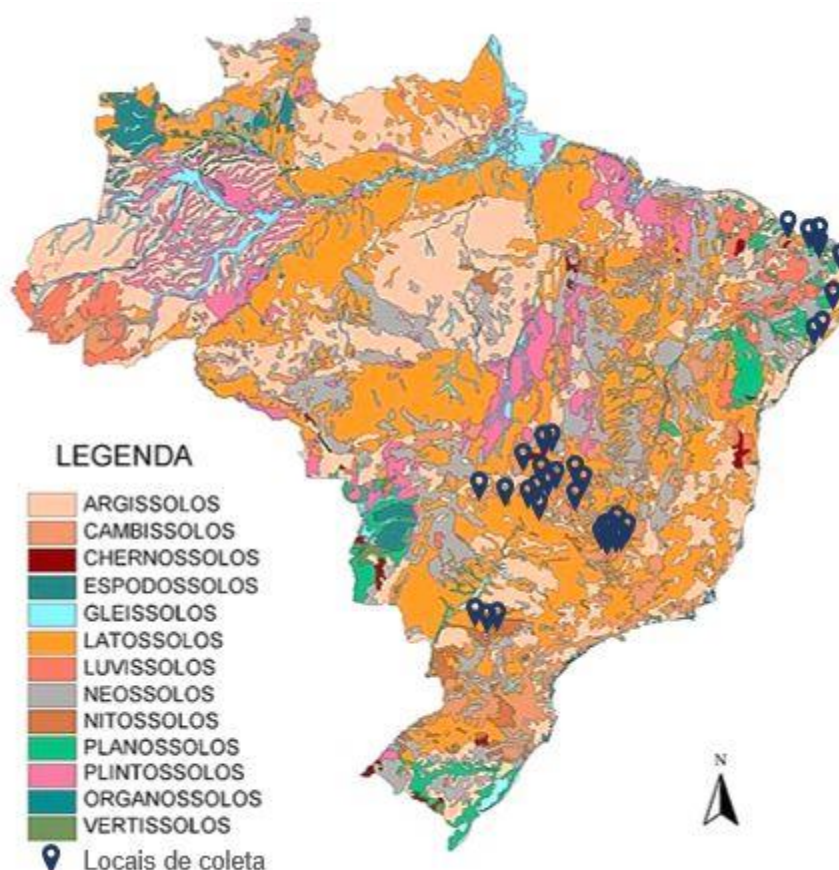


Figura 1. Locais de coleta de 45 amostras de solo.

1275 **Tabela 1.** Localização geográfica das amostras dos solos estudados.

Solo	Estado	Cidade	Coordenadas geográficas
S1	Alagoas	Maceió	9° 30' 25" S e 35° 39' 25" W
S2		Maceió	9° 30' 25" S e 35° 39' 25" W
S4		Maceió	9° 39' 21" S e 35° 44' 38" W
S5	Ceará	Quixeré	5° 4' 44" S e 37° 48' 3" W
S3	Pernambuco	Carpina	7° 50' 35" S e 35° 16' 21" W
S6	Rio Grande do Norte	Mossoró	5 ° 3 ' 58" S e 37 ° 24 ' 3" W
S7		Mossoró	5 ° 3 ' 37 "S e 37 ° 24 ' 14" W
S8		Mossoró	5° 03' 40" S e 37° 23' 51" W
S9	Paraná	Pedro Velho	6° 25' 48" S e 35° 13' 28" W
S10		Iguatemi	23° 21' 07" S e 52° 04' 09" W
S11		Maringá	23° 24' 21" S e 51° 49' 55" W
S12	Minas Gerais	Paranavaí	23° 06' 22" S e 52° 30' 25" W
S13		Rio Paranaíba	19° 13' 26" S e 46° 15' 4" W
S14		Rio Paranaíba	19° 13' 17" S e 46° 14' 42" W
S15		Rio Paranaíba	19° 13' 1" S e 46° 15' 10" W
S16		Rio Paranaíba	19° 12' 49" S e 46° 14' 52" W
S17		Rio Paranaíba	19° 12' 59" S e 46° 13' 47" W
S18		Rio Paranaíba	19° 13' 21" S e 46° 14' 10" W
S19		Rio Paranaíba	19° 13' 19" S e 46° 13' 30" W
S20		Rio Paranaíba	19° 13' 30" S e 46° 13' 23" W
S21		Rio Paranaíba	19° 13' 18" S e 46° 13' 10" W
S22		Rio Paranaíba	19° 12' 41" S e 46° 13' 48" W
S23		Rio Paranaíba	19° 12' 56" S e 46° 14' 4" W
S24		Rio Paranaíba	19° 12' 50" S e 46° 14' 16" W
S25		Rio Paranaíba	19° 12' 43" S e 46° 14' 21" W
S26		Rio Paranaíba	19° 12' 31" S e 46° 14' 17" W
S27		Rio Paranaíba	19° 12' 19" S e 46° 14' 9" W
S28		Rio Paranaíba	19° 12' 9" S e 46° 13' 47" W
S29		Rio Paranaíba	19° 11' 56" S e 46° 13' 42" W
S30		Rio Paranaíba	19° 12' 25" S e 46° 13' 31" W
S31	Goiás	Uruaçu	14° 38' 14" S 49° 10' 30" W
S32		Uruaçu	14° 39' 54" S e 49° 12' 21" W
S33		Mineiros	17° 65' 20" S e 52° 78' 81" W
S34		Mineiros	17° 37' 55" S e 52° 86' 64" W
S35		Santo Antônio	17° 87' 72" S e 47° 40' 48" W
S36		Cristalina	19° 75' 90" S e 47° 74' 72" W
S37		Cristalina	16° 85' 36" S e 47° 67' 21" W
S38		Bom Jesus	18° 19' 63" S e 49° 81' 13" W
S39		Catalão	18° 24' 16" S e 47° 93' 70" W
S40		Caldas Novas	17° 64' 16" S e 48° 56' 77" W
S41		Goiatuba	17° 95' 76" S e 49° 57' 53" W
S42		Morrinhos	11° 82' 61" S e 48° 94' 93" W
S43		Piracanjuba	17° 35' 53" S e 48° 85' 86" W
S44		Itumbiara	18° 42' 13" S e 49° 30' 34" W
S45		Rio Verde	17° 45' 45" S e 50° 51' 12" W

1276 S1 a S45 identificação das amostras de solo.

1278 **Tabela 2.** Propriedades químicas dos solos estudados.

Solo	pH (Água)	Ca ⁺² -----	Mg ⁺² -----	Al (cmol _c dm ⁻³)-----	H+Al -----	CTC -----	K ⁺ --(mg dm ⁻³)--	P -----	MO (dag dm ⁻³)	V -----%	m -----
S1	4,15	2,98	0,70	0,30	9,08	13,71	180,66	35,63	3,41	28,00	11,00
S2	6,26	4,95	2,07	0,00	7,92	15,95	174,64	33,65	2,72	50,00	0,00
S3	4,64	1,52	2,82	0,50	11,88	16,78	34,03	0,71	6,64	30,00	9,00
S4	5,84	1,37	1,77	0,00	5,45	8,87	108,13	0,91	1,77	38,52	0,00
S5	6,53	5,43	2,94	0,00	4,95	13,57	97,04	2,29	1,51	63,51	0,00
S6	4,43	0,50	1,37	0,40	4,13	6,43	21,98	0,12	0,58	36,00	15,00
S7	4,58	0,86	0,85	3,30	5,45	7,60	28,00	0,25	0,73	28,00	60,00
S8	5,08	3,50	0,64	0,50	5,78	10,47	64,16	1,70	1,34	45,00	10,00
S9	5,50	1,44	1,29	0,90	3,96	6,97	108,13	2,62	0,78	43,16	23,04
S10	5,20	6,89	2,77	0,08	5,35	15,60	230,10	0,08	1,46	65,70	0,77
S11	5,30	1,90	0,55	0,15	3,40	5,91	25,10	14,32	0,45	42,54	5,63
S12	6,30	4,15	1,20	0,00	2,50	8,12	105,30	16,62	1,85	69,20	0,00
S13	6,90	6,40	1,90	0,00	0,40	9,01	123,00	64,40	2,00	95,60	0,00
S14	6,20	5,50	2,50	0,00	3,60	11,99	152,00	48,30	3,20	70,00	0,00
S15	6,50	4,00	2,00	0,00	3,10	9,32	85,00	112,00	2,30	66,70	0,00
S16	6,80	5,40	2,10	0,00	0,50	8,29	114,00	10,10	2,80	94,00	0,00
S17	6,30	5,90	2,10	0,00	5,00	13,37	144,00	108,10	3,80	62,60	0,00
S18	5,30	1,50	0,90	0,10	4,70	7,39	115,00	3,20	2,10	36,40	3,60
S19	5,60	2,60	0,90	0,10	5,00	8,75	96,00	9,40	2,40	42,90	2,60
S20	5,30	5,80	2,90	0,60	12,00	21,00	118,00	19,00	6,60	42,90	6,20
S21	5,90	4,10	2,10	0,00	4,80	11,32	127,00	20,40	2,90	57,60	0,00
S22	6,30	6,80	2,70	0,00	4,90	15,18	306,00	16,10	4,10	67,70	0,00
S23	6,40	5,80	2,50	0,00	1,80	10,51	162,00	74,20	2,80	82,90	0,00
S24	6,50	5,20	2,00	0,00	3,40	11,09	190,00	84,70	3,20	69,30	0,00
S25	6,70	6,10	2,10	0,00	2,80	11,43	168,00	70,50	3,20	75,50	0,00
S26	6,90	8,40	2,50	0,00	1,20	12,53	170,00	85,40	3,60	90,40	0,00
S27	6,60	6,60	2,50	0,00	2,50	12,07	182,00	84,50	3,10	79,30	0,00
S28	6,50	5,30	1,80	0,00	4,90	12,26	102,00	82,70	3,10	60,00	0,00
S29	6,40	3,90	1,10	0,00	3,40	8,60	77,00	8,90	3,30	60,50	0,00
S30	6,50	3,60	1,20	0,00	2,80	7,74	54,00	7,60	2,70	63,80	0,00
S31	6,80	5,32	1,35	0,01	0,33	7,43	158,00	24,80	3,71	95,56	0,14
S32	5,10	3,59	1,12	0,01	5,45	10,53	140,00	29,50	3,98	48,27	0,20
S33	5,10	3,25	1,23	0,01	4,62	9,37	102,00	14,60	3,69	50,70	0,21
S34	5,60	4,28	1,20	0,01	2,64	8,59	180,00	14,00	3,71	69,26	0,17
S35	4,90	1,90	0,44	0,01	4,79	7,24	43,00	3,70	2,61	33,90	0,41
S36	5,80	6,02	1,31	0,01	3,80	11,46	126,00	6,90	5,08	66,89	0,13
S37	4,70	1,84	0,50	0,05	4,62	7,20	95,00	3,40	3,01	35,86	1,90
S38	4,50	1,43	0,18	0,15	4,13	5,85	41,00	1,10	1,31	29,48	8,00
S39	4,30	1,98	0,39	0,15	6,93	9,39	38,00	9,40	3,27	26,22	5,74
S40	5,10	5,56	1,36	0,10	8,09	16,09	420,00	74,90	4,75	49,75	0,12
S41	5,50	4,47	1,01	0,10	2,97	9,10	245,00	28,90	2,61	67,37	0,16
S42	6,40	5,70	1,09	0,10	1,49	9,24	360,00	67,80	4,75	83,93	0,13
S43	5,70	5,47	1,12	0,10	2,81	9,72	127,00	21,90	4,44	71,15	0,14
S44	5,50	5,32	0,96	0,10	3,80	10,48	157,00	4,60	2,88	63,77	0,15
S45	6,10	4,58	1,51	0,10	2,48	8,72	54,00	2,70	4,59	71,61	0,16
Média	5,74	4,20	1,55	0,18	4,35	10,49	132,18	29,48	3,00	58,25	3,66

1279 Potencial hidrogeniônico (pH), cálcio (Ca⁺²), magnésio (Mg⁺²), alumínio (Al⁺³), acidez

1280 potencial (H + Al), potássio (K⁺), fósforo (P), matéria orgânica (MO), capacidade de troca de
 1281 cátions (CTC), saturação por bases (V), saturação por alumínio (m).

1282

1283 **Tabela 3.** Análise granulométrica da camada de 0 a 20 cm dos solos estudados.

