



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

TATIANE SEVERO SILVA

**USO DE REDES NEURAIS NA ESTIMATIVA DE SORÇÃO, DESSORÇÃO E
IMPACTO AMBIENTAL DOS HERBICIDAS DIURON, HEXAZINONE E
SULFOMETURON-METHYL EM SOLOS BRASILEIROS**

MOSSORÓ

2019

TATIANE SEVERO SILVA

**USO DE REDES NEURAIAS NA ESTIMATIVA DE SORÇÃO, DESSORÇÃO E
IMPACTO AMBIENTAL DOS HERBICIDAS DIURON, HEXAZINONE E
SULFOMETURON-METHYL EM SOLOS BRASILEIROS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Fitotecnia.

Linha de Pesquisa: Manejo de Plantas Daninhas

Orientador: Prof. DSc. Daniel Valadão Silva

Coorientadora: Prof^a. DSc. Carolina Malala Martins Souza

MOSSORÓ

2019

© Todos os direitos estão reservados a 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 tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

SS586 Silva, Tatiane Severo.
u USO DE REDES NEURAIS NA ESTIMATIVA DE SORÇÃO,
 DESSORÇÃO E IMPACTO AMBIENTAL DOS HERBICIDAS
 DIURON, HEXAZINONE E SULFOMETURON-METHYL EM SOLOS
 BRASILEIROS / Tatiane Severo Silva. - 2019.
 70 f. : il.

 Orientador: Daniel Valadão Silva.
 Coorientadora: Carolina Malala Martins Souza.
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Fitotecnia, 2019.

 1. Processos de retenção. 2. cana-de-açúcar. 3.
 controle químico. 4. contaminação ambiental. I.
 Silva, Daniel Valadão, orient. II. Souza,
 Carolina Malala Martins, co-orient. III. Título.

TATIANE SEVERO SILVA

**USO DE REDES NEURAIIS NA ESTIMATIVA DE SORÇÃO, DESSORÇÃO E
IMPACTO AMBIENTAL DOS HERBICIDAS DIURON, HEXAZINONE E
SULFOMETURON-METHYL EM SOLOS BRASILEIROS**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Fitotecnia da
Universidade Federal Rural do Semi-
Árido como requisito para obtenção do
título de Mestre em Fitotecnia.

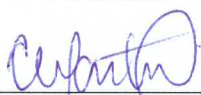
Linha de Pesquisa: Manejo de Plantas
Daninhas

Defendida em: 28 / 02 / 2019.

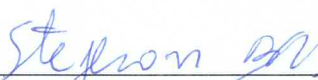
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Daniel Valadão Silva (UFERSA)
Presidente



Profª. Dra. Carolina Malala Martins Souza (UFERSA)
Membro Examinador



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



Dra. Ana Beatriz Rocha de Jesus Passos (UFERSA)
Membro Examinador



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

Dedico

*À minha mãe, Anita Bento da Silva Chaves, que sempre me apoia e incentiva a ser uma
pessoa melhor. Amo demais!*

*Aos meus irmãos, Marquidoves, Márcia, Márcio, Marciane, Marciele e Rita de Cássia,
que sempre me incentivaram e apoiaram na busca da realização dos meus sonhos, e
pela contribuição para a formação da pessoa que sou hoje.*

*Aos meus amigos Sue Lam Rhâmida, Taliane Teófilo e Gisellya Cruz, que estão sempre
me incentivando a não desistir dos meus objetivos.*

VOCÊS SÃO MUITO IMPORTANTES!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por guiar meus passos e me permitir concluir mais esta etapa importante na minha vida.

Agradeço à Universidade Federal Rural do Semi-Árido por me permitir realizar a Pós-Graduação.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Fitotecnia pela oportunidade de cursar o mestrado.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos e financiamento do projeto.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo incentivo a pesquisa.

Agradeço a todas as pessoas da minha família, em especial aos meus pais e irmãos, pela compreensão e ajuda de sempre. Vocês são as pessoas mais importantes da minha vida.

Agradeço ao meu orientador, Daniel Valadão Silva, por acreditar e confiar no meu trabalho, e pelas oportunidades de aprendizado atribuídas ao longo desses dois anos.

Agradeço a minha coorientadora, Carolina Malala pela disponibilidade do laboratório de Química e Mineralogia do Solo, pelo qual é responsável, para a realização de parte dos ensaios da pesquisa, e pela imensurável ajuda e contribuições para melhoria deste trabalho.

Agradeço a professor Jeferson Dombroski pelo uso do laboratório pelo qual é responsável, para a realização de parte dos ensaios da pesquisa.

Agradeço a Matheus Freitas pelos seus ensinamentos ao longo do mestrado e pela contribuição essencial para desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a Paulo Sérgio, Héli da Mesquita, Taliane Teófilo, Luiz Odonil, Bruno Caio Fernandes, e Matheus (Pará), pelo apoio para a conclusão deste trabalho.

Agradeço a Gisellya de Araújo e a Sue Lam Rhâmidda pela amizade e apoio.

Agradeço a Lunara Gleika pela ajuda essencial para realização de algumas análises.

Agradeço aos companheiros do Grupo de Plantas Daninhas (NOMATO), pela ajuda para a realização deste trabalho, especialmente, Maria Alice, Hamurábi Lins, Christiane Noronha, Jesley Nogueira, Ruana Karoline, Damiana Medeiros. Muito obrigada pela ajuda!

Agradeço aos membros da Banca Examinadora pelas contribuições dadas para melhoria deste trabalho.

RESUMO

O uso de herbicidas no Brasil tem sido realizado com base na recomendação do fabricante, desconsiderando muitas vezes a grande variabilidade dos atributos dos solos. O uso de métodos estatísticos que permitam prever os processos de retenção dos herbicidas no solo pode contribuir para a melhoria da eficiência no controle das plantas daninhas associado ao menor risco de contaminação ambiental. Essa pesquisa avaliou o uso de redes neurais artificiais (RNAs) para predição da sorção e dessorção no solo, bem como o potencial de contaminação ambiental dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em solos brasileiros. Os coeficientes de sorção e dessorção dos três herbicidas foram determinados em ensaios laboratoriais para 15 solos de diferentes estados brasileiros. Para prever a sorção e dessorção do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl foi usada uma RNAs perceptron multicamadas (MLP). As entradas (inputs) foram as características dos herbicidas e os atributos físicos e químicos dos solos, e as saídas (outputs) os coeficientes de sorção e dessorção (K_f s e K_{fd}). Para avaliar os modelos, foram utilizados o coeficiente de determinação (R^2), erro relativo absoluto médio (RMSE) e o erro absoluto médio (MAE). O risco de lixiviação dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl foi avaliado considerando os valores de sorção observados e os estimados pelos modelos. Os modelos de rede neural artificial (RNAs) foram eficientes para predição da sorção e dessorção dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl. O número de neurônios na camada oculta afetou o desempenho das redes, portanto, diferentes estruturas de rede devem ser testadas para obter bons modelos para predição da sorção e dessorção de herbicidas no solo. As propriedades físico-químicas dos herbicidas foram mais importantes para modelagem de RNAs perceptron de multicamadas do que os atributos do solo. Os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl possuem alto risco potencial para contaminação de águas subterrâneas em diferentes estados brasileiros.