Solo	Argila	Silte	Areia	Classe Textural
-----g kg ⁻¹ -----				
S1	50,00	28,00	22,00	Argila
S2	50,00	28,00	22,00	Argila
S3	43,00	8,00	49,00	Argilo Arenoso
S4	24,60	11,70	63,70	Franco Argilo Arenosa
S5	37,30	14,30	48,40	Argilo Arenosa
S6	23,00	20,00	57,00	Franco Argilo Arenosa
S7	20,00	2,40	77,60	Franco Argilo Arenosa
S8	9,00	4,30	86,70	Areia Franca
S9	2,00	5,00	93,00	Areia
S10	83,20	8,50	8,30	Muito Argilosa
S11	20,70	1,20	78,10	Franco Argilo Arenosa
S12	12,40	2,60	85,00	Areia Franca
S13	20,45	22,57	56,98	Franco Argilo Arenosa
S14	38,37	31,44	30,19	Franco Argilosa
S15	45,88	29,78	24,34	Argila
S16	47,77	26,81	25,42	Argila
S17	38,33	31,73	29,94	Franco Argilosa
S18	39,30	32,50	28,20	Franco Argilosa
S19	56,77	24,91	18,31	Argila
S20	63,08	31,59	5,32	Muito Argilosa
S21	35,02	33,10	31,88	Franco Argilosa
S22	27,69	36,04	36,27	Franco Argilosa
S23	40,76	30,89	28,35	Argila
S24	57,50	27,75	14,75	Argila
S25	39,53	24,61	35,86	Franco Argilosa
S26	41,30	22,71	35,99	Argila
S27	47,76	37,97	14,27	Argila
S28	34,28	21,28	44,44	Franco Argilo Arenosa
S29	55,69	23,75	20,56	Argila
S30	54,14	21,66	24,19	Argila
S31	31,20	10,00	58,80	Franco Argilo Arenosa
S32	37,90	6,70	55,50	Argila Arenosa
S33	44,50	10,00	45,50	Franco Argilo Arenosa
S34	36,20	10,00	53,80	Franco Argilo Arenosa
S35	32,90	8,30	58,80	Franco Argilo Arenosa
S36	34,50	10,00	55,50	Franco Argilo Arenosa
S37	36,20	5,00	58,80	Argila Arenosa
S38	36,20	8,30	55,50	Argila Arenosa
S39	36,20	10,00	53,80	Argila Arenosa
S40	61,20	10,00	28,80	Muito Argilosa
S41	31,20	6,60	62,10	Franco Argilo Arenosa
S42	27,90	6,70	65,50	Franco Argilo Arenosa
S43	37,90	6,70	55,50	Argila Arenosa

S44	47,90	10,00	42,10	Argila
S45	41,20	10,00	48,80	Argila Arenosa

2.2 Reagentes

Os reagentes utilizados foram de grau analítico e HPLC. O padrão do herbicida S-metolachlor (pureza de 99,1%) foi adquirido na Chem Service®, West Cheter, PA, EUA, e ácido fórmico (diluído em água a 50%) foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich®, em Saint Louis, MO, EUA. A Acetonitrila foi adquirida da J. Backer® e a água ultrapura foi produzida por uma osmose reversa da Gehaka®.

Uma solução estoque de S-metolachlor foi preparada na concentração de 1000 mg L⁻¹ em acetonitrila. As soluções de trabalho foram preparadas mediante a diluição da solução estoque em CaCl₂ 10 mmol L⁻¹ em solução aquosa.

2.3 Condições cromatográficas e espectrometria de massa

O UHPLC (*Ultra Performance Liquid Chromatography*) Nexera X2 (Shimadzu®, Tóquio, Japão) é equipado com duas bombas LC - 30AD, um degaseificador DGU - 20A_{5R}, um auto - Sampler Sil - 30AC, um forno de coluna CTO - 30AC e um CBM - 20A controlador. A separação ocorreu em uma coluna Shimadzu (Coluna Shim-pack XR-ODS III (C18 de tamanho 75 x 2.0 mm, com partículas de 1.6 µm). A operação do cromatográfico ocorreu com um fluxo de 0,20 mL min⁻¹, volume de injeção de 5 µL e as temperaturas do amostrador e do forno da coluna foram de 15 e 40°C, respectivamente. A fase móvel A (água grau HPLC com 0,1% de ácido fórmico) e fase móvel B (acetonitrila grau HPLC). A eluição ocorreu de forma isocrática com 80% de B.

O espectrômetro de massa triplo quadrupolo da série LCMS-8040 (Shimadzu®, Tóquio, Japão) com fonte de ionização por eletrospray (ESI) foi operado em modo de ionização positiva. Os parâmetros para o monitoramento de reações múltiplas (MRM) estão resumidos na Tabela 4. A tensão de interface foi ajustada para 4,5 kV, a temperatura da linha de dessolvatação foi de 250°C, fluxo de gás nitrogênio de nebulização com 3 L min⁻¹; temperatura do bloco de 400°C, fluxo de gás nitrogênio de secagem com 15 L min⁻¹; gás argônio de colisão com pressão de 230 kPa.

Tabela 4. Parâmetros cromatográficos e espectrometria de massas otimizados.

Herbicida	Tempo de retenção (min)	Quantificação			Confirmação		
		MRM transição m/z	DP (V)	CE (V)	MRM transição m/z	D (V)	CE (V)

S-metolachlor	1,74	284,20>252,20	-17	-15	284,20>176,20	-18	-26
----------------------	------	---------------	-----	-----	---------------	-----	-----

Monitoramento por reações múltiplas (MRM); potencial de decomposição (DP); e energia de colisão (CE).

2.4 Determinação do coeficiente de sorção (Kfs)

A sorção do herbicida nas amostras de solo foi avaliada utilizando soluções de trabalho preparadas a partir da solução estoque segundo recomendação da OECD (2000). O ensaio foi conduzido em duplicata. Foram utilizadas seis concentrações da solução trabalho de 80; 120; 160; 200 e 240 $\mu\text{g L}^{-1}$ de S-metolachlor, definidas com base na maior dose recomendada para o produto comercial, e preparadas em CaCl_2 10 mmol L^{-1} .

No ensaio de sorção do S-metolachlor foi adicionada uma alíquota de 10 ml de cada uma das concentrações da solução trabalho em tubos Falcon contendo 2,00 g de solo isento de herbicida. Em seguida esses tubos foram agitados verticalmente a $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ por 13 horas (horas estabelecidas para o tempo de equilíbrio). Posteriormente as amostras foram centrifugadas a 3.600 rpm durante cinco minutos. Em seguida, parte do sobrenadante foi retirado filtrado em membrana de PVDF de 0,22 μm para *vials* de 1,5 mL. Posteriormente, a concentração de S-metolachlor das amostras contidas nos *vials* foram quantificadas por UHPLC.

As concentrações do herbicida sorvidas nos solos (C_s e Q_s), em mg kg^{-1} , foram calculadas por diferença entre a concentração na solução padrão inicialmente adicionada ao solo e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio analisada. Para a interpretação do processo de sorção, os valores de C_e e C_s foram ajustados pelas isotermas de Freundlich (Equação 1).

$$\text{Equação (1): } C_s = K_{fs} C_e^{1/n}$$

Onde: C_s = Quantidade de herbicida sorvido ao solo (mg kg^{-1});

K_{fs} = Capacidade de sorção;

C_e = Quantidade de herbicida na solução de equilíbrio (mg L^{-1});

$1/n$ = constante que caracteriza a não linearidade isotérmica.

2.5 Redes Neurais Artificiais (RNAs)

Modelos de RNAs, com rede perceptron multicamadas (MLP), forma construídas para predição da sorção do herbicida S-metolachlor em diferentes solos, baseando-se nas propriedades físicos e químicos do solo. Esses modelos estatísticos utilizam uma aprendizagem não supervisionada denominada de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno

durante a fase de treinamento. A MLP criada possui três camadas principais (entrada, oculta, saída) de neurônios com funções de ativação lineares e não lineares (TAYEBI et al., 2019). A relação funcional entre as entradas e saídas é estabelecida por meio de uma rede de pesos sinápticos (TARASOV et al., 2018).

Uma das camadas principais, entrada, são variáveis utilizadas para a criação dos modelos de redes neurais. As entradas utilizadas neste estudo foram os propriedades físico-químicas do solo pH, matéria orgânica (MO), argila, capacidade de troca catiônica (CTC) e saturação de bases (V) (Tabela 4). As saídas das RNAs foram o coeficiente de sorção do herbicida S-metolachlor.

As RNAs foram aplicadas utilizando o software Statistica®, versão 14.0. Na aplicação do software pede-se os 5 melhores modelos para que seja selecionado o melhor modelo para cada saída estabelecida. Foram ainda testadas RNAs considerando diferentes funções de ativação para entrada, bem como para saída. As funções não-lineares foram: sigmoidal, logística, exponencial, tangente, identidade e seno.

Conjunto de teste é realizado a partir do procedimento de validação cruzada, e esse é usado para testar o melhor modelo de desempenho. Para avaliar o desempenho geral do modelo aplicou-se o método de validação cruzada denominada de k partições (k -fold cross-validation). Realiza-se aqui a divisão do conjunto total das amostras de solo em k partições (folds), neste caso 10. Em cada um dos 10 folds realiza-se a divisão dos 45 solos em um subconjunto com 9 solos para teste, que permanecem os mesmo em cada fold, um subconjunto de 32 solos para treinamento e um subconjunto de 4 solos para validação (Figura 2). Dez modelos são treinados e validados em uma combinação exclusiva de treinamento e validação. Cada fold produz um modelo que pode prever o coeficiente de sorção do herbicida no solo. A partir desses 10 modelos treinados, com base em sua perda de validação, avalia-se o modelo obtido no conjunto de teste (NGUYEN et al., 2019).

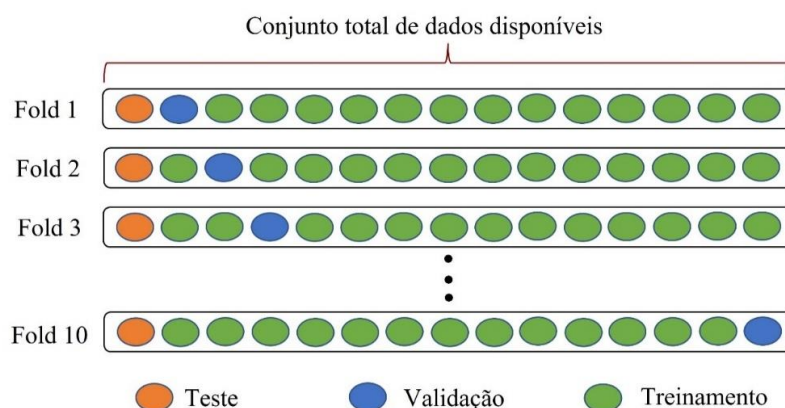


Figura 2. Esquema para validação cruzada de 10 folds.

O desempenho das RNAs para predição dos coeficientes de sorção do herbicida nos solos foi avaliado por seus valores de precisão e erro. Os critérios de desempenho dos modelos foram coeficiente de determinação (R^2), erro relativo absoluto médio ($RMSE$), erro absoluto médio (MAE), o erro médio de estimativa (MBE) e o coeficiente de correlação de Pearson (r). O R^2 fornece a medida de variabilidade dos dados reproduzidos pelo modelo e os observados, o $RMSE$ está relacionado ao desempenho a curto prazo das correlações permitindo a comparação termo a termo dos desvios entre os valores observados e os calculados, o MBE fornece informações sobre o desempenho a longo prazo, indicando se o modelo tem tendência a superestimar quando positivo, ou subestimar quando negativo, e o r foi usado para testar a relação linear entre os valores medidos e calculados. Os valores de R^2 , $RMSE$, MAE , MBE e r foram obtidos através das Equações (2), (3), (4), (5) e (6) respectivamente:

$$\text{Equação (2): } R^2 = 1 - \frac{SS_{RES}}{SS_{TOT}} = 1 - \frac{\sum_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_i (Y_i - \bar{Y})^2}$$

$$\text{Equação (3): } RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - Y_i)^2}$$

$$\text{Equação (4): } MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\hat{Y}_i - Y_i|$$

$$\text{Equação (5): } MBE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - Y_i)$$

$$\text{Equação (6): } r = \frac{\sum (\hat{Y}_i - Y_i)(\hat{Y}_i - Y_i)}{\sqrt{(\sum (\hat{Y}_i - Y_i)^2)(\sum (\hat{Y}_i - Y_i)^2)}}$$

Onde: n = número de observações;

Y_i = valor de Kfs aferido nos solos;

$\hat{Y}_i$ = valor de Kfs predito pelo modelo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Seleção de preditores e performance das RNAs para predição do Kfs

A análise de correlação de Pearson entre as propriedades do solo e o coeficiente de sorção de Freundlich (Kfs) do S-metolachlor nos solos foi realizada a fim de identificar as variáveis altamente correlacionadas. Houve correlação positiva significativa entre o Kfs e os propriedades K^+ (0,51) e MO (0,43). Esse comportamento não foi observado para entre o Kfs e os demais propriedades do solo (Tabela 1).

Apesar de detectada correlação significativa entre K^+ e MO com o Kfs, os valores de correlação observados foram baixos, ou seja, tanto os níveis de K^+ quanto a MO possuem fraca capacidade de explicar o fenômeno da sorção do S-metolachlor nos solos. Para o K^+ , a relação entre essa variável e a sorção de herbicidas no solo tem sido pouco relatada, possivelmente, devido a inexistência de uma relação de causa-efeito entre os níveis de K^+ do solo e a sorção. Por outro, a relação entre a MO do solo e a sorção de herbicidas já foram bem descritas na literatura, observando frequentemente a existência de uma correlação positiva entre eles (PEÑA et al., 2019; MARÍN-BENITO et al., 2021; SHARIPOV et al., 2021). Mesmo confirmada em diferentes estudos como a MO atua na sorção de herbicidas, a análise de correlação demonstrou que essa relação é fraca quando considerado solos obtidos em diferentes regiões agrícolas.