Palavras-chave: Processos de retenção, cana-de-açúcar, controle químico, contaminação ambiental

ABSTRACT

The use of herbicides in Brazil has been carried out based on the manufacturer's recommendation, often disregarding the high variability of soil attributes. The use of statistical methods to predict the herbicide retention processes in the soil can contribute to the improvement of weed control efficiency associated with the lower risk of environmental contamination. This research evaluated the use of artificial neural networks (RNAs) to predict soil sorption and desorption, as well as the environmental contamination potential of diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl herbicides in Brazilian soils. The sorption and desorption coefficients of the three herbicides were determined in laboratory tests for 15 soils from different Brazilian states. To predict the sorption and desorption of diuron, hexazinone and sulfometuron-methyl were used a multilayer perceptron RNAs (MLP). The inputs were the characteristics of the herbicides and the physical and chemical attributes of the soils, and the outputs of the sorption and desorption coefficients (K_f s and K_{fd}). The risk of leaching of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl herbicides were evaluated considering the sorption values observed and those estimated by the models. The artificial neural network (RNA) models were efficient for the prediction of sorption and desorption of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl herbicides. The number of neurons in the hidden layer affected the performance of the networks, so different network structures must be tested to obtain good models to predict the sorption and desorption of herbicides in the soil. The physicochemical properties of the herbicides were more important for the modeling of multilayer perceptron RNAs than the soil attributes. The herbicides diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl have a high potential risk for contamination of groundwater in different Brazilian states.

Keywords: Retention processes, sugarcane, chemical control, environmental contamination

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do diuron.	19
Figura 2. Fórmula estrutural do hexazinone.....	21
Figura 3. Fórmula estrutural do sulfometuron-methyl.	22
Figura 4. Locais de coleta das amostras de solo.....	30
Figura 5. Arquitetura de um modelo de rede neural Perceptron Multicamada (MLP) utilizado neste estudo.	36
Figura 6. Distribuição dos resíduos obtidos após o treinamento dos modelos de rede neurais artificiais para estimar o coeficiente de sorção (Kfs) dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos. (a) MLP 12-5-1, (B) MLP 12-6-1, (c) MLP 12-9-1, (d) MLP 12-4-1, (e) MLP 12-8-1.	44
Figura 7. Distribuição dos resíduos obtidos após o treinamento dos modelos de rede neurais artificiais para estimar o coeficiente de dessorção (Kfd) dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos. (a) MLP 12-8-1, (B) MLP 12-8-1, (c) MLP 12-6-1, (d) MLP 12-11-1, (e) MLP 12-11-1.	46
Figura 8. Distribuição dos resíduos obtidos após o treinamento dos modelos de rede neurais artificiais para estimar o coeficiente de sorção e dessorção (Kfs e Kfd) dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos. (a) MLP 12-5-2, (B) MLP 12-9-2, (c) MLP 12-5-2, (d) MLP 12-14-2, (e) MLP 12-9-2.	49
Figura 9. Resultado da análise de sensibilidade das redes com melhor performance para estimativa da sorção e dessorção dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos. *, **, *** = primeira, segunda, e terceira maior importância entre os inputs considerados para compor os modelos de redes neurais artificiais.	51
Figura 10. Gráficos de dispersão dos coeficientes de sorção (Kfs) e dessorção (Kfd) observados versus as estimativas para os herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos dos modelos de melhor performance para 1 (Kfs ou Kfd) e 2 (Kfs e Kfd) outputs: (esquerda) treinamento e (direita) teste.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Locais de coleta dos solos estudados.....	31
Tabela 2. Atributos químicos das amostras dos solos coletadas de 7 regiões brasileiras produtoras de cana-de-açúcar	32
Tabela 3. Análise granulométrica da camada de 0-20 cm de solos de diferentes regiões canavieiras do Brasil.....	32
Tabela 4. Análise de correlação de Pearson entre os atributos do solo e os coeficientes de sorção (Kfs) e dessorção (Kfd) para herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos.	39
Tabela 5. Propriedades físico-químicas dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl, e atributos dos solos amostrados em diferentes locais (média, mínimo, máximo e desvio padrão das observações.....	41
Tabela 6. Resultados do treinamento e teste dos modelos de redes neurais artificiais realizados para estimar o coeficiente de sorção (Kfs) dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos.....	42
Tabela 7. Resultados do treinamento e teste de Modelos de rede neural artificial perceptron de multicamadas - MLP realizados para estimar o coeficiente de dessorção (Kfd) dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos .	45
Tabela 8. Resultados do treinamento e teste dos modelos de redes neurais artificiais realizados para estimar os coeficientes de sorção e dessorção (Kfs e Kfd) dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$t_{1/2}$	Meia-vida do herbicida no solo (dias)
AL	Alagoas
ATP	Trifosfato de adenosine
C lábil	Carbono lábil
CE	Ceará
CO	Carbono orgânico
COT	Carbono orgânico total
CTC	Capacidade de troca de catiônica
C18	Coluna de fase reversa
CX	Cambissolo Háplico
DAD	Arranjo de dipolo de diodo
DA	Densidade aparente
ESK	Espodossolo Ferri-humilúvico
FTe	Plintossolo Argilúvico Eutrófico Típico
GX	Gleissolo Háplico
GUS	Índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas
Lad	Latossolo Amarelo Distrófico
Log	Logaritmo
LV	Latossolo Vermelho
LVA	Latossolo Vermelho-Amarelo
LVAd	Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico
LVd	Latossolo Vermelho Distrófico
LVdf	Latossolo Vermelho Distroférico
MAE	Erro absoluto médio
MG	Minas Gerais
MM	Massa molecular
MO	Matéria orgânica
MOS	Matéria orgânica do solo
NADPH	Nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato
pH	Potencial hidrogeniônico
PE	Pernambuco

PR	Paraná
PV	Argissolo Vermelho
PVA	Argissolo Vermelho-Amarelo
PVAd	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico
PVDF	Difluoreto de polivinilideno
PVef	Argissolo Vermelho Eutroférico
RNAs	Redes Neurais Artificiais
PV	Pressão de vapor
RQ	Neossolo Quartzarênico
RMSE	Erro relativo absoluto médio
RN	Rio Grande do Norte
SP	São Paulo
UHPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência

LISTA DE SÍMBOLOS

$1/n$	Fator de linearização
Al^{+3}	Cátion de alumínio
C4	Metabolismo
Ca	Cálcio
$CaCl_2$	Cloreto de cálcio
Ca^{+2}	Cátion de cálcio
Cs	Concentração do herbicida sorvido ao solo
°C	Graus Celsius
Ce	Concentração de equilíbrio do herbicida na solução
Cm	Centímetro
D1	Proteína
G	Grama
G	Gravidade
$g \cdot ha^{-1}$	Gramas por hectare
$g L^{-1}$	Grama por litro
$g kg^{-1}$	Grama por quilograma
H	Hidrogênio
H+Al	Acidez potencial
K	Potássio
Kfs	Constante de sorção
Kfd	Constante de dessorção
KH	Constante de Henry
Kow	Constante de partição octanol-água
Koc	Constante de sorção normatizada
M	Saturação por alumínio
Mg^{+2}	Cátion de magnésio
$mg L^{-1}$	Miligrama por litro
mL	Mililitro
Mm	Milímetro
$ml.min^{-1}$	Mililitro por minuto
mM	Milimolar

Mpa	MegaPascal
Na ⁺	Cátion de sódio
Nm	Nanômetro
P	Fósforo
pKa	Constante de dissociação ácido/base
(Sol _{H₂O})	Solubilidade em água
Mm	Micrômetro
QA	Plastoquinona A
QB	Plastoquinona B
R ²	Coeficiente de determinação
®	Marca registrada
V	Saturação por base
%	Porcentagem

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1 Cana-de-açúcar e manejo de plantas daninhas	17
2.2 Controle químico de plantas daninhas	18
2.3 Dinâmica de herbicidas no solo	23
2.3.1 Processos de retenção, transporte e transformação	23
2.3.1.1 Sorção e dessorção.....	25
2.4 Redes neurais artificiais (RNAs) para estimativa do comportamento de herbicidas no solo	28
3 MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1 Obtenção das amostras dos solos	30
3.2 Reagentes	33
3.3 Método Analítico	33
3.4 Determinação da cinética de sorção.....	33
3.5 Determinação do coeficiente de sorção (Kfs) para diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl	34
3.6 Determinação do coeficiente de dessorção do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl	34
3.7 Redes Neurais Artificiais (RNAs).....	35
3.8 Risco de lixiviação dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em diferentes regiões brasileiras	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Correlação dos coeficientes de sorção (Kfs) e dessorção (Kfd) com os atributos físicos e químicos dos solos estudados	38
4.2 Modelagem de Redes Neurais Artificiais (RNAs) com uma camada de saída	41
4.3 Modelagem de Redes Neurais Artificiais (RNAs) com duas camadas de saída	46
4.4 Análise de sensibilidade das RNAs – MLP com uma e duas saídas.....	49
4.5 Capacidade de estimação dos coeficientes de Kfs e Kfd e risco de lixiviação potencial dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl.....	51
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	56
REFERÊNCIAS	57
APÊNDICES	67

1 INTRODUÇÃO

O solo é um recurso crucial para cultivos agrícolas. No entanto, esse recurso vem sendo frequentemente exposto a quantidades cada vez maiores de pesticidas (MORILLO; VILLAYERDE, 2017). Nesse cenário, os herbicidas apresentam maior importância, representando cerca de 70 % do total de agroquímicos comercializados (SINDIVEG, 2019). Dentre as culturas agrícolas, a cana-de-açúcar é bastante afetada pela interferência das plantas daninhas, principalmente nos períodos iniciais de crescimento (BANERJEE et al., 2017).