A análise de correlação é uma ferramenta importante para construção de modelos matemáticos multivariados porque ajuda na redução da dimensionalidade do modelo. Para os resultados observados entre as propriedades dos solos, houve correlação significativa para a maioria das variáveis. Além disso, houve alta correlação significativa positiva entre as propriedades Al e m e negativa para Argila e Areia, com valores iguais a 0,97 e -0,88, respectivamente (Tabela 5).

Tabela 5. Correlações entre o coeficiente de sorção de Freundlich e os propriedades do solo.

	Kfs	pH	Ca ²⁺	Mg ³⁺	Al ³⁺	H+Al	K ⁺	P	MO	CTC	V	m	Argila	Silte	Areia
Kfs	1,00	-0,11	0,16	-0,26	-0,14	-0,03	0,51*	0,03	0,43*	0,04	0,08	-0,16	-0,03	-0,27	0,16
pH		1,00	0,70*	0,53*	-0,38*	-0,65*	0,27	0,54*	0,08	0,05	0,67*	-0,46*	0,03	0,44*	-0,25
Ca ²⁺			1,00	0,61*	-0,39*	-0,32*	0,61*	0,56*	0,40*	0,53*	0,72*	-0,50*	0,35*	0,38*	-0,44*
Mg ³⁺				1,00	-0,15	0,08	0,26	0,37	0,31*	0,68*	0,47*	-0,23	0,32*	0,55*	-0,50*
Al ³⁺					1,00	0,26	-0,26	-0,25	-0,24	-0,07	-0,39*	0,97*	-0,27	-0,27	0,32*
H+Al						1,00	-0,09	-0,25	0,37*	0,61*	-0,73*	0,24	0,26	-0,03	-0,16
K ⁺							1,00	0,42*	0,38*	0,42*	0,44*	-0,33*	0,27	0,15	-0,26
P								1,00	0,23	0,26	0,50*	-0,29	0,16	0,48*	-0,36*
MO									1,00	0,64*	0,16	-0,35*	0,40*	0,19	-0,37*
CTC										1,00	0,06	-0,17	0,50*	0,35*	-0,52*
V											1,00	-0,47*	0,08	0,29	-0,20
M												1,00	-0,34*	-0,28	0,38*

Argila														1,00	0,37*	-0,88*
Silte															1,00	-0,76*
Areia																1,00
Média	5,82	4,22	1,49	0,16	3,85	129,88	29,52	2,77	9,95	89,78	3,63	37,68	16,70	45,61	5,50	
D.P.	0,76	1,99	0,73	0,54	1,85	86,76	35,13	1,22	2,80	19,64	10,53	15,50	10,85	21,84	3,61	

Potencial hidrogeniônico (pH); Cálcio (Ca^{2+}); Magnésio (Mg^{2+}); Alumínio (Al^{3+}); Acidez Potencial (H + Al); Potássio (K^+); Fósforo (P); Matéria Orgânica (MO); Capacidade de Troca de Cátions; (CTC), Saturação por Bases (V); Saturação por Alumínio (m). Desvio Padrão (D.P.); * Correlações significativas ao $p\text{-valor} \leq 0,05$.

A existência de propriedades do solo altamente correlacionados exige a seleção de apenas uma para integrar modelos de previsão multivariados. Essa etapa é crucial para evitar o problema de multicolinearidade em modelos multivariados, uma vez que esse efeito matemático pode reduzir a capacidade preditiva de modelos (WEAVING et al., 2019). Desta maneira, as variáveis Al e Areia foram desconsideradas nas etapas seguintes para construção das RNAs. O atributo argila foi selecionado para compor as próximas etapas devido ao seu papel na adsorção de herbicidas já descritos na literatura (CORTEZ et al., 2019; SOUZA et al., 2020; PINHEIRO et al., 2022). A escolha da variável m foi baseada na maior variância calculada comparado ao Al (Tabela 5). As demais variáveis, mesmo apresentando correlação significativa, também foram incluídas nas próximas etapas para construção das RNAs uma vez que a força dessa correlação foi inferior a 0,80.

A triagem preditiva baseada no método *bootstrap forest partitioning* (TPBFP) ranqueou as 13 propriedades do solo quanto sua capacidade preditiva para o Kfs (Tabela 6). A sequência decrescente para as propriedades com maior poder de predição foram MO > m > V > Argila > CTC > K > Ca > Silte > H+Al > Al > P > pH > Mg, considerando os valores de R^2 .

Tabela 6. Triagem preditiva para o coeficiente de sorção de Freundlich (Kfs) a partir das propriedades do solo (variáveis independentes).

Variáveis independentes	Variável dependente: Kfs	
	Coeficiente de determinação (R^2)	F-estatístico
*MO	0,65	24,25
*m	0,65	23,89
*V	0,55	11,80
*Argila	0,53	14,46
*CTC	0,51	7,63
*K ⁺	0,48	37,55

	*Ca ⁺²	0,47	17,79
	Silte	0,43	9,73
	H+Al	0,27	4,72
	Al ⁺³	0,26	3,39
	P	0,25	4,27
	pH	0,13	2,99
	Mg ⁺²	0,13	5,98

*Variáveis selecionadas para modelagem das redes neurais artificiais. Potencial hidrogeniônico (pH); Cálcio (Ca²⁺); Magnésio (Mg²⁺); Alumínio (Al³⁺); Acidez Potencial (H+Al); Potássio (K⁺); Fósforo (P); Matéria Orgânica (MO); Capacidade de Troca de Cátions; (CTC), Saturação por Bases (V); Saturação por Alumínio (m).

O método *bootstrap forest partitioning* usam árvores de decisão para identificar possíveis preditores comparando e classificando a contribuição de cada preditor para reduzir a variância residual (SIROKY et al., 2009). Outras técnicas de seleção de preditores, tais como análise de correlação e triagem de resposta também podem auxiliar na escolha das variáveis com maior poder preditivo para uma variável dependente (NOURANI et al., 2019). No entanto, os modelos de partição têm uma vantagem para modelos não-lineares e multivariados, tal como RNAs. A TPBFP usa vários preditores simultaneamente durante a triagem, identificar variáveis que podem ser fracas sozinhas, mas fortes quando usadas em combinação com outros preditores (NOURANI et al., 2019). Esse comportamento foi observado para as propriedades do solo e o Kfs, uma vez que a variável K apresentou correlação com o Kfs pela análise de correlação, porém apresentou apenas a sexta posição de importância pela TPBFP.

Outras propriedades do solo, que não demonstraram correlação significativa com o Kfs, apresentaram altos R^2 pela análise TPBFP, sugerindo que essas propriedades em conjunto podem contribuir para predição dos valores de Kfs. Um exemplo são as propriedades m, V, Argila e CTC. A m e V ainda não são propriedades do solo cujo papel para adsorção de herbicidas foram bem esclarecido. Por outro lado, a Argila e CTC, são propriedades do solo que afetam a sorção de herbicidas. Os colóides de argila do solo são capazes de estabelecer ligações físicas e químicas com moléculas de herbicidas. Para herbicidas que sofrem dissociação iônica, o papel da argila é mais evidente devido a ocorrência de ligações eletrostática, dipolo-dipolo ou dipolo-induzido entre os colóides minerais do solo e herbicidas com carga residual positiva ou negativa (das CHAGAS et al., 2019; PAVÃO et al., 2022). O S-metolachlor não apresenta ionização, porém, o efeito da argila sobre a sorção desse

herbicida está possivelmente associado a adsorção nos grupos siloxano não-carregados e hidrofóbicos da superfície do silicato de argila e do herbicida (AQUINO et al., 2014).

A CTC também já demonstrou correlação direta com a adsorção de moléculas de herbicidas não-ionizáveis. Solos com alta CTC possuem grande quantidade de cargas negativas, aumentando a sorção de herbicidas com carga residual positiva (SARTORI et al., 2018; MARTINS et al., 2018) ou reduzindo a sorção de herbicidas com carga residual negativa devido a repelência entre as cargas (dos SANTOS et al., 2019; CARNEIRO et al., 2020; PAVÃO et al., 2022). Para o S-metolachlor, o papel da CTC na adsorção pode ser atribuído a um caminho diferente. ĆWIELAĞ-PIASECKA et al. (2021) observaram uma redução na sorção em 29% após a introdução de caulinita, associando a baixa área de superfície específica de argilomineral ao bloqueio de potenciais centros de absorção de S-metolachlor presente, principalmente, na matéria orgânica. A caulinita apresenta baixa CTC comparado a outros argilominerais. Assim, o potencial da CTC para predição da sorção do S-metolachlor pode estar representando uma característica indireta dos solos estudados, no caso, a predominância do tipo de argila.

A relação isolada da CTC na sorção do S-metolachlor não é fortemente explicada, como mostrado na correlação entre esse atributo e o Kfs. Porém, como observado por ĆWIELAĞ-PIASECKA et al. (2021), o tipo de argila predominante no solo, interpretado pela CTC, pode reduzir a sorção do S-metolachlor devido a interação com a M.O. Consequentemente, essa interação foi captada pela análise TPBFP, demonstrando o potencial dessa análise para captar possíveis interações entre variáveis que, uma vez associadas, possuem maior capacidade preditora. Outros estudos com misturas de argila e matéria orgânica já indicaram que a interação entre os dois componentes do solo pode alterar a adsorção do S-metolachlor.

As propriedades do solo com R^2 superior a 0,45 pela análise TPBFP foram selecionados para compor as entradas das RNAs, reduzindo o número de entradas até que a performance no treinamento e teste das RNAs alcançasse valores baixos para previsão do Kfs do S-metolachlor nos solos. A RNA com 7 entradas (MLP 7-10-1) convergiu para uma solução com maior desempenho quando selecionado a seguinte estrutura: função de ativação do tipo logística, função de saída do tipo logística e número de neurônios na camada oculta igual a 10.

As RNAs com menor número de entradas (5) também convergiram para a modelos de melhor desempenho similares ao modelo com 7 entradas, ou seja, funções de ativação e saída do tipo logística e dez neurônios na camada oculta (dados das demais estruturas da RNA não

mostrados). Para a RNA com 4 entradas (MLP 4-4-1), a estrutura que demonstrou melhor desempenho nos ensaios preliminares foi a rede com função de ativação do tipo Exponencial, função de saída do tipo identidade e 4 neurônios na camada oculta (dados não mostrados).

A RNAs MLP 7-10-1 e MLP 6-10-1 mostraram maiores valores para r (0,89 e 0,92) e R^2 (0,80 e 0,84) e baixos valores de $RMSE$ (1,85 e 1,77) na etapa de treinamento comparado as demais RNAs (Tabela 7). Para essas RNAs, os valores de r (0,94 e 0,91) e R^2 (0,87 e 0,77) também foram maiores comparado as demais RNAs durante a fase de teste (Tabela 7). A ausência da variável Ca^{+2} diminuiu a precisão do modelo de 0,87 para 0,77 durante a fase de teste. As RNAs com 5 e 4 entradas demonstraram valores de r , R^2 e $RMSE$ iguais a 0,65, 0,42, 3,08 e 0,77, 0,59 e 2,59 para a fase de treinamento e 0,73, 0,46, 3,52 e 0,68, 0,43, 3,59, para fase de teste, respectivamente (Tabela 7).

Tabela 7. Estruturas das redes neurais artificiais (RNAs) e desempenho durante as etapas de treinamento e teste para predição do coeficiente de sorção de Freundlich (Kfs).

Variáveis de entrada	MO-m-V-Argila-CTC-K-Ca	MO-m-V-Argila-CTC-K	MO-m-V-Argila-CTC	MO-Argila-pH-CTC
Função de ativação	Logística	Logística	Logística	Exponencial
Função de saída	Logística	Logística	Logística	Identidade
Algoritmo	BFGS	BFGS	BFGS	BFGS
Função de error	Soma de quadrados	Soma de quadrados	Soma de quadrados	Soma de quadrados
Número de neurônios	10	10	10	4
Desempenho das RNAs				
Etapa	Treino			
<i>BEM</i>	-0,19	-0,18	-0,12	-0,06
<i>MAE</i>	0,92	0,69	1,58	1,33
<i>RMSE</i>	1,85	1,77	3,08	2,59
<i>R</i>	0,89	0,92	0,65	0,77
<i>R²</i>	0,80	0,84	0,42	0,59
Etapa	Teste			
<i>BEM</i>	-0,20	-0,52	-0,73	-0,82
<i>MAE</i>	0,65	1,07	1,87	1,76
<i>RMSE</i>	1,71	2,34	3,52	3,59
<i>R</i>	0,94	0,91	0,73	0,68
<i>R²</i>	0,87	0,77	0,46	0,43

MO = Matéria orgânica; m = Saturação por alumínio; V = Saturação de bases; CTC = Capacidade de troca catiônica. BFGS = Algoritmo de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno;

MBE = Erro de viés médio; *MAE* = Erro médio absoluto; *RMSE* = Raiz quadrada do erro médio; *r* = correlação de Pearson; R^2 = Coeficiente de determinação.

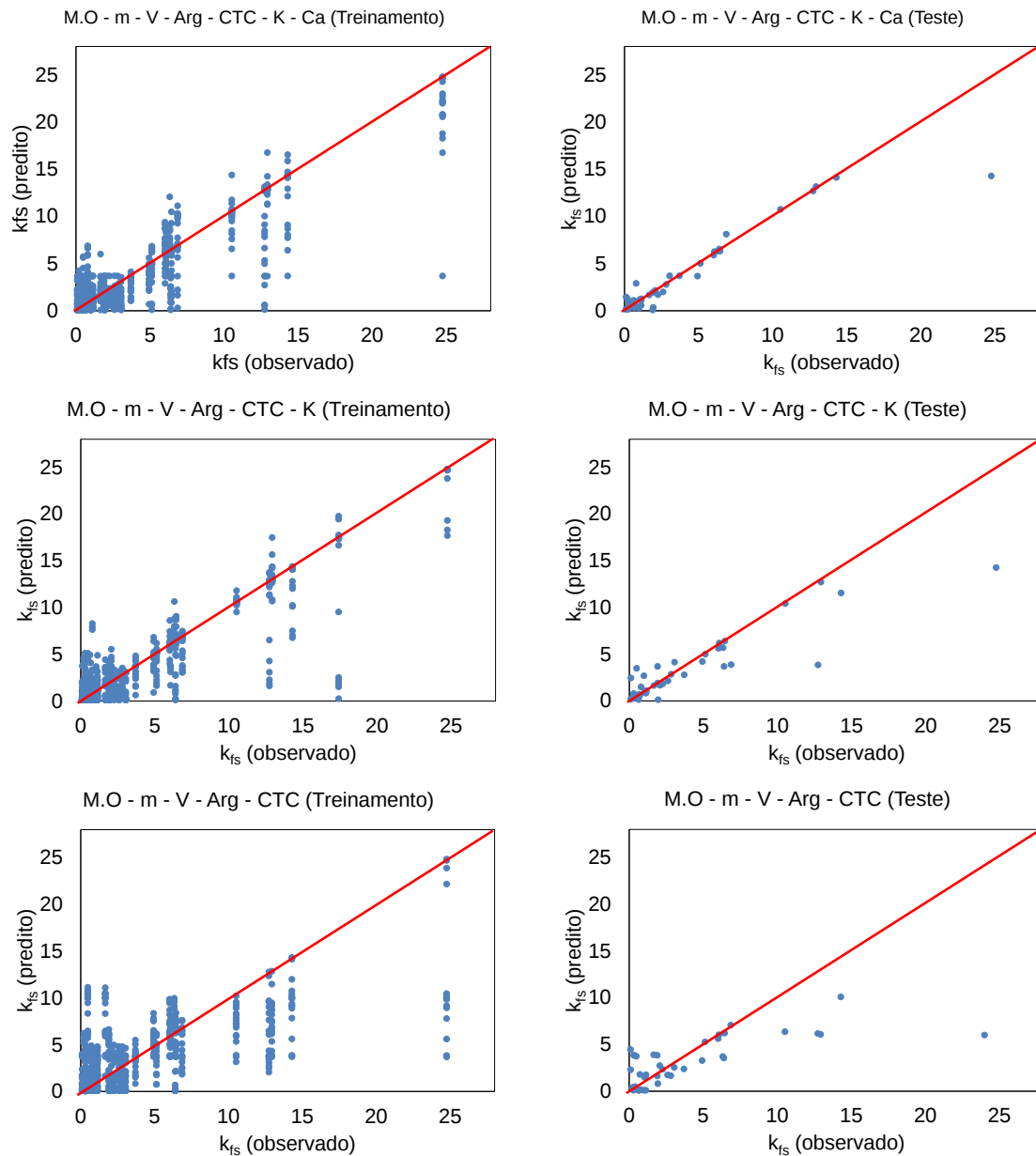
As RNAs com melhor capacidade de predição para Kfs demonstraram valores de *MBE* negativos, porém próximos a zero, tanto para a fase de treinamento quanto teste (Tabela 7). Esse comportamento para *MBE* também foi observado para as demais RNAs com pior desempenho para predição do Kfs.

Além da alta performance das RNAs com 7 e 6 entradas durante a etapa de treinamento, essas RNAs foram capazes de obter índices de precisão elevados na etapa de teste, indicando que os modelos não sofreram com *overfitting*. Esse fenômeno é observado em RNAs que se ajustam excessivamente aos dados durante a fase de treinamento, perdendo a capacidade de generalizar previsão para novos casos (HE et al., 2022). O *overfitting* é mais frequente em modelos mais complexos, com grande número de entradas e neurônios na camada oculta (HORENKO et al., 2020; HE et al., 2022). A não-existência de *overfitting* e o bom desempenho para previsão na fase de teste sugere que os modelos MLP 7-10-1 e MLP 6-10-1 podem prever com precisão o Kfs do S-metolachlor nos solos a partir de suas propriedades.

Apesar de não existirem estudos reportando o papel do Ca^{2+} e K^+ na adsorção do S-metolachlor, a ausência dessas propriedades como variável de entrada reduziu consideravelmente a capacidade de previsão das RNAs com 6 e 5. As propriedades Ca^{2+} e K^+ podem estar indiretamente representando outra característica importante capaz de afetar a sorção do S-metolachlor, assim como discutido anteriormente para a CTC e o tipo de argila predominante no solo. Além desse fato, há uma probabilidade que o Ca^{2+} também possa afetar a sorção do S-metolachlor. O efeito da presença de Ca^{2+} e Mg^{2+} na precipitação do diuron foi investigado, evidenciando correlação positiva entre esses atributos e o coeficiente de sorção desse herbicida no solo (DAS CHAGAS et al., 2020). Os autores atribuíram esse efeito a possíveis interações entre o grupo clorado da molécula do herbicida a esses cátions. Similar ao diuron, o S-metolachlor também possui um átomo de cloro ligado ao grupo N-(2-etil-6-metilfenil), com isso, é possível inferir que a interação entre Ca^{+2} e a sorção do S-metolachlor pode se dar de forma similar à observada pelo diuron.

Os valores de *MBE* determinam o grau de viés das previsões realizada por modelos matemáticos. Para modelos com valores de *MBE* iguais a 0, é possível afirmar que não existe viés de previsão, ou seja, o erro da previsão gira em torno da média das estimações (HE et al., 2022). Para as RNAs criadas a partir de 7 a 4 variáveis de entrada foi observado valores

negativos para *MBE*, sugerindo a existência de subestimações para o real valor de *K_{fs}*. Apesar de negativo, os valores foram próximos a zero, ou seja, existe um viés, porém é relativamente pequeno. Um fato importante para o valor de *MBE* é quando são analisados a distribuição dos dados observados e preditos de *K_{fs}* do S-metolachlor para as RNAs criadas, tanto para fase de treinamento quanto teste (Figura 3).



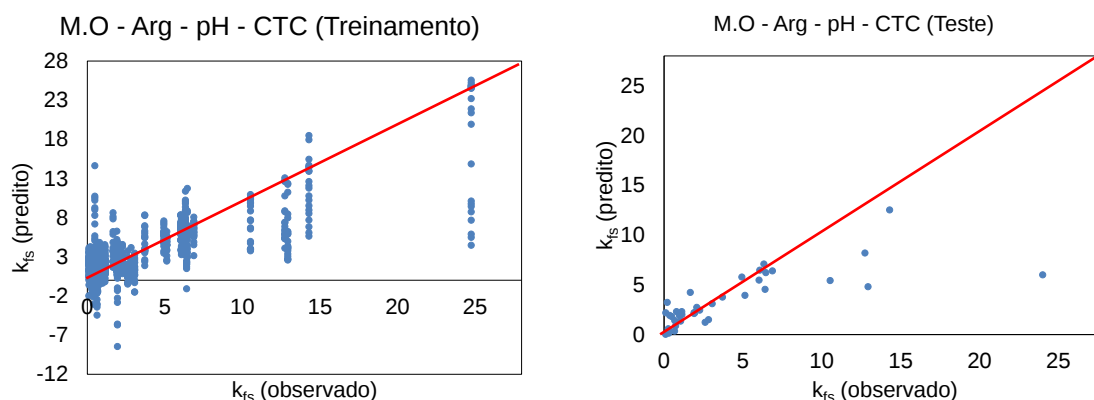


Figura 3. Coeficiente de sorção de Freundlich (Kfs) predito e observado durante as etapas de treinamento e teste das redes neurais artificiais (RNAs) considerando diferentes variáveis de entrada.

Para a RNAs MLP 7-10-1, apenas para o caso de maior Kfs observado (24,1) foi verificado uma grande diferença comparada ao valor predito durante o treinamento (5,2) e teste (14,3). Consequentemente, para essa RNA é possível assumir que as previsões com maior erro e viés ocorrem apenas para altos valores de sorção, superior a Kfs iguais a 15. As demais RNAs demonstraram comportamento semelhante, porém a dimensão do erro e viés é maior comparado a RNA MLP 7-10-1.

A RNA com pior desempenho para predição do Kfs do S-metolachlor nos solos foi aquela construída apenas pelas propriedades do solo cujo papel sobre a sorção desse herbicida já foi descrito na literatura. Esse resultado evidencia que estudos que buscam entender o papel de um atributo do solo sobre a sorção de herbicidas podem levar a conclusões limitadas sobre a ocorrência desse fenômeno. Por exemplo, o pH já foi relatado como atributo capaz de alterar a sorção do S-metolachlor (ALLETTO et al., 2013; GOMIS-BERENGUER et al., 2021). No entanto, essa mesma variável ao ser incluída em um modelo RNA para predição do Kfs não foi capaz de retornar a um modelo com alto desempenho.

3.2 Importância relativa das propriedades do solo e uso hipotético das RNAs na recomendação agronômica do S-metolachlor

A importância relativa (%) foi obtida pela análise de sensibilidade global das RNAs construídas a partir de diferentes propriedades do solo. Essa análise não permite identificar como cada atributo do solo afeta o Kfs do S-metolachlor no solo, ela apenas indica quais propriedades contribuem em maior e menor proporção das estimativas do modelo. Modelos de RNAs tem como desvantagem o treinamento tipo “caixa-preta”, ou seja, a rede é capaz de

captar relações existentes entre as variáveis de entrada e saída sem identificar como cada variável interage com a saída (KROGH et al., 2008).

A ordem decrescente de importância das propriedades do solo para a RNA MLP 7-10-1 foi: $\text{Ca}^{+2} > \text{MO} > \text{CTC} > \text{V} > \text{K} > \text{Argila} > \text{m}$ (Figura 4). Para a RNA MLP 6-10-1 e MLP 5-10-1, a ordem decrescente de importância das propriedades foram $\text{MO} > \text{CTC} > \text{K} > \text{V} > \text{Argila} > \text{m}$ e $\text{MO} > \text{V} > \text{CTC} > \text{V} > \text{Argila} > \text{m}$, respectivamente (Figura 4). A RNA MLP 4-4-1 apresentou a seguinte ordem decrescente de importância: $\text{MO} > \text{CTC} > \text{pH} > \text{Argila}$. O atributo Ca^{+2} demonstrou maior contribuição relativa para predição do Kfs do S-metolachlor nos solos, mesmo esse atributo demonstrando menor R^2 na análise TPBFP, explicando a alta redução de desempenho do modelo na fase de teste quando esse atributo foi removido como entrada da RNA MLP 6-10-1. A principal diferença quanto a performance entre a RNA de 7 e 6 entradas foi durante a fase de teste. Desta maneira, o atributo Ca^{+2} demonstra ser importante para construção de RNAs com maior capacidade de generalização, uma vez que em sua ausência, a RNA também foi capaz de convergir para alto desempenho durante o treinamento.