Em cultivos de cana-de-açúcar, o controle de plantas daninhas pode ser realizado com a aplicação de herbicidas de diversos mecanismos de ação. Dentre as principais opções, destaca-se o uso isolado ou em mistura dos herbicidas diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea], hexazinone [3-cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H) dione] e sulfometuron-methyl {methyl 2-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl) carbamoyl sulfamoyl] benzoate} para o controle de plantas daninhas gramíneas, folhas largas e perenes em pré e pós-emergência inicial (PPDB, 2019). Esses herbicidas apresentam longo período residual no solo controlando plantas daninhas por maior período de tempo após a aplicação. No entanto, existe um risco ambiental associado a herbicidas com maior período residual (PASSOS et al., 2018; GUIMARÃES et al., 2018). Isso porque, um herbicida quando exposto por mais tempo a eventos como chuva podem lixiviar no perfil do solo, contaminando fontes de águas subterrâneas. Esse fato é ainda mais agravante quando o herbicida apresenta alta solubilidade em água (NETO et al., 2017; PASSOS et al., 2019). Herbicidas como, atrazine e tebuthiuron já têm sido detectados em águas subterrâneas no estado de São Paulo (Brasil) (MACHADO et al., 2017; FARIA et al., 2018). Em outros países, estudos também já relataram a presença de herbicidas em fontes hídricas (FENOLL et al., 2012; EL-NAHHAL; HAMDONA, 2017; MASIOL et al. 2018).

A contaminação dos recursos hídricos subterrâneos por pesticidas é algo preocupante, principalmente porque nos últimos anos as chuvas se tornaram cada vez mais irregulares e escassas (MONJO; MARTIN-VIDE, 2016). Alternativas devem ser encontradas para evitar a contaminação de recursos hídricos devido a aplicação de herbicidas. Monitorar áreas de risco pode ser uma opção interessante para restringir o uso de herbicidas, evitando a poluição ambiental. Um índice interessante usado para estimar o potencial de lixiviação de um herbicida é o índice de GUS (Índice de Vulnerabilidade de Águas Subterrâneas) (HALL et al., 2015). Esse índice vem sendo usado em diversos trabalhos que visam o estudo do comportamento de herbicidas no solo (FENOLL et al., 2014; FLORES-CÉSPEDES et al., 2018; MARÍN-BENITO

et al., 2019). No entanto, é necessário obter o coeficiente de sorção do herbicida no solo. Isso representa um problema, considerando por exemplo o Brasil, onde os solos apresentam uma grande variabilidade quanto seus atributos físicos e químicos, e portanto, um herbicida pode apresentar diferentes valores de sorção (MENDES et al., 2016; FRANCISCO et al., 2017).

Além dos diferentes valores de sorção que um herbicida pode assumir em diferentes solos, existe uma variação entre os diferentes herbicidas para um mesmo solo (AZCARATE et al., 2015). Além da sorção, o processo reverso conhecido como dessorção (caracterizado pela volta do herbicida sorvido a solução do solo) também pode variar nos diferentes solos e para os diferentes herbicidas. Assim, o uso do índice de GUS se torna limitado uma vez que é necessário o estudo da sorção em cada solo onde um determinado herbicida será aplicado.

Uma alternativa para viabilizar o uso do índice de GUS pode ser a modelagem de dados. Diferentes trabalhos utilizaram estatísticas multivariadas, regressões lineares múltiplas, e sistemas de máquinas de aprendizagem para estimar índices baseados apenas em atributos do solo (GHAEDI et al., 2013; XU et al., 2016; KHALEDIAN et al., 2017). Nesses diferentes estudos, as máquinas de aprendizagem demonstraram boa capacidade de predição de índices ambientais, principalmente nos estudos que utilizaram as redes neurais artificiais (RNAs) para modelagem (GHAEDI et al., 2015; ESFANDIAN et al., 2016; EBRAHIMI et al., 2017; GHOLAMI et al., 2018). A grande vantagem das RNAs está associada na sua capacidade de entender interações complexas e não lineares. Essa rede é capaz de aprender com os dados, encontrando padrões de comportamentos, que uma vez treinadas e testadas, podem permitir a predição de variáveis dependentes com alta precisão e acurácia (ASL et al., 2013).

A sorção e dessorção de um herbicida no solo dependem das características físicas e químicas do adsorvente e adsorvato (DECHENE et al., 2014; CHIRUKURI; ATMAKURU, 2015; KUMARI et al., 2016; CALDERON et al., 2016). Partindo desse princípio, levantou-se a hipótese que é possível criar modelos de redes neurais artificiais capazes de estimar os coeficientes de sorção e dessorção para os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em diferentes solos brasileiros, baseando-se apenas nas propriedades físicas e químicas dos herbicidas e solo. Buscou-se nesse trabalho selecionar as melhores entradas para compor as RNAs, e entender a importância de cada variável para modelagem das redes. Calculou-se o índice de GUS através dos coeficientes de sorção simulados pelos modelos de RNAs, e comparou-se com os valores observados medidos pela técnica de cromatografia líquida. Por fim, avaliou-se o risco potencial de lixiviação dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em diferentes estados brasileiros produtores de cana-de-açúcar.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Cana-de-açúcar e manejo de plantas daninhas

A cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) é uma gramínea perene pertencente à família Poaceae, originária do continente asiático (GRAÇA, 2009). Atualmente é considerada uma das mais importantes culturas cultivadas, pelo seu alto valor energético, com uma produção global de quase 2 bilhões de toneladas por ano em mais de 100 países (FAO, 2017).

O Brasil tem aumentado a produção de cana-de-açúcar desde o início do século XXI, devido à implantação da cultura em novas regiões, impulsionada principalmente pelo consumo de etanol no mercado interno (MARIN, et al., 2011). Como maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, o Brasil é responsável por cerca de um quarto da produção mundial, produzindo mais de 758 milhões de toneladas por ano (FAO, 2017). Também se destaca como o maior produtor de açúcar, com 36 milhões de toneladas produzidas em 2016, equivalentes a 20 % da produção global e 40 % da exportação mundial. Na produção de etanol é o segundo maior produtor (UNICA, 2016).

A cana-de-açúcar é um dos produtos agrícolas brasileiros de maior importância econômica, social e ambiental (GOLDEMBERG, 2007). Pode ser utilizada na forma in natura, sob a forma de forragem para a alimentação animal, ou como matéria-prima para a fabricação de melado, aguardente, rapadura e principalmente açúcar e etanol. Seus resíduos, como o bagaço, podem ser queimados nas caldeiras e servir como combustível, e a vinhaça pode ser transformada em adubo (CAPUTO et al., 2008).

As cultivares de cana-de-açúcar plantadas no Brasil são híbridos interespecíficos das espécies *Saccharum officinarum*, *S. spontaneum*, *S. sinense*, *S. barberi*, *S. robustum* e *S. edule* (TOPPA et al., 2010). A espécie é multiplicada por sementes e propagação vegetativa. Em cultivos comerciais, a propagação é principalmente vegetativa, com o uso do colmo inteiro ou cortado em pedaços. Os processos fisiológicos da cana-de-açúcar são classificados como brotação, perfilhamento, crescimento, maturação e florescimento (CASAGRANDE, 2008), apresentando menos estádios fenológicos do que outras culturas, devido, principalmente, ao seu teor de sacarose armazenado nos colmos (RIPOLI et al., 2007).

A cultura é cultivada em regiões tropicais e subtropicais, adaptando-se a diversas condições de climas e solo, exigindo precipitações pluviométricas entre 1.500 e 2.500 mm por ciclo vegetativo (CHEAVEGATTI-GIANOTTO et al., 2011). É classificada como uma planta de metabolismo C₄, com taxa de crescimento e uso da água altamente eficientes (JADOSKI et al., 2011).

Embora adaptada para cultivo em diversas regiões, a produtividade da cana-de-açúcar pode ser afetada por muitos fatores, incluindo, principalmente, pragas, doenças e plantas daninhas (LEAL et al., 2013). A interferência causada pelas plantas daninhas pode acarretar redução no rendimento da cultura e qualidade industrial da matéria-prima, além de decréscimo da longevidade do canavial, dificultar as operações de colheita e atuar como hospedeiras de pragas e doenças, causando depreciação no valor da terra (PROCÓPIO et al., 2013). Desse modo, o controle eficiente das comunidades infestantes de plantas daninhas reduz as perdas econômicas e facilitam o manejo da cultura.

O manejo eficaz de plantas daninhas é essencial para manter a produtividade agrícola. A competição por água, luz e nutrientes, pode reduzir o rendimento e a qualidade dos produtos agrícolas, levando a enormes perdas anuais de colheitas. Especialmente nos campos de cana-de-açúcar, as plantas daninhas reduzem a germinação e o crescimento da cultura na fase inicial, podendo reduzir em cerca de 27 % a 35 % o rendimento da cultura (SUJARITHA et al., 2017). Assim, o manejo de plantas daninhas em cana-de-açúcar é essencial na fase inicial de crescimento (KUMAR et al., 2014).

A capacidade das plantas daninhas de persistir e se espalhar através da produção e dispersão de sementes dormentes ou propágulos vegetativos, dificulta o controle mais efetivo e, portanto, é necessário a adoção de práticas integradas que sejam sustentáveis a longo prazo (MORTENSEN et al., 2012). Diversos métodos são empregados para o controle de plantas daninhas. O controle manual é um método que usa mãos ou ferramentas manuais para arrancar as plantas daninhas, enquanto o controle mecânico envolve o uso de máquinas. O controle biológico usa organismos vivos destruidores das plantas daninhas, e a capina química utiliza herbicida. Os herbicidas são a ferramenta dominante usada para o controle de plantas daninhas na agricultura moderna devido, principalmente a sua alta eficácia de controle para a maioria das plantas daninhas e por ser mais econômico, comparado a outros métodos de controle (HARKER; O'DONOVAN, 2013).

2.2 Controle químico de plantas daninhas

Atualmente o controle químico é o mais utilizado no Brasil pelo rendimento operacional e ao menor custo por área, comparado aos demais métodos. A importância do manejo de plantas daninhas para sistemas agrícolas é demonstrada pelo fato de que os herbicidas são responsáveis pela grande maioria dos pesticidas usados na agricultura (ALBUQUERQUE et al., 2016). Vários herbicidas são registrados para o controle seletivo de plantas daninhas em cana-de-açúcar incluindo, o atrazine, ametryn, metribuzin, tebuthiuron, diuron, hexazinone e

sulfometuron methyl (MASTERS et al., 2013; GUIMARÃES et al., 2018). Além disso, esses herbicidas podem ser combinados sequencialmente ou como misturas em tanques, pois esta prática aumenta a eficiência e amplia o espectro de controle (OLIVEIRA JÚNIOR, 2011). As espécies de plantas daninhas presentes determinarão, em grande parte, a escolha de herbicidas em tais combinações (SUJARITHA et al., 2017).

Na cana-de-açúcar, o controle químico é baseado principalmente nas condições de pré-emergência das plantas daninhas. Porém devido ao número de operações de manejo, alguns herbicidas são aplicados em condições de pós-emergência (ASSIS et al., 2018).

O diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] (Figura 1) tem sido amplamente utilizado no controle de plantas daninhas monocotiledôneas e dicotiledôneas em muitas culturas agrícolas, como frutíferas, algodão, alfafa, trigo e cana-de-açúcar (RUBIO-BELLIDO et al., 2016). As principais espécies daninhas controladas são: *Amarantus* spp. (Carurú), *Bidens pilosa* L. (Picão preto), *Urochloa plantaginea* (Link) R. D. Webster (Capim-marmelada ou papuã), *Brassica campestris* L. (Mostarda-branca), *Commelina* spp. (Trapoeiraba), *Cynodon dactylon* (L.) Pers. (Grama-seda), *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop. (Capim-colchão ou milhã), *Echinochloa* spp. (Capim-arroz), *Eleusine indica* (L.) Gaertn. (Capim-pé-de-galinha), *Galinsoga parviflora* Cav. (fazendeiro), *Sida* spp. (Guanxuma), *Solanum nigrum* L. (Maria-preta) e *Sorghum halepense* (L.) Pers. (Capim-massambará) (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011).

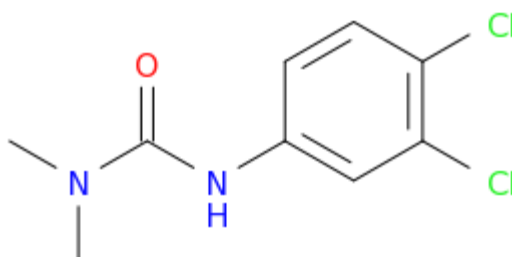


Figura 1. Fórmula estrutural do diuron.

O mecanismo de ação do diuron envolve a competição com a plastoquinona (PQ) pelo sítio de ligação do complexo da proteína D1 dentro do fotossistema II, inibindo o transporte de elétrons da plastoquinina Q_A para a plastoquinona Q_B , impedindo a formação de NADPH e ATP, e consequentemente o ciclo de redução de carbono. Por fim, ocorre a produção de espécies reativas de oxigênio (ROS), em decorrência do excesso de energia no FSII. A formação das

ROS desintegram rapidamente as membranas das células e das organelas, levando a morte das plantas (POWLES; YU, 2010).

As moléculas do diuron são absorvidas tanto pelo sistema radicular, como pelas folhas, sua translocação ocorre pelo xilema e os sintomas de sua fitotoxicidade se iniciam com tonalidade verde-claro nas folhas, seguida de necrose (JIN et al., 2017). Sua degradação ocorre principalmente pela ação dos microrganismos do solo (VILLAYERDE et al., 2017). Pode ocorrer também por fotodegradação quando o produto é exposto à luz solar por vários dias. A aplicação de doses altas e em condições desfavoráveis pode causar problemas ambientais, como a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, a diminuição ou eliminação da população microbiana do solo, e seleção de espécies resistentes ao herbicida (INOUE et al., 2010).

O herbicida diuron pertence ao grupo das ureias substituídas. Apresenta baixa solubilidade em água (42 mg L^{-1}), alto índice de adsorção, principalmente para solos com alto teor de matéria orgânica e argila, caracterizado como um herbicida pouco lixiviável. Por outro lado, este herbicida tem longo período residual no solo. O tempo de meia-vida médio para este herbicida é de 90 dias, variando em função dos atributos do solo (SHANER et al., 2014). Santos et al. (2015) encontraram o diuron em águas subterrâneas devido a sua alta persistência no solo, com $t_{1/2}$ de 372 dias. Esta substância química apresenta pressão de vapor de $9,2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ (25°C), sendo classificada como não volátil, exceto quando submetida a condições quentes e secas durante vários dias.