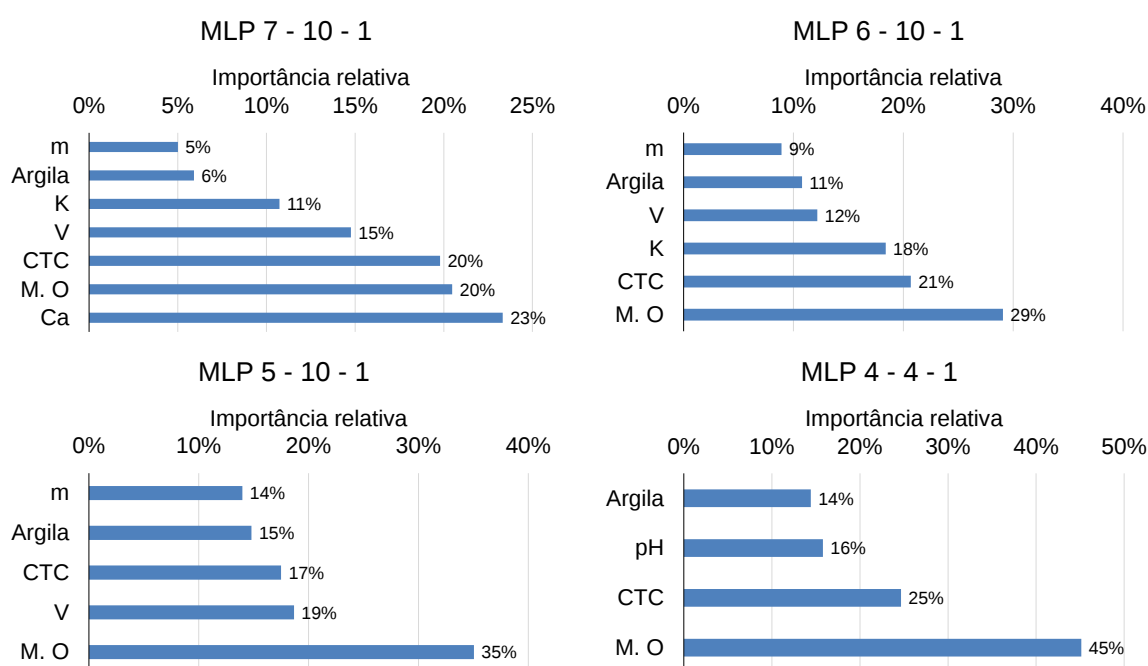


Figura 4. Análise de sensibilidade global das redes neurais artificiais (RNAs) criadas a partir de diferentes variáveis de entrada para predição do coeficiente de sorção de Freundlich (Kfs). MLP 7-10-1, MLP 6-10-1, MLP 5-10-1, MLP 4-68-1 indicam as redes com 7, 6, 5 e 4 variáveis de entrada.

A relação entre a importância de algumas propriedades e o desempenho das RNA indica que a tomada de decisão para recomendação do S-metolachlor não deve seguir apenas os valores de propriedades comumente estudados na literatura, tal como pH, CTC, Argila e MO. Diante dos resultados desse estudo, apenas as variáveis pH, CTC, Argila e MO possuem baixa capacidade para criação de modelos preditivo para o Kfs do S-metolachlor. Como a eficiência sobre o controle de plantas daninhas e a seletividade às culturas do S-metolachlor está diretamente ligada à sua sorção ao solo (RIBEIRO et al., 2021; KRÄHMER et al., 2021). Recomendações considerando apenas as variáveis pH, CTC, Argila e MO podem levar a erros no manejo de plantas daninhas. Apesar de não existirem muitos relatos explicando como a sorção de herbicida é afetada por propriedades do solo como m, K e V, a presença dessas variáveis na construção das RNA foi crucial para obtenção de modelos precisos, acurados e generalistas. Novamente, essas variáveis podem estar indiretamente representando outras propriedades do solo não mensurados nesse estudo ligados diretamente a adsorção do S-metolachlor, tais como tipo de argila predominante (ĆWIELAĞ-PIASECKA et al., 2021) ou área superficial específica (OTERO et al., 2019; LIU et al., 2021a; LIU et al., 2021b).

A MO demonstrou alta importância relativa em todas RNAs criadas, aumentando seu valor de importância à medida que foram reduzidas o número de variáveis de entrada. Esse resultado reforça o papel da MO como principal agente de adsorção do S-metolachlor nos solos. Estudos já evidenciaram que a MO possui alta capacidade de adsorção do S-metolachlor devido ao alto número de interações hidrofóbicas e aromáticas π - π que podem ocorrer entre diferentes regiões da MO e herbicida (OTERO et al., 2013).

Doses do S-metolachlor foram atribuídas aos solos estudados conforme recomendação da marca comercial Dual Gold[®] para a cultura da cana-de-açúcar. As doses mínima e máxima atribuídas aos solos foram 1,5 e 3,0 L ha⁻¹, atribuindo doses menores para solos arenosos e doses maiores para solos argilosos e com maior conteúdo de MO (AGROFIT, 2022). Doses hipotéticas baseadas nos valores de Kfs observados nos solos também foram atribuídas seguindo os critérios mencionados na seção de Material e Métodos.

A variação média entre a dose de S-metolachlor atribuída segundo a bula comercial e os valores de Kfs observados do solo foi igual a 17% (Tabela 8). Para os solos S26, S30, S3, S20, S10, S19, S29 e S40, as doses orientadas pelos valores de Kfs foram inferiores a bula comercial, alcançando uma variação entre 20 a 40% (Tabela 8). Um comportamento contrário também foi observado para os solos S35, S32, S34, S38, S31, S37, S22, S39 e S42, com doses orientadas pelos valores de Kfs superiores em relação a bula comercial (Tabela 8).

Tabela 8. Diferença entre a dose hipotética baseada na bula comercial¹ do S-metolachlor (Dual Gold®) e nos valores de coeficiente de sorção de Freundlich (Kfs).

Solo	MO	Argila	Dose (L ha ⁻¹)	Dose (L ha ⁻¹)	Variação
S18	2,10	39,30	1,50	1,51	0%
S7	0,73	20,00	1,50	1,51	0%
S26	3,60	41,30	2,00	1,51	24%
S4	1,77	24,60	1,50	1,52	1%
S30	2,70	54,14	2,00	1,52	24%
S15	2,30	45,88	1,50	1,52	1%
S25	3,20	39,53	1,50	1,52	1%
S28	3,10	34,28	1,50	1,52	1%
S11	0,45	20,70	1,50	1,52	2%
S3	6,64	43,00	3,00	1,53	49%
S5	1,51	37,30	1,50	1,54	3%
S6	0,58	23,00	1,50	1,54	3%
S19	2,40	56,77	2,00	1,54	23%
S27	3,10	47,76	1,50	1,54	3%
S41	2,61	31,20	1,50	1,55	3%
S9	0,78	2,00	1,50	1,56	4%
S12	1,85	12,40	1,50	1,56	4%
S21	2,90	35,02	1,50	1,57	5%
S23	2,80	40,76	1,50	1,57	5%
S29	3,30	55,69	2,00	1,57	22%
S20	6,60	63,08	3,00	1,60	47%
S17	3,80	38,33	2,00	1,62	19%
S8	1,34	9,00	1,50	1,62	8%
S10	1,46	83,20	3,00	1,62	46%
S44	2,88	47,90	2,00	1,63	19%
S14	3,20	38,37	1,50	1,64	9%
S16	2,80	47,77	2,00	1,66	17%
S24	3,20	57,50	2,00	1,67	16%
S13	2,00	20,45	1,50	1,68	12%
S1	3,41	50,00	2,00	1,72	14%
S33	3,69	44,50	2,00	1,80	10%
S35	2,61	32,90	1,50	1,81	21%
S32	3,98	37,90	1,50	1,86	24%
S34	3,71	36,20	1,50	1,87	25%
S43	4,44	37,90	2,00	1,88	6%
S38	1,31	36,20	1,50	1,89	26%
S31	3,71	31,20	1,50	1,89	26%
S37	3,01	36,20	1,50	1,92	28%
S22	4,10	27,69	1,50	2,14	43%
S39	3,27	36,20	1,50	2,27	51%
S40	4,75	61,20	3,00	2,28	24%
S36	5,08	34,50	2,00	2,37	18%
S42	4,75	27,90	2,00	3,00	50%
Variação Média (%)					17%

¹ Doses recomendada pela bula de acordo com a marca comercial Dual Gold® para Cana-de-açúcar.

A menor dose atribuída devido a orientações da bula comercial em solos com maior Kfs observado para o Kfs podem ter implicações agrônômicas. Primeiro, a eficiência de controle de plantas daninhas pode ser comprometida devido a menor disponibilidade de herbicida necessário para controle dessas plantas (SONI et al., 2015). Além disso, situações de sub-dosagem de herbicidas podem aumentar a pressão de seleção de biótipos resistentes ao herbicida, tornando ineficiente o uso desse herbicida ao longo das safras agrícolas (BENEDETTI et al., 2020).

A situação inversa, ou seja, doses altas do herbicida em solos com baixo Kfs, podem levar a intoxicação de culturas seletivas e plantadas em sucessão devido ao maior residual do herbicida na área (BONTEMPO et al., 2016; CARNEIRO et al., 2019). Outro ponto importante é a contaminação ambiental, principalmente de recursos hídricos. Doses excessivas em solos com baixa capacidade de sorção para herbicida podem elevar o risco de lixiviação da molécula a águas subterrâneas (CARNEIRO et al., 2020).

As doses hipotéticas determinadas pelos valores observados de Kfs e estimados pela RNA MLP 7-10-1 apresentaram pequena variação média (2%), exceto para o solo S42 (Tabela 9). Para a RNA MLP 6-10-1 também foi observado uma pequena variação média (3%), porém 2 casos atingiram variação superior a 20% (S42 e S39). As RNAs com 5 e 4 entradas demonstraram alta variação média (14 e 13%) a partir das doses determinadas pelo Kfs observado. A pequena variação entre as doses hipoteticamente estimadas pelos valores de Kfs observado e estimado nas RNAs com 7 e 6 entradas sugere que seria possível aplicar modelos de predição para o Kfs do S-metolachlor para auxiliar na tomada de decisão da dose otimizada para diferentes condições de solo.

Tabela 9. Diferença entre a dose hipotética baseada nos valores de coeficiente de sorção de Freundlich (Kfs) observados e preditos pelas redes neurais artificiais (RNAs).

Solo	Kfs(observado)	MLP 7-10-1		MLP 6-10-1		MLP 5-10-1		MLP 4-68-1	
	Dose	Dose	Variação	Dose	Variação	Dose	Variação	Dose	Variação
S18	1,51	1,51	0%	1,51	0%	1,73	15%	1,62	7%
S7	1,51	1,59	5%	1,65	9%	1,87	24%	2,00	33%
S26	1,51	1,58	4%	1,52	1%	1,74	15%	1,76	16%
S4	1,52	1,51	0%	1,54	1%	1,53	1%	1,54	1%
S30	1,52	1,54	1%	1,55	2%	1,60	6%	1,58	4%
S15	1,52	1,56	3%	1,52	0%	1,88	24%	1,88	24%
S25	1,52	1,55	2%	1,53	1%	1,60	5%	1,64	8%
S28	1,52	1,53	0%	1,53	0%	1,77	16%	1,50	1%
S11	1,52	1,53	0%	1,52	0%	1,82	19%	1,74	14%
S3	1,53	1,53	0%	1,71	12%	1,73	13%	1,61	5%
S5	1,54	1,57	2%	1,51	2%	1,51	2%	1,64	7%

S6	1,54	1,52	1%	1,53	1%	1,87	21%	1,79	16%
S19	1,54	1,55	0%	1,54	0%	1,61	4%	1,55	1%
S27	1,54	1,53	1%	1,54	0%	1,51	2%	1,59	3%
S41	1,55	1,68	8%	1,59	3%	1,51	3%	1,50	3%
S9	1,56	1,52	3%	1,66	7%	1,93	24%	1,89	21%
S12	1,56	1,57	1%	1,56	0%	1,87	19%	1,89	21%
S21	1,57	1,53	2%	1,55	1%	1,73	10%	1,50	4%
S23	1,57	1,57	0%	1,57	0%	1,51	4%	1,62	3%
S29	1,57	1,58	1%	1,56	0%	1,73	10%	1,63	4%
S20	1,60	1,60	0%	1,60	0%	1,52	5%	1,70	6%
S17	1,62	1,62	0%	1,62	0%	1,61	1%	1,50	7%
S8	1,62	1,51	7%	1,72	7%	1,71	6%	1,78	10%
S10	1,62	1,52	6%	1,51	7%	2,11	30%	2,26	40%
S44	1,63	1,63	0%	1,60	1%	1,67	2%	1,67	3%
S14	1,64	1,60	2%	1,61	2%	1,84	12%	1,83	12%
S16	1,66	1,62	2%	1,63	2%	1,52	8%	1,53	8%
S24	1,67	1,67	0%	1,67	0%	1,88	13%	1,83	9%
S13	1,68	1,72	2%	1,75	4%	1,70	1%	1,85	10%
S1	1,72	1,72	0%	1,67	3%	1,64	5%	1,73	0%
S33	1,80	1,72	4%	1,76	2%	1,65	8%	1,69	6%
S35	1,81	1,80	0%	1,80	0%	1,53	16%	1,50	17%
S32	1,86	1,86	0%	1,84	1%	1,64	12%	1,65	12%
S34	1,87	1,88	1%	1,88	0%	1,59	15%	1,58	15%
S43	1,88	1,88	0%	1,85	2%	1,72	8%	1,93	2%
S38	1,89	1,90	0%	1,72	9%	1,60	15%	1,63	13%
S31	1,89	1,88	0%	1,89	0%	1,51	20%	1,51	20%
S37	1,92	1,99	4%	1,74	9%	1,51	21%	1,62	16%
S22	2,14	2,15	1%	2,13	0%	1,60	25%	1,59	26%
S39	2,27	2,27	0%	1,73	24%	1,64	28%	1,63	28%
S40	2,28	2,30	1%	2,27	1%	1,51	34%	1,52	33%
S36	2,37	2,36	0%	2,20	7%	1,55	35%	1,63	31%
S42	3,00	2,37	21%	2,37	21%	1,86	38%	1,86	38%
Variação Média (%)			2%		3%		14%		13%

1682

1683

1684

1685

1686

1687

1688

1689

1690

1691

1692

1693

4 CONCLUSÕES

As redes neurais artificiais foram treinadas e testadas quanto a sua capacidade de generalização para prever a sorção do herbicida S-metolachlor a partir de dados obtidos pela equação de Freundlich. As redes neurais artificiais foram capazes de prever o coeficiente de sorção utilizando as propriedades físicas e químicas do solo. O modelo com melhor performance para prever o coeficiente de sorção foi aquele com 7 entradas, apresentando a seguinte ordem de importância: $\text{Ca}^{+2} > \text{MO} > \text{CTC} > \text{V} > \text{K}^+ > \text{Argila} > \text{m}$, pela RNA MLP 7-10-1. Na análise de sensibilidade para atribuir a importância relativa de cada variável, realizada no modelo com melhor desempenho, o teor de Ca^{+2} e MO se destacaram para prever o coeficiente de sorção do S-metolachlor. O processo de seleção de variáveis pelo método *bootstrap forest partitioning* para compor as entradas das redes neurais artificiais foi eficiente para obter modelos bem treinados e com alta capacidade de generalização para prever a sorção do S-metolachlor no solo. Esse procedimento para recomendação de doses aplicado em pré-emergência comparado ao método via bula comercial, variou em 2% na quantidade aplicada de S-metolachlor.