O diuron é classificado como herbicida não-iônico, ou seja não troca prótons com a solução do solo. Porém, pode apresentar polaridade e o seu comportamento na solução do solo pode ser influenciado pelo pH do meio, conteúdo de matéria orgânica e tipos de argilominerais (PETTER et al., 2016). Este herbicida apresenta $\log K_{ow}$ igual a 2,87, indicando mais afinidade da molécula pela fase apolar do sistema solo/água, sendo retido preferencialmente pela parte orgânica ou mineral do solo (CEDERLUND et al., 2017).

O herbicida hexazinone [3-cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2-4(1H,3H) dione] (Figura 2) pertence ao grupo das triazinonas, sendo utilizado para aplicações em pré e pós-emergência na cultura da cana-de-açúcar. Esse herbicida é altamente solúvel em água, com solubilidade de 33000 mg.L^{-1} , apresentando $\log K_{ow}$ de 1,17, indicando mais afinidade da molécula pela fase polar. Apresenta pressão de vapor relativamente baixa de $0,03 \text{ MPa}$ a 25°C (PPDB, 2019).

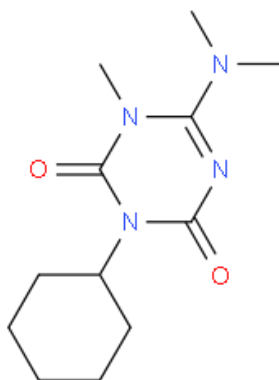


Figura 2. Fórmula estrutural do hexazinone.

O hexazinone é uma base fraca, com pKa de 2,2 e, portanto, a porção de moléculas protonadas e neutras variam conforme o pH do solo (PPDB, 2019). Neste caso, quando o pH do meio é menor que seu pKa, a molécula estará protonada, sendo sorvida fortemente aos coloides do solo. Em estudo realizado por dos Santos et al. (2018) observaram que o aumento do pH com a prática de calagem, reduz a sorção e aumenta a dessorção do hexazinone, favorecendo o processo de lixiviação e contaminação de águas subterrâneas.

Este herbicida é de amplo espectro e muito utilizado em todo o mundo, capaz de controlar uma ampla variedade de plantas daninhas gramíneas, como *Cenchrus echinatus* L. (Capim carrapicho), *Digitaria horizontalis* Willd. (Capim colchão) *Panicum maximum* Jacq. vr. colonião (Capim colonião), *Urochloa plantaginea* (Link) R. D. Webster (Papuã), e folhas largas como, *Euphorbia heterophylla* L. (Amendoim bravo), *Bidens pilosa* L. (Picão preto), *Commelina benghalensis* L. (Trapoeira), *Ipomoea triloba* L. (Corda de viola) em áreas de ferrovias, rodovias e em ambientes agrícolas e florestais (NGIGI et al., 2014). Pode ser absorvido pelas raízes ou pelas folhas e agir como um inibidor da fotossíntese para restringir o crescimento das plantas (WANG et al., 2009). No entanto, o hexazinone tem causado séria preocupação ambiental pela sua ampla utilização em diferentes ambientes, principalmente por suas características de alta solubilidade em água e longo período residual no solo, apresentando meia-vida de campo de 115 dias (CALEGARI et al., 2018). De acordo com Mei et al. (2012) o hexazinone é considerado um dos pesticidas mais prováveis de contaminação de águas subterrâneas, o que levanta grandes preocupações sobre sua segurança à vida aquática e à saúde humana. Portanto, o estudo desse herbicida em diferentes condições ambientais e de solo é de grande importância para prever o seu comportamento, a fim de minimizar os impactos negativos ao ambiente.

O sulfometuron-methyl {methyl 2-[(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl) carbamoyl sulfamoyl] benzoate} (Figura 3) pertence ao grupo químico das sulfoniluréias e é utilizado para o controle de gramíneas anuais e perenes e plantas daninhas de folhas largas (PPDB, 2019). Além disso, também é usado como regulador de crescimento em plantações de cana de açúcar no Brasil (GOMIDE et al., 2008). Atualmente, este herbicida é comercializado isolado e em mistura com outros herbicidas, como o diuron e hexazinone. A mistura comercial formulada de diuron + hexazinone + sulfometuron-methyl foi lançada no mercado brasileiro em 2011 para o controle de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar (ASSIS et al., 2018).

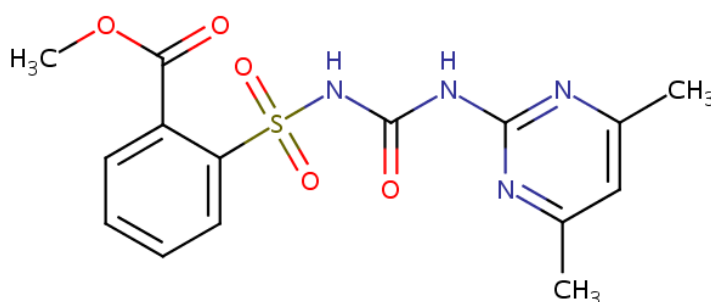


Figura 3. Fórmula estrutural do sulfometuron-methyl.

O herbicida sulfometuron-methyl atua inibindo a enzima acetolactato sintase (ALS), bloqueando a síntese dos aminoácidos alifáticos de cadeia lateral: valina, leucina e isoleucina (CHRISTOFFOLETI; NICOLAI, 2016). A paralisação na produção dos aminoácidos leva a uma interrupção na divisão celular e consequente paralisação do crescimento da planta. Os sintomas de ação deste herbicida nas plantas são clorose das folhas novas e a necrose dos tecidos (ASSIS et al., 2018). Pode ser absorvido pelas raízes ou pelas folhas, e seu movimento dentro da planta é facilitado devido à sua lipofilicidade intermediária.

O sulfometuron-methyl é um ácido fraco com constante de dissociação (pKa) 5,2 (SHANER, 2014). Esse herbicida é predominantemente neutro em valores de pH abaixo do pKa do herbicida e aniônicos quando o pH está acima do pKa. Como esses valores de pKa estão dentro da faixa de valores de pH normalmente encontrados na maioria dos solos, as formas neutra e aniônica desse herbicida devem predominar (GREY; MCCULLOUGH, 2012). Este herbicida possui solubilidade moderada em água de 300 mg L⁻¹, considerado lipofílico, com K_{ow} de 1,20 (PPDB, 2019), com potencial de lixiviação para águas subterrâneas (DUSEK et al., 2015). A meia-vida deste herbicida no solo varia entre 20-28 dias, e pode ser degradado tanto por hidrólise quanto por biodegradação (SHANER et al., 2014).

Em comparação com outros herbicidas, o sulfometuron-methyl é considerado ambientalmente seguro, devido às baixas taxas de aplicação ($4\text{--}50\text{ g. ha}^{-1}$) e sua baixa toxicidade em mamíferos. No entanto, existem várias preocupações ambientais pelo seu potencial de transporte. Moléculas desse herbicida já foram encontradas em águas superficiais e subterrâneas (FENOLL et al., 2012). Neste contexto, a aplicação de herbicidas químicos, juntamente com o uso inadequado desses compostos, preocupa quanto aos riscos e efeitos de contaminação ambiental (MENDES et al., 2016).

Os herbicidas apresentam comportamentos distintos no solo que dependem de vários fatores relacionados à formulação do produto, ao tipo de solo, e as condições ambientais. Portanto, conhecer esses fatores é de fundamental importância para a eficiência de controle das plantas daninhas e para minimizar os efeitos prejudiciais dos herbicidas ao ambiente e às culturas subsequentes (MONQUERO et al., 2010).

2.3 Dinâmica de herbicidas no solo

Os herbicidas aplicados em pré e pós-emergência para controle de plantas daninhas, tem como destino final o solo (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Quando os herbicidas entram em contato com o solo são redistribuídos e degradados, sendo seu comportamento descrito pelos processos de retenção, transporte e transformação (SILVA et al., 2006).

2.3.1 Processos de retenção, transporte e transformação

A retenção é um índice da capacidade de ligação da molécula do herbicida à matéria orgânica e à argila do solo. O processo de retenção é um dos mais importantes para prever a movimentação dos herbicidas no solo e sua taxa de degradação (física, química e biológica). Portanto, a retenção determina a eficiência dos herbicidas aplicados para o controle de plantas daninhas (WEBER, 2018). A retenção de um herbicida pelo solo reduz a sua lixiviação e escoamento, impedindo o seu acesso às águas superficiais ou subterrâneas (CONDE-CID et al. 2017).

O processo de retenção pode ser entendido como um processo geral de sorção de herbicidas no solo, que inclui absorção (absorção das moléculas do herbicida pelas plantas), precipitação (formação de precipitados entre as moléculas do herbicida e as partículas argilominerais do solo por meio de ligações covalentes), e adsorção (retenção das moléculas do herbicida na fase sólida do solo). A adsorção é um fenômeno reversível em que as moléculas do herbicida (adsorvato) são atraídas pela superfície das partículas do solo (adsorvente) e ficam retidas por um determinado tempo. Esse tempo de retenção depende da afinidade da molécula

pela superfície. O retorno do herbicida à solução do solo é chamado de desorção, onde o herbicida pode ser absorvido pelas plantas, lixiviado e degradado (PATEIRO-MOURE et al., 2013).

O transporte de herbicidas é um dos processos envolvidos na dissipação desses compostos no ambiente, sendo a água e o ar os dois principais meios condutores para a sua propagação na natureza. O transporte de herbicida é dividido em escoamento superficial, volatilização e lixiviação. O escoamento pode ser superficial (*run-off*), que consiste no carreamento lateral de herbicida no solo, ou sub-superficial (*run-in*), que é o escoamento dentro do perfil do solo. A intensidade das chuvas é o principal componente ambiental para intensificar o processo de transporte superficial (OUYANG et al., 2016).

O transporte em profundidade ao longo do perfil do solo, pela água da chuva ou de irrigação, é denominado lixiviação. A sorção e a persistência do produto são as propriedades que mais influenciam a intensidade da lixiviação dos herbicidas no solo (AZCARATE et al., 2015).

A volatilização é o processo de mudança das moléculas dos herbicidas do estado líquido para a forma de vapor. Alguns fatores ambientais intensificam as perdas por volatilização, como elevadas temperaturas, solos úmidos e baixa umidade relativa do ar. Além disso, as características físico-químicas do herbicida também influenciam, como solubilidade em água, pressão de vapor e constante de Henry. Depois de ser volatilizado, o herbicida pode ser transportado pelo ar e atingir áreas não alvo, causando deriva (CARVALHO, 2013).

A degradação de herbicidas ocorre por transformações na natureza química das moléculas por processos físicos (fotodecomposição), químicos (oxidação-redução, hidrólise, formação de sais insolúveis em água e complexos químicos) ou biológicos (degradação microbiana) (INOUE et al., 2008). A degradação, de maneira geral, reduz o nível de resíduo dos herbicidas no solo.

A resistência de um herbicida à degradação determina seu tempo de persistência em determinado ambiente. A persistência de um herbicida no solo é a habilidade desse composto em manter a integridade de sua molécula e suas características físicas, químicas e funcionais no ambiente. A persistência de herbicidas em solos é normalmente medida pela meia-vida ($t_{1/2}$), a qual é extremamente importante para predição do risco de contaminação ambiental (DA COSTA MARINHO et al., 2019). A ($t_{1/2}$) é definida como o tempo necessário para que 50 % da massa das moléculas do herbicida aplicado seja degradado.

As moléculas herbicidas também podem ser degradadas pela intensa radiação solar, processo chamado de fotodecomposição ou fotólise. Ao absorverem a luz ultravioleta as

moléculas ficam em elevado nível de energia promovendo instabilidade no composto, podendo haver quebra de ligações e formação de novos compostos (CARVALHO, 2013).

A fotodecomposição pode ser benéfica, reduzindo a persistência excessiva de resíduos no solo, por outro lado, pode reduzir a eficiência de controle das plantas daninhas quando ocorre rapidamente após a aplicação do herbicida. Os herbicidas que agem no solo e que são rapidamente fotodecompostos necessitam de incorporação no solo para serem efetivos (EPP et al., 2018).

2.3.1.1 Sorção e dessorção

Os processos de sorção e dessorção são dinâmicos e ocorrem simultaneamente. A retenção das moléculas pela superfície do solo ocorre por ligações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals, ligações iônicas e covalentes, dependendo do tipo de coloide existente no solo (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). As reações de sorção e dessorção de herbicidas são afetadas pelas propriedades do solo, incluindo matéria orgânica, tipo de solo, quantidade e tipo de argila, capacidade de troca catiônica (CTC) e potencial hidrogeniônico (pH) (AZCARATE et al., 2015). Além disso, as propriedades físicas e químicas dessas moléculas herbicidas, tais como coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), constante de ionização ácido/base (pK_a) e solubilidade em água (S), também desempenham papéis importantes na determinação da extensão da sorção e dessorção (MENDES et al., 2016).

A textura do solo é o atributo atualmente utilizado para recomendação das doses dos herbicidas aplicados em pré-emergência ou pré-plantio incorporado, considerando os teores de areia, silte e argila que compõem os solos. Devido à alta superfície específica, a argila é a fração mineral que mais contribui para a capacidade sortiva do solo (MARCO-BROWN et al., 2014; GÉRARD, 2016).

A matéria orgânica do solo (MOS) tem sido um dos principais atributos do solo considerado em estudos de sorção e dessorção de herbicidas devido a sua alta CTC e superfície específica (GONDAR et al., 2012; OKADA et al., 2016). A matéria orgânica apresenta constituição bastante variada, sendo dividida em substâncias não húmicas e húmicas. As substâncias húmicas se comportam como ácidos fracos, que se dissociam formando grupos funcionais. Os grupos funcionais presentes nas substâncias húmicas, tais como carboxilas e hidroxilas fenólicas, são capazes de sorver diversos poluentes orgânicos, como os herbicidas (FERREIRA et al., 2018).

A distribuição do carbono no solo depende de vários fatores, como o tipo do solo, relevo, cobertura vegetal, condições climáticas, práticas de uso e manejo do solo (MADARI et al.,

2009). A matéria orgânica apresenta elevada importância nas características físicas e químicas do solo. Atua como fonte de nutrientes, aumenta a capacidade tampão e a CTC do solo, além disso, afeta a agregação das partículas (LAL, 2011; HOFFMANN et al., 2018).

Solos com o mesmo teor de matéria orgânica podem ter diferentes potenciais de sorção (LIMA et al., 2012). Em diversos estudos realizados, o comportamento dos herbicidas no solo tem sido relacionado com os teores de carbono orgânico (DOUSSET et al., 2004; HILLER et al., 2012; YUE et al., 2017). Para herbicidas ácidos, o pH da solução e o teor de carbono orgânico são os principais atributos do solo correlacionados com o seu potencial de sorção. Ao compararem solos com diferentes propriedades químicas e físicas, Alonso et al. (2011), verificaram que o incremento na sorção do indaziflam (ácido fraco) está relacionado com o aumento do teor de carbono orgânico.

O pH é uma das principais propriedades do solo que afeta o comportamento de herbicidas ionizáveis (FARIA et al., 2018). O pH se refere à concentração de íons H^+ na solução do solo expressa em base logarítmica. A influência do pH do solo no processo de retenção e degradação dos herbicidas está estritamente relacionada à constante de ionização ácido/base (pKa) dos compostos.