REFERÊNCIAS

- AGROFIT, 2022. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Disponível em: <https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 01 Dez. 2022.
- ALLETTO, L. et al. Sorption and mineralisation of S-metolachlor in soils from fields cultivated with different conservation tillage systems. **Soil and Tillage Research**, v. 128, p. 97-103, 2013.
- AQUINO, A. J. A. et al. Proton transfer processes in polar regions of humic substances initiated by aqueous aluminum cation bridges: A computational study. **Geoderma**, v. 213, p. 115-123, 2014.
- BENEDETTI, L. et al. Recurrent selection by herbicide sublethal dose and drought stress results in rapid reduction of herbicide sensitivity in junglerice. **Agronomy**, v. 10, n. 11, p. 1619, 2020.
- BONTEMPO, A. F. et al. Residual tembotrione and atrazine in carrot. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 51, n. 7, p. 465-468, 2016.
- CARNEIRO G. D. O. P. et al. Herbicide mixtures affect adsorption processes in soils under sugarcane cultivation. **Geoderma**, v. 379; n. 114626, 2020.
- CARNEIRO, G. D. O. P. et al. Carryover of tembotrione and atrazine in sugar beet. **Ciencia e Investigación agraria: Revista Latinoamericana de Ciencias de la Agricultura**, v. 46, n. 3, p. 319-324, 2019.
- CHALOULAKOU, A.; SAISANA, M.; SPYRELLIS, N. Comparative assessment of neural networks and regression models for forecasting summertime ozone in Athens. **Science of the Total Environment**, v. 313, n. 1-3, 2003.
- CHOW, P. N. Adjuvants and Agrochemicals: Volume 2: Recent Development, Application, and Bibliography of Agro-Adjuvants. **CRC Press**, 2018.
- CORTEZ, A. O. et al. Sorption and desorption of ametryn in different types of soils. **Bioscience Journal**, v. 35, n. 6, p. 1718-1727, 2019.

- 1756 ĆWIELĄG-PIASECKA, I.; DEBICKA, M.; MEDYŃSKA-JURASZEK, A. Effectiveness of
1757 Carbaryl, Carbofuran and Metolachlor Retention in Soils under the Influence of Different
1758 Colloid. **Minerals**, v. 11, n. 9, p. 924, 2021.
- 1759 DAS CHAGAS, P. S. et al. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in
1760 the soil composition of different Brazilian regions. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p.1-2, 2019.
- 1761 DAS CHAGAS P. S. et al. Increases in pH, Ca^{2+} , and Mg^{2+} alter the retention of diuron in
1762 different soils. **Catena**, v. 188, n. 104440, 2020.
- 1763 DASTORANI, M. T. et al. Application of ANN and ANFIS models for reconstructing
1764 missing flow data. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 166, n. 1-4, p. 421-434,
1765 2010.
- 1766 DOS SANTOS, L. O. et al. Effect of liming on hexazinone sorption and desorption behavior
1767 in various soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 65, n. 9, p. 1183-1195, 2019.
- 1768 GOMIS-BERENGUER, A. et al. Adsorption of Metolachlor and Its Transformation Products,
1769 ESA and OXA, on **Activated Carbons**. **Applied Sciences**, v. 11, n. 16, p. 7342, 2021.
- 1770 GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide
1771 leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 8, n.
1772 4, p. 339-57, 1989.
- 1773 HE, Y. et al. A review of machine learning in geochemistry and cosmochemistry: Method
1774 improvements and applications. **Applied Geochemistry**, n. 105273, 2022.
- 1775 HORENKO, I. On a scalable entropic breaching of the overfitting barrier for small data
1776 problems in machine learning. **Neural Computation**, v. 32, n. 8, p. 1563-1579, 2020.
- 1777 KARIMI, H.; GHAEDEI, M. Application of artificial neural network and genetic algorithm to
1778 modeling and optimization of removal of methylene blue using activated carbon. **Journal of**
1779 **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2471-2476, 2014.
- 1780 KRÄHMER, H. et al. What makes a molecule a pre-or a post-herbicide—how valuable are
1781 physicochemical parameters for their design?. **Pest Management Science**, v. 77, n. 11, p.
1782 4863-4873, 2021.

- 1783 KROGH, A. What are artificial neural networks?. **Nature Biotechnology**, v. 26, n. 2, p. 195-
1784 197, 2008.
- 1785 LIU, L. D. Y Strong adsorption of metolachlor by biochar prepared from walnut shells in
1786 water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 35, p. 48379-48391,
1787 2021a.
- 1788 LIU, L. et al. Biochar aging: Properties, mechanisms, and environmental benefits for
1789 adsorption of metolachlor in soil. **Environmental Technology and Innovation**, v. 24, p.
1790 101841, 2021b.
- 1791 MARÍN-BENITO, J. M. et al. The role of two organic amendments to modify the
1792 environmental fate of S-metolachlor in agricultural soils. **Environmental Research**, v. 195,
1793 n. 110871, 2021.
- 1794 MARTINS, E. C. et al. Sorption and desorption of atrazine on soils: The effect of different
1795 soil fractions. **Geoderma**, v. 322, p. 131-139, 2018.
- 1796 NGUYEN, T. D. et al. **D²IoT: A Federated Self-learning Anomaly Detection System for**
1797 **IoT**. In *2019 IEEE 39th International Conference on Distributed Computing Systems*
1798 *(ICDCS)*, p. 756-767, 2019.
- 1799 NOURANI, V. et al. ANN-based statistical downscaling of climatic parameters using
1800 decision tree predictor screening method. **Theoretical and Applied Climatology**, v. 137, n.
1801 3, p. 1729-1746, 2019.
- 1802 OECD - Organization for Economic Co-Operation and Development. Guidelines for testing
1803 of chemicals: adsorption-desorption using a batch equilibrium method, 106. Paris: 2000. 44p.
- 1804 OTERO, R. et al. Removal of S-metolachlor herbicide from aqueous solutions by meso and
1805 microporous organosilica materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 278, p. 35-
1806 43, 2019.
- 1807 OTERO, R. et al. Adsorption of the herbicide S-Metolachlor on periodic mesoporous
1808 organosilicas. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 205-213, 2013.
- 1809 PAVÃO, Q. S. et al. Understanding the behavior of sulfometuron-methyl in soils using
1810 multivariate analysis. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.
1811 19, n. 1, p. 95-106, 2022.

- 1812 PEERZADA, A. M. et al. Optimizing Herbicide Use in Herbicide-Tolerant Crops:
1813 Challenges, Opportunities, and Recommendations. **In Agronomic Crops**, p. 283-316, 2019.
- 1814 PEÑA, D. et al. Effects of olive mill wastes with different degrees of maturity on behaviour of
1815 S-metolachlor in three soils. **Geoderma**, v. 348, p. 86-96, 2019.
- 1816 PINHEIRO, S. B. M. et al. Multivariate modeling application to determine the behavior of
1817 picloram in soils: a laboratory trial. **Archives of Agronomy and Soil Science**, p. 1-14, 2022.
- 1818 PUSINO, A.; LIU, W.; GESSA, C. Influence of organic matter and its clay complexes on
1819 metolachlor adsorption on soil. **Pesticide Science**, v. 36, n. 3, p. 283-286, 1992.
- 1820 REIS, F. C. et al. Use of Herbicides in Sugarcane in the São Paulo State. **Planta Daninha**, v.
1821 37, p. 1-12, 2019.
- 1822 RIBEIRO, V. H. V. et al. Evaluating efficacy of preemergence soybean herbicides using field
1823 treated soil in greenhouse bioassays. **Weed Technology**, v. 35, n. 5, p. 830-837, 2021.
- 1824 SARTORI, F.; VIDRIO, E. Environmental fate and ecotoxicology of paraquat: a California
1825 perspective. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 100, n. 5-7, p. 479-517, 2018.
- 1826 SHARIPOV, U. et al. Adsorption and degradation behavior of six herbicides in different
1827 agricultural soils. **Environmental Earth Sciences**, v. 80, n. 20, p. 1-14, 2021.
- 1828 SILVA, T. S. et al. Use of neural networks to estimate the sorption and desorption
1829 coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in
1830 Brazil. **Chemosphere**, v. 236, n. 124333, 2019.
- 1831 SILVA, F. C. S. et al. (Ed.). Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.
1832 **Brasília: Embrapa Informação Tecnológica**; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009.
- 1833 SINDIVEG - Sindicato Nacional Da Indústria De Produtos Para Defesa Vegetal. **O que você**
1834 **precisa saber sobre defensivos agrícolas, 2019.** Disponível em:
1835 <<http://sindiveg.org.br/sobre-defensivos/>>. Acesso em: 1 Dez. 2022.
- 1836 SIROKY, D. S. Navigating random forests and related advances in algorithmic modeling.
1837 **Statistics Surveys**, v. 3, p. 147-163, 2009.
- 1838 SOMERVILLE, G. J. et al. Why was resistance to shorter-acting pre-emergence herbicides
1839 slower to evolve?. **Pest Management Science**, v. 73, n. 5, p. 844-51, 2017.

- 1840 SONI, N. et al. Biochar decreases atrazine and pendimethalin preemergence herbicidal
1841 activity. **Weed Technology**, v. 29, n. 3, p. 359-366, 2015.
- 1842 SOUZA, M. F. et al. Adsorption mechanisms of atrazine isolated and mixed with glyphosate
1843 formulations in soil. **PloS ONE**, v. 15, n. 11, p. e0242350, 2020.
- 1844 TARASOV, D. A. et al. High variation topsoil pollution forecasting in the Russian
1845 Subarctic: Using artificial neural networks combined with residual kriging. **Applied**
1846 **Geochemistry**, v. 88, p. 188-197, 2018.
- 1847 TAYEBI, H. A. et al. Modeling of reactive orange 16 dye removal from aqueous media by
1848 mesoporous silica/crosslinked polymer hybrid using RBF, MLP and GMDH neural network
1849 models. **Journal of Molecular Structure**, v. 1178, p. 514-523, 2019.
- 1850 VIDAL, R. A. et al. Mecanismos de ação dos herbicidas. **Aspectos da biologia e manejo das**
1851 **plantas daninhas**, v. 10, p. 235-256, 2014.
- 1852 WEAVING, D. et al. Overcoming the problem of multicollinearity in sports performance
1853 data: A novel application of partial least squares correlation analysis. **PLoS ONE**, v. 14, n. 2,
1854 p. e0211776, 2019.
- 1855 WONG, Y. J. et al. Comparative study of artificial neural network (ANN), adaptive neuro-
1856 fuzzy inference system (ANFIS) and multiple linear regression (MLR) for modeling of Cu (II)
1857 adsorption from aqueous solution using biochar derived from rambutan (*Nephelium*
1858 *lappaceum*) peel. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 7, p. 1-20, 2020
- 1859 XU, X. et al. Soil properties control decomposition of soil organic carbon: Results from data-
1860 assimilation analysis. **Geoderma**, v. 15, n. 262, p.235-242, 2016.
- 1861
- 1862
- 1863
- 1864
- 1865
- 1866
- 1867
- 1868
- 1869

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As RNAs são capazes de estimar a capacidade de sorção do clomazone e do Smetolachlor nos solos estudados. Quando selecionado as variáveis representativas e estruturas adequadas, as RNAs atingem altos valores de precisão e acurácia para determinar o valor estimado de Kfs do clomazone e S-metolachlor no solo a partir de dados obtidos pela equação de Freundlich.

O processo de seleção de variáveis baseada no método *feature selection*, mostrou-se uma ótima ferramenta para predição das redes, obtendo modelos com bom desempenho para estimar o coeficiente de sorção do clomazone. A *feature selection* encontrou padrões entre as variáveis dependentes e independentes, melhorando a capacidade de predição das redes. A seleção de variáveis por triagem preditiva baseada no método *bootstrap forest partitioning* para compor as entradas das RNAs é uma etapa crucial para obter modelos bem treinados e com alta capacidade de generalização durante a fase de teste para o S-metolachlor.