O pKa é o potencial de dissociação da molécula do herbicida, sendo representado por um valor de pH, onde o herbicida apresenta aproximadamente 50 % das suas moléculas na forma dissociada e 50 % não dissociada. O pKa classifica estas substâncias em iônicas (pKa diferente de zero) e não-iônicas (pKa não aplicável). Os herbicidas iônicos podem perder ou ganhar prótons, dependendo do pH do meio, sendo classificados em ácidos fracos ou bases fracas (CARVALHO, 2013). Os herbicidas não-iônicos não doam nem recebem prótons na solução do solo, independentemente do pH da solução, mantendo sua estrutura molecular (PETTER et al., 2016).

Para os herbicidas ácidos fracos e bases fracas, quando o pKa for igual ao pH do solo, as concentrações das formas não-dissociada (molecular) e dissociada são iguais. Quando o pH da solução do solo for menor do que o pKa dos herbicidas ácidos fracos, a concentração da forma molecular será maior que a da forma aniônica. O aumento do pH do solo em relação ao valor do pKa deixa as moléculas dos herbicidas ácidos fracos predominantemente na forma aniônica, sendo menos retidas pelo solo. O MCPA (ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético) é um herbicida ácido fraco que é cada vez mais ionizado em valores de pH acima de 4,0. Assim, é difícil de ser sorvido em condições de pH que se aplicam à maioria dos solos agrícolas (WU et al., 2018).

Nos herbicidas bases fracas, se o pH da solução do solo for menor que o pKa do herbicida, a concentração da forma dissociada será maior do que a forma neutra. Nestas condições, as moléculas herbicidas ficam mais sorvidas aos colóides orgânicos e inorgânicos do solo. Por outro lado, se o pH da solução for maior que o pKa do herbicida básico, a concentração da forma molecular será maior do que a forma catiônica. (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

Trabalho realizado por dos Santos et al. (2018) demonstrou que a sorção do hexazinone, herbicida base fraca, foi reduzida com o aumento do pH da solução do solo, predominando maior quantidade de moléculas herbicidas na forma molecular. Nestas condições, o herbicida tem maior potencial de lixiviação, aumentando o risco de contaminação. Azcarate et al. (2015) destacaram que os herbicidas do grupo químico das sulfoniluréias, como o metsulfuron-methyl e o sulfometuron-methyl, classificados como ácidos fracos, existem predominantemente na forma aniônica quando os valores de pH do solo são maiores do que o pKa, sendo que a forma neutra é muito mais fortemente sorvida em solos do que a aniônica.

A solubilidade em água de um herbicida corresponde à quantidade máxima de uma molécula herbicida que se dissolve em água pura a uma determinada temperatura. Quanto mais grupos hidrofílicos a substância possui, maior sua afinidade pela água, consequentemente, maior sua solubilidade. Entre os diversos fatores que afetam o destino e o transporte de herbicidas, a solubilidade em água é um dos mais importantes. A solubilidade influencia a sorção do solo, a lixiviação e a absorção pelas plantas, e o potencial de acumulação de compostos no ambiente, conforme estimado pela partição octanol-água (TANGTONG, 2014).

Herbicidas polares apresentam alta solubilidade em água e permanecem em maiores concentrações na solução do solo, com maior disponibilidade de absorção pelas plantas. Por outro lado, estes herbicidas são mais propensos a serem transportados por lixiviação ou escoamento superficial, podendo contaminar águas superficiais e subterrâneas (DECHENE et al., 2014). Em contrapartida, os herbicidas apolares são menos solúveis em água, sendo fortemente atraídos pelos colóides do solo, reduzindo sua concentração na solução. Em geral, herbicidas iônicos são mais solúveis, diminuindo a sua solubilidade conforme aumenta o peso molecular do composto. Estudo realizado por El-Nahhal e Hamdona (2017) mostrou que o herbicida alachlor apresenta lixiviação superior ao diuron. Esse comportamento evidencia a tendência hidrofílica do alachlor e hidrofóbica do diuron.

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) que indica a afinidade da molécula do herbicida com as fases polar (água) e apolar (octanol) classifica os herbicidas em lipofílicos e hidrofílicos (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). A polaridade dos herbicidas influencia os

processos de sorção e dessorção na matriz do solo. A retenção de herbicidas hidrofílicos pela fração orgânica do solo é menor, geralmente as moléculas se encontram em maior concentração na solução. Por outro lado, os lipofílicos são mais sorvidos pelos constituintes do solo (SILVA et al., 2006).

Solos com maior teor de matéria orgânica, que atuam como superfície apolar, com moléculas carregadas positivamente tem maior capacidade para sorver herbicidas lipofílicos (LIU et al., 2010; TONIÊTO et al., 2016).

2.4 Redes neurais artificiais (RNAs) para estimativa do comportamento de herbicidas no solo

A contaminação de águas subterrâneas por herbicidas depende das interações entre suas moléculas com as características físicas e químicas do solo e condições climáticas do local (FARIA et al., 2018). Diante das complexas interações dos herbicidas no ambiente, o conhecimento do destino e do transporte desses compostos em solos agrícolas é de grande importância para os sistemas agronômicos e para a proteção ambiental.

O processo de sorção de herbicidas ao solo é o que determina o transporte e destino de suas moléculas no ambiente. No entanto, os mecanismos envolvidos na adsorção dessas moléculas são bastante complexos. Isso se deve à complexa interação de variáveis e comportamento não linear desses processos.

Os dados experimentais disponíveis no processo de adsorção fornecem informações valiosas sobre o entendimento básico do comportamento e desenvolvimento desses processos, onde as avaliações experimentais nem sempre são possíveis. Técnicas para obter dados no processo de adsorção podem ser difíceis, caras e demoradas (GHAEDI et al., 2015). Para lidar com essas limitações, têm sido desenvolvidos modelos usando pontos de dados experimentais precisos para compreender e prever um processo. Nesse sentido, modelos inteligentes como redes neurais artificiais (RNAs) têm sido empregados com eficiência para prever processos de adsorção (ELEMEN et al., 2012; GHAEDI et al., 2013; NIA et al., 2014; GHAEDI et al., 2017). Embora muito utilizados para estudo de adsorção, ainda são escassos os estudos relacionados à sorção de herbicidas em solos baseados em RNAs.

As RNAs são ferramentas analíticas não-lineares de alto desempenho, capazes de estabelecer a relação entre dados de entrada “inputs” e saída “outputs” sem o conhecimento prévio da correlação entre as variáveis envolvidas no sistema. São compostas por unidades de processamentos simples que calculam determinadas funções matemáticas. Os elementos importantes de uma rede neural são os neurônios, que são organizados em camadas ocultas e

saídas de rede (KARIMI; GHAEDI, 2014). As RNAs possuem a capacidade de “aprender” a partir de um conjunto de dados experimentais sem o conhecimento real das leis físicas e químicas que governam o sistema (SOLEYMANI et al., 2011). Este é um dos principais benefícios das RNAs quando comparado com a maioria dos métodos empíricos e estatísticos. Portanto, a aplicação de RNA no tratamento de dados é especialmente importante quando os sistemas apresentam não linearidades e comportamento complexo.

A rede perceptron multicamadas (MLP) é um tipo de RNA usada na solução de problemas não lineares, em que a função de ativação dos neurônios nas camadas ocultas é não linear. A MLP é uma rede neural unidirecional distribuída em camadas, onde cada camada pode ter vários neurônios. Ao se projetar uma MLP é necessário determinar o número de camadas ocultas e o número de neurônios em cada camada (TAYEBI et al., 2019).

A rede MLP têm sido aplicada com sucesso na solução de diversos problemas difíceis, através do treinamento supervisionado com o algoritmo de retropropagação do erro (backpropagation) (ESFE et al., 2015). O processo de aprendizado do algoritmo de retropropagação é iterativo, ou seja, a saída produzida pela rede é comparada a uma resposta melhorada a cada interação. Basicamente, a aprendizagem por retropropagação consiste em dois passos através das camadas da rede: o processamento direto (propagação) e o processamento reverso (retropropagação). Especificamente, a saída produzida pela rede é subtraída pela saída desejada para produzir um sinal de erro. Este sinal de erro é então propagado para trás através da rede, ajustando os pesos sinápticos para que a saída produzida pela rede seja próxima da saída desejada (NEGROV et al., 2017).

O uso da tecnologia de redes neurais artificiais na agricultura vem sendo empregada de diversas formas, como, por exemplo, na estimação da população de microrganismos do solo (EBRAHIMI et al, 2017), na identificação de doenças de plantas (ASEFPOUR VAKILIAN; MASSAH, 2013), na estimativa da erosão espacial do solo (GHOLAMI et al., 2018), na avaliação de contaminantes orgânicos e inorgânicos do solo (BONELLI et al., 2017), na classificação de imagens de satélite (HASSAN-ESFAHANI et al., 2017; SAMMOUDA et al., 2014; MAEDA et al., 2009) e no controle de robôs (CAMCI et al., 2018).

3 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Manejo de Plantas Daninhas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido. As avaliações dos ensaios de tempo de equilíbrio, sorção e dessorção dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl foram realizadas pela técnica de cromatografia líquida de ultra eficiência (*Ultra High Performance Liquid Chromatography* - UHPLC), em triplicata.

3.1 Obtenção das amostras dos solos

Os solos foram coletados na profundidade de 0 a 20 cm, em 7 estados brasileiros. A escolha das áreas foi baseada no histórico antigo e recente de cultivo com cana-de-açúcar. Tal procedimento permitiu maior generalização dos resultados, uma vez que essas regiões são frequentemente submetidas a aplicações dos herbicidas estudados aqui. Os locais de coleta podem ser visualizados na Figura 4, e as coordenadas das regiões amostradas na Tabela 1.

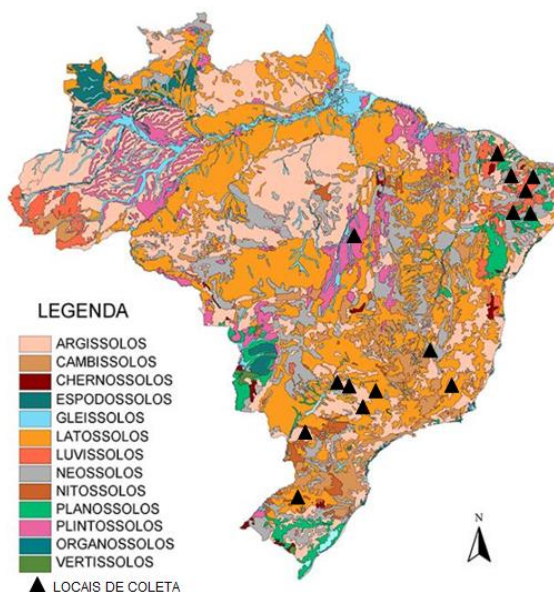


Figura 4. Locais de coleta das amostras de solo.

A coleta foi realizada em área sem histórico da aplicação de nenhum herbicida. Esse fato foi confirmado através da seletividade do método cromatográfico (Anexo I). Após a coleta, as amostras de solo foram secas ao ar, peneiradas em malha de 2 mm, e caracterizadas por análise físico-química como proposto por Silva, (2009) (Tabela 2 e Tabela 3). Diante das propriedades das amostras de solo, os solos foram classificados segundo dos Santos et al. (2013) (Tabela 1).

Tabela 1. Locais de coleta dos solos estudados

Estado	Cidade	Solo	Coordenadas
Rio Grande do Norte	Tibau	LAd	4° 38' 00" S e 37° 15' 00" O
	Mossoró	LVAd	5° 3' 37,7" S e 37° 24' 14,4" O
	Mossoró	FTe	5° 3' 58,5" S e 37° 24' 3,2" O
	Pedro Velho	RQ	6° 25' 48" S e 35° 13' 28" O
Ceará	Quixeré	LVA	5° 4' 44" S e 37° 48' 3" O
Alagoas	Maceió	GX	9° 30' 25" S e 35° 39' 25" O
	Maceió	LVA	9° 39' 21" S e 35° 44' 38" O
Pernambuco	Carpina	PV	7° 50' 35" S e 35° 16' 21" O
	Carpina	ESK	7° 48' 18" S e 35° 17' 38" O
São Paulo	Taguaritinga	PVA	21° 24' 36" S e 48° 30' 36" O
	Paulínia	PVAd	22° 54' 36" S e 47° 48' 12" O
Minas Gerais	Santa Vitória	LV	18° 51' 00" S e 50° 7' 12" O
Paraná	Maringá	LVd	23° 21' 07" S e 52° 04' 09" O
	Sarandi	LVdf	23° 24' 21" S e 51° 49' 55" O
	Paranavaí	PVef	23° 06' 22" S e 52° 30' 25" O

Latossolo Amarelo Distrófico (LAd), Gleissolo Háplico (GX), Argissolo Vermelho (PV), Espodossolo Ferrihumilúvico (ESK), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Cambissolo Háplico (CX), Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVAd), Plintosolo Argilúvico Eutrófico Típico (FTe), Neossolo Quartzarênico (RQ), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), Latossolo Vermelho (LV), Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico (PVAd), Latossolo Vermelho Distrófico (LVd), Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf), Argissolo Vermelho Eutroférico (PVef).

Tabela 2. Atributos químicos das amostras dos solos coletadas de 7 regiões brasileiras produtoras de cana-de-açúcar

Solos	pH (água)	COT ----- (g/kg) -----	C lábil	P (mg dm ⁻³)	K (mg dm ⁻³)	Ca ⁺² ----- (cmol _c dm ⁻³) -----	Mg ⁺²	Al ⁺³	H+Al	CTC	V %	M
LAd	4,85	5,18	1,8	0,51	58,96	0,98	0,19	0,20	4,29	5,98	28,00	11,00
GX	4,15	18,58	3,9	35,63	180,66	2,89	0,70	0,30	9,08	13,71	34,00	6,00
Pv	4,64	11,44	2,8	0,71	34,03	1,52	2,82	0,50	11,88	16,78	30,00	9,00
ESK	5,86	4,85	1,5	4,73	108,13	1,89	1,76	0,00	4,79	1,76	46,70	0,00
LVA	5,84	9,46	2,0	0,91	108,13	1,37	1,77	0,00	5,45	1,77	40,61	0,00
CX	6,53	8,71	2,1	2,29	97,04	5,43	2,94	0,00	4,95	2,94	64,51	0,00
LVAd	4,58	4,71	1,3	0,25	28,00	0,86	0,85	3,30	5,45	7,60	28,00	60,00
FTe	5,08	5,87	1,8	1,70	64,16	3,50	0,64	0,50	5,78	10,47	45,00	10,00
RQ	5,55	3,25	1,4	2,62	108,13	1,44	1,29	0,90	3,96	2,19	45,59	21,34
PVA	6,46	9,44	4,2	4,14	90,39	3,51	1,56	0,00	6,27	1,56	47,53	0,00
LV	6,61	10,75	1,4	2,97	92,61	2,01	1,33	0,00	5,28	1,33	41,94	0,00
PVAd	5,82	20,85	1,2	7,36	114,78	3,17	0,89	0,30	8,91	1,19	35,06	5,87
LVd	5,30	4,58	2,6	0,08	230,69	6,89	2,77	0,08	5,35	15,60	65,72	0,76
LVdf	6,40	8,71	3,4	2,38	483,60	12,86	2,58	0,00	3,58	16,68	82,34	0,00
PVef	6,30	18,34	0,1	16,62	105,30	4,15	1,20	0,00	2,50	8,12	69,16	0,00

Carbono orgânico total (COT), carbono lábil (C lábil), acidez potencial (H+Al), capacidade de troca catiônica (CTC), saturação por bases (V); saturação por alumínio (M). *As análises de C lábil foram feitas de acordo com Shang; Tiessen (1997). As demais análises