A triagem preditiva evidencia que algumas propriedades muitas vezes não correlacionados com a sorção de herbicidas em solos podem auxiliar na predição do Kfs. Os resultados desse estudo demonstram que existe, teoricamente, uma alternativa capaz de otimizar o uso do clomazone e S-metolachlor no solo, garantindo eficiência e menor risco de contaminação ambiental. As próximas etapas para a ciência envolvendo a temática desse estudo devem focar em ensaios biológicos em ambientes controlados e a campo para aprovar a eficiência do método proposto para recomendação agronômica do clomazone e do S-metolachlor.

APÊNDICES

APÊNDICE I

Tabela 1. Coeficiente de sorção (Kfs) calculados a partir da isortema de Freundlich para o herbicida clomazone em solos brasileiros e as propriedades físicas e químicas dos solos usadas como entrada para construção da rede neural artificial de melhor desempenho.

Amostra	Kfs	1/ns	H	K ⁺ mg dm ⁻³	Silte	Mg ⁺² cmol _c dm ⁻³	CTC
S1	12,97	0,97	0,84	180,66	28,00	0,70	13,71
S2	6,29	0,94	0,80	174,64	28,00	2,07	15,95
S3	2,73	0,97	1,34	34,03	8,00	2,82	16,78
S4	2,64	0,96	1,80	108,13	11,70	1,77	8,87
S5	8,80	0,71	0,69	97,04	14,30	2,94	13,57
S6	15,87	0,56	0,64	21,98	20,00	1,37	6,43
S7	4,03	0,77	1,14	28,00	2,40	0,85	7,60
S8	5,68	0,82	0,71	64,16	4,30	0,64	10,47
S9	1,85	0,98	0,80	108,13	5,00	1,29	6,97
S10	28,51	0,37	0,68	230,10	8,50	2,77	15,60
S11	5,86	0,87	1,13	25,10	1,20	0,55	5,91
S12	5,56	1,01	0,87	105,30	2,60	1,20	8,12
S13	9,96	0,70	0,88	123,00	22,57	1,90	9,01
S14	8,93	0,76	1,71	152,00	31,44	2,50	11,99
S15	6,44	0,91	0,96	85,00	29,78	2,00	9,32
S16	9,85	0,70	1,35	114,00	26,81	2,10	8,29
S17	8,44	1,01	0,74	144,00	31,73	2,10	13,37
S18	3,66	1,01	1,04	115,00	32,50	0,90	7,39
S19	10,30	0,90	0,79	96,00	24,91	0,90	8,75
S20	7,55	0,99	0,61	118,00	31,59	2,90	21,00
S21	10,40	0,98	13,05	127,00	33,10	2,10	11,32
S22	8,46	1,00	0,86	306,00	36,04	2,70	15,18
S23	9,94	0,90	0,84	162,00	30,89	2,50	10,51
S24	15,07	0,87	0,49	190,00	27,75	2,00	11,09
S25	31,64	0,77	0,71	168,00	24,61	2,10	11,43
S26	10,20	0,99	0,89	170,00	22,71	2,50	12,53
S27	12,21	0,88	0,65	182,00	37,97	2,50	12,07
S28	17,56	0,84	0,58	102,00	21,28	1,80	12,26
S29	18,12	0,66	0,41	77,00	23,75	1,10	8,60
S30	14,19	0,68	0,71	54,00	21,66	1,20	7,74
S31	13,76	0,94	0,89	158,00	10,00	1,35	7,43
S32	10,64	0,98	0,85	140,00	6,70	1,12	10,53
S33	5,22	1,00	0,84	102,00	10,00	1,23	9,37
S34	9,05	0,90	0,84	180,00	10,00	1,20	8,59
S35	6,66	0,74	1,49	43,00	8,30	0,44	7,24
S36	11,59	0,85	0,78	126,00	10,00	1,31	11,46
S37	5,14	0,87	0,94	95,00	5,00	0,50	7,20
S38	17,43	0,44	0,83	41,00	8,30	0,18	5,85

S39	6,42	0,87	0,89	38,00	10,00	0,39	9,39
S40	12,06	0,95	0,85	420,00	10,00	1,36	16,09
S41	22,14	0,94	0,80	245,00	6,60	1,01	9,10
S42	21,21	0,97	0,76	360,00	6,70	1,09	9,24
S43	12,45	0,97	0,58	127,00	6,70	1,12	9,72
S44	10,71	0,84	0,82	157,00	10,00	0,96	10,48
S45	21,58	0,72	0,79	54,00	10,00	1,51	8,72

1911 $1/n$ = fator de linearidade de Freundlich; H = histerese; K^+ = potássio; Mg^{+2} = magnésio; CTC
 1912 = capacidade de troca de cátions.

1913

1914

1915

1916

1917

1918

1919

1920

1921

1922

1923

1924

1925

1926

1927

1928

1929

1930

1931

1932

1933

1934

1935

1936

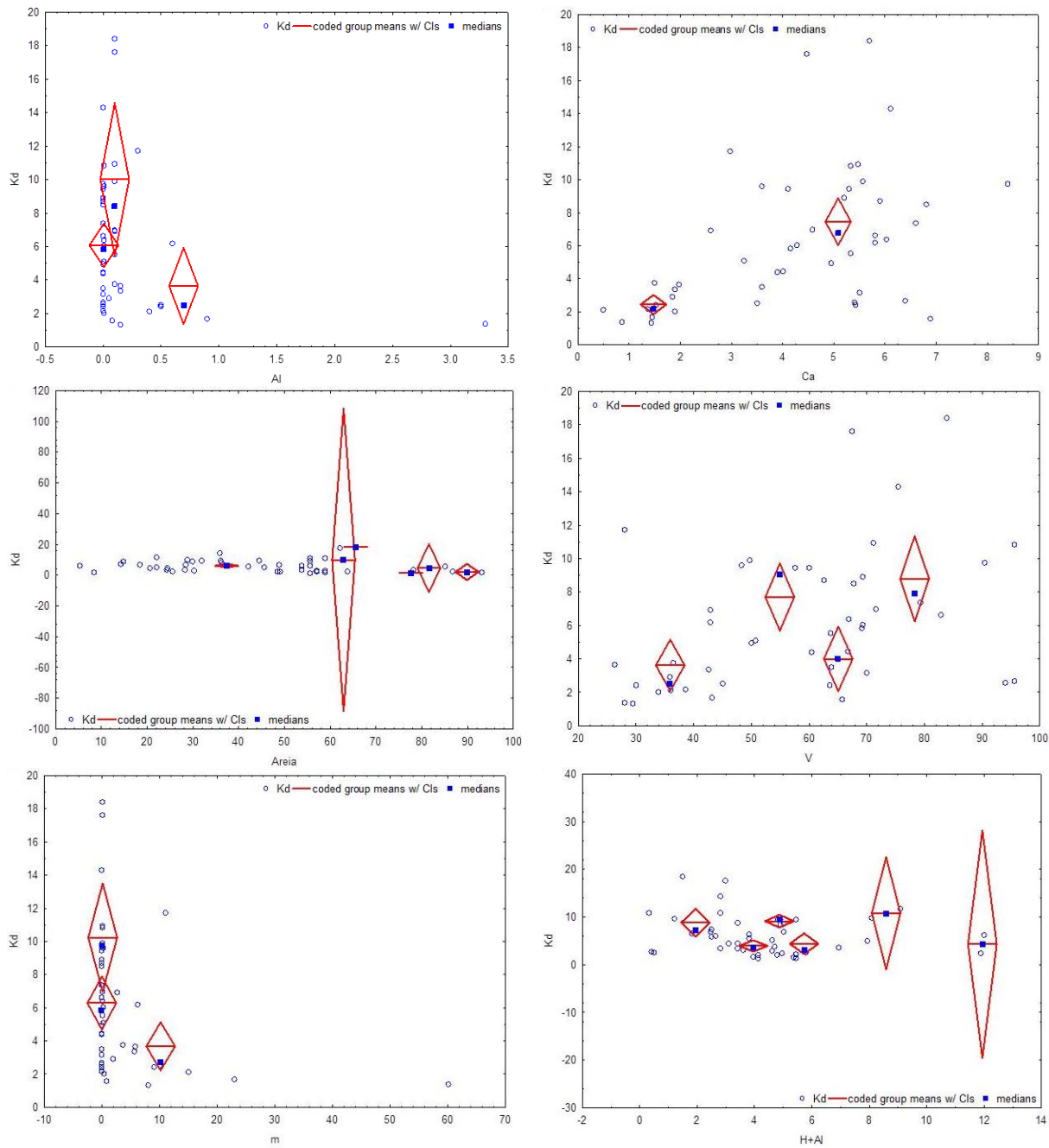
1937

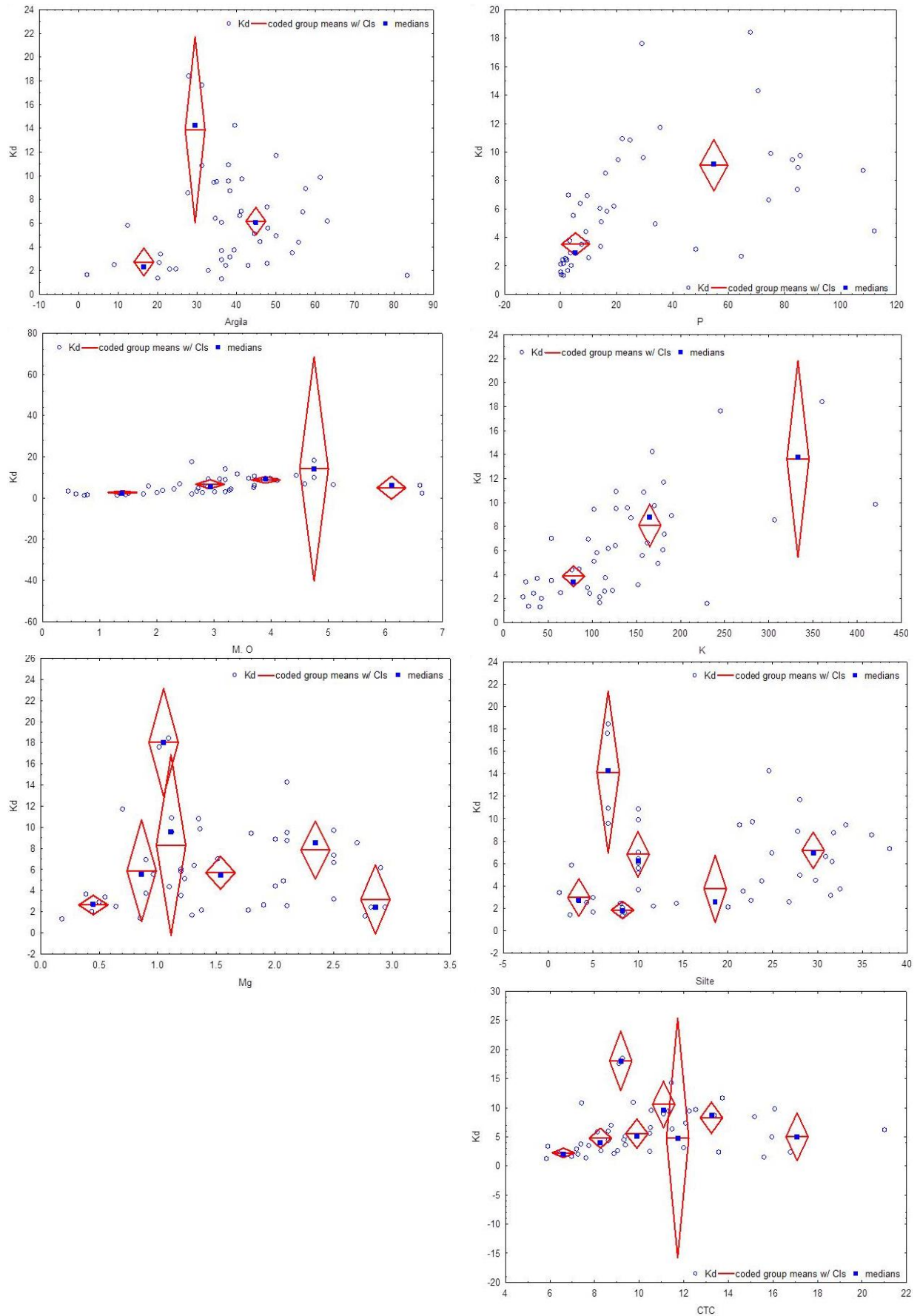
1938

1939

1940
1941
1942

APÊNDICE II





1943 **Figura 1.** Distribuição dos casos para os valores de Kfs do clomazone e os propriedades do
 1944 solo.

APÊNDICE III

Tabela 2. Coeficiente de sorção (Kfs) calculados a partir da isortema de Freundlich para o herbicida s-metolachlor em solos brasileiros e as propriedades físicas e químicas dos solos usadas como entrada para construção da rede neural artificial de melhor desempenho.

Amostra	Kfs	1/ns	H	K ⁺ mg dm ⁻³	MO dag dm ⁻³	Ca ⁺² cmol _c dm ⁻³	CTC	m	Argila %	V
S1	3,70	1,42	0,93	180,66	3,41	2,98	13,71	11,00	50,00	28,00
S2	17,41	0,91	0,52	174,64	2,72	4,95	15,95	0,00	50,00	50,00
S3	0,48	1,44	0,85	34,03	6,64	1,52	16,78	9,00	43,00	30,00
S4	0,26	1,56	0,68	108,13	1,77	1,37	8,87	0,00	24,60	38,52
S5	0,62	1,48	1,16	97,04	1,51	5,43	13,57	0,00	37,30	63,51
S6	0,66	0,96	0,18	21,98	0,58	0,50	6,43	15,00	23,00	36,00
S7	0,10	1,61	1,05	28,00	0,73	0,86	7,60	60,00	20,00	28,00
S8	1,90	0,84	1,23	64,16	1,34	3,50	10,47	10,00	9,00	45,00
S9	0,98	1,13	0,78	108,13	0,78	1,44	6,97	23,04	2,00	43,16
S10	1,94	1,13	0,64	230,10	1,46	6,89	15,60	0,77	83,20	65,70
S11	0,41	1,48	0,80	25,10	0,45	1,90	5,91	5,63	20,70	42,54
S12	1,04	1,41	0,74	105,30	1,85	4,15	8,12	0,00	12,40	69,20
S13	3,04	1,53	1,22	123,00	2,00	6,40	9,01	0,00	20,45	95,60
S14	2,25	1,10	0,66	152,00	3,20	5,50	11,99	0,00	38,37	70,00
S15	0,30	1,62	0,65	85,00	2,30	4,00	9,32	0,00	45,88	66,70
S16	2,60	1,21	0,76	114,00	2,80	5,40	8,29	0,00	47,77	94,00
S17	1,90	1,32	0,60	144,00	3,80	5,90	13,37	0,00	38,33	62,60
S18	0,09	1,78	0,97	115,00	2,10	1,50	7,39	3,60	39,30	36,40
S19	0,67	1,40	0,81	96,00	2,40	2,60	8,75	2,60	56,77	42,90
S20	1,66	1,24	1,23	118,00	6,60	5,80	21,00	6,20	63,08	42,90
S21	1,12	1,47	1,15	127,00	2,90	4,10	11,32	0,00	35,02	57,60
S22	10,52	1,02	0,66	306,00	4,10	6,80	15,18	0,00	27,69	67,70
S23	1,13	1,36	0,70	162,00	2,80	5,80	10,51	0,00	40,76	82,90
S24	2,82	1,16	0,62	190,00	3,20	5,20	11,09	0,00	57,50	69,30
S25	0,31	1,57	1,03	168,00	3,20	6,10	11,43	0,00	39,53	75,50
S26	0,20	1,70	1,14	170,00	3,60	8,40	12,53	0,00	41,30	90,40
S27	0,72	1,40	0,72	182,00	3,10	6,60	12,07	0,00	47,76	79,30
S28	0,35	1,60	0,88	102,00	3,10	5,30	12,26	0,00	34,28	60,00
S29	1,14	1,32	1,02	77,00	3,30	3,90	8,60	0,00	55,69	60,50
S30	0,29	1,68	0,97	54,00	2,70	3,60	7,74	0,00	54,14	63,80
S31	6,44	1,38	0,77	158,00	3,71	5,32	7,43	0,14	31,20	95,56
S32	6,02	1,42	0,90	140,00	3,98	3,59	10,53	0,20	37,90	48,27
S33	4,93	1,29	0,89	102,00	3,69	3,25	9,37	0,21	44,50	50,70
S34	6,07	1,39	0,90	180,00	3,71	4,28	8,59	0,17	36,20	69,26
S35	5,12	1,32	1,04	43,00	2,61	1,90	7,24	0,41	32,90	33,90

S36	14,29	1,19	0,78	126,00	5,08	6,02	11,46	0,13	34,50	66,89
S37	6,86	1,30	0,78	95,00	3,01	1,84	7,20	1,90	36,20	35,86
S38	6,39	1,22	1,08	41,00	1,31	1,43	5,85	8,00	36,20	29,48
S39	12,73	1,15	0,61	38,00	3,27	1,98	9,39	5,74	36,20	26,22
S40	12,92	1,18	0,84	420,00	4,75	5,56	16,09	0,12	61,20	49,75
S41	0,78	1,94	1,02	245,00	2,61	4,47	9,10	0,16	31,20	67,37
S42	24,75	1,02	0,89	360,00	4,75	5,70	9,24	0,13	27,90	83,93
S43	6,32	1,19	0,60	127,00	4,44	5,47	9,72	0,14	37,90	71,15
S44	2,07	1,50	0,99	157,00	2,88	5,32	10,48	0,15	47,90	63,77
S45	14,49	1,11	0,67	54,00	4,59	4,58	8,72	0,16	41,20	71,61

1950 1/n = fator de linearidade de Freundlich; H = histerese; K⁺ = potássio; Ca⁺² = cálcio; MO =
1951 matéria orgânica; V = saturação por bases; m = saturação por alumínio; CTC = capacidade de
1952 troca de cátions.

1953

1954

1955

1956

1957

1958

1959

1960

1961

1962

1963

1964

1965

1966

1967

1968

1969

1970

1971

1972

1973

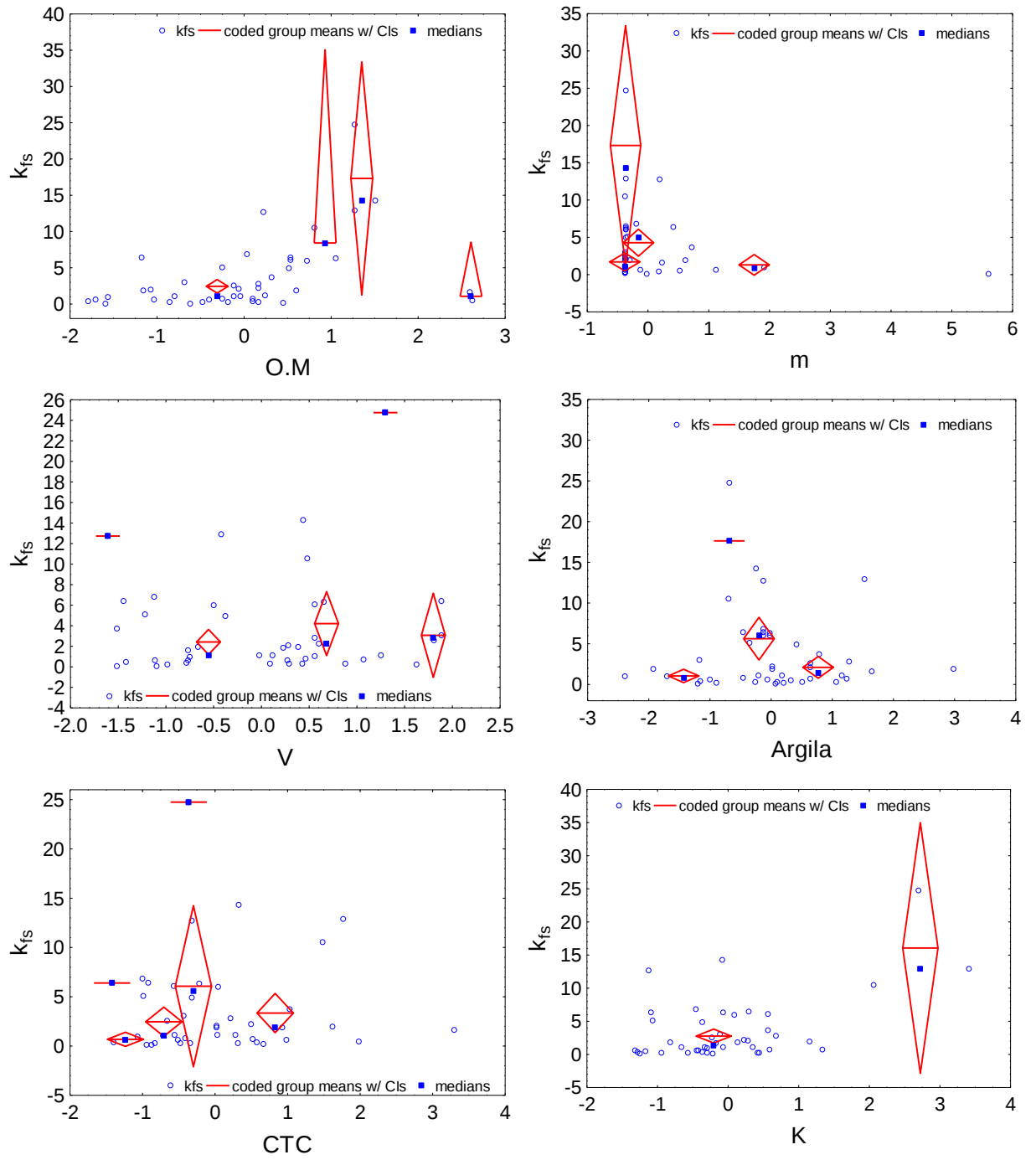
1974

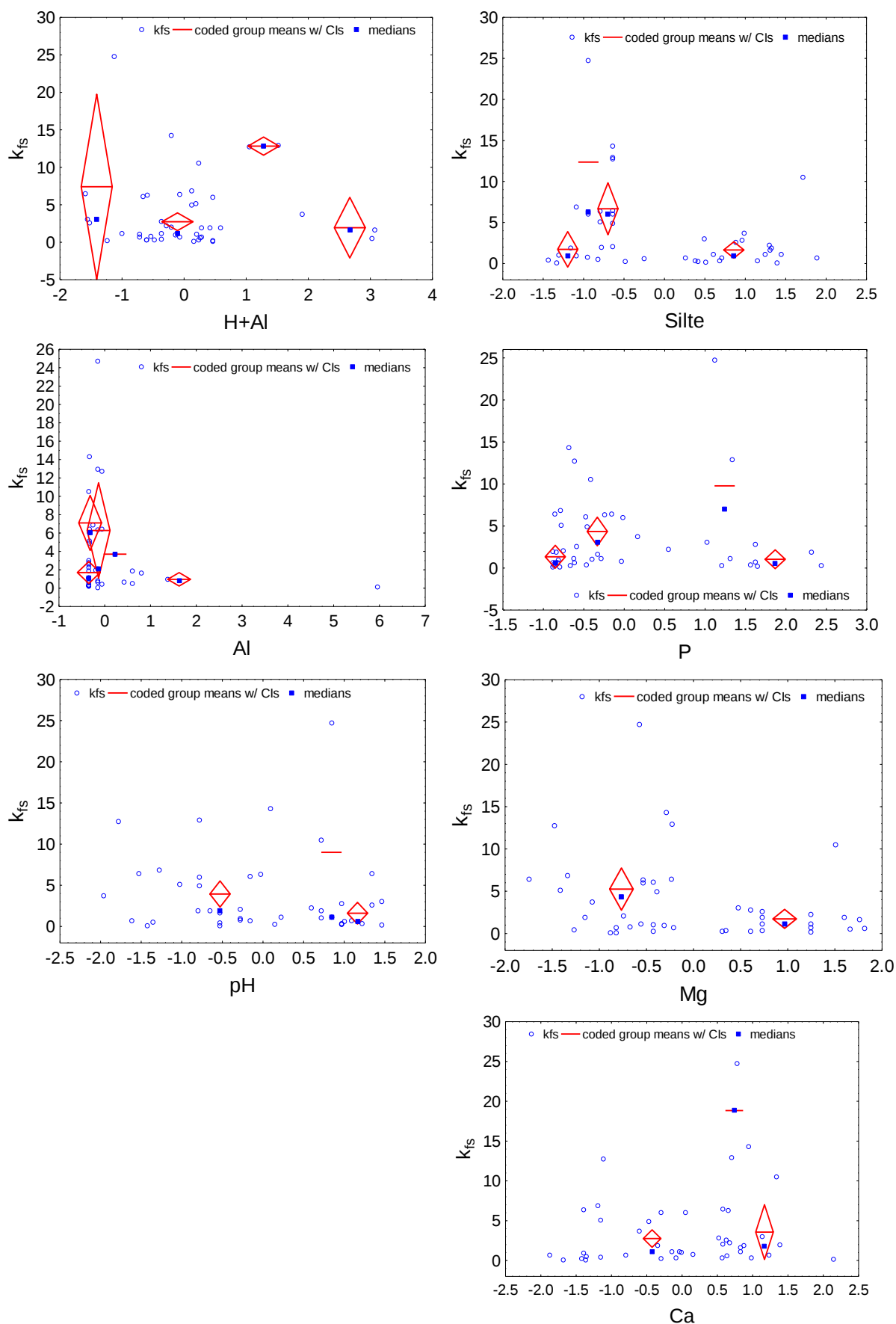
1975

1976

APPENDICE IV

1977





1978 **Figura 1.** Distribuição dos casos para os valores de K_{fs} do S-metolachlor e as propriedades
 1979 do solo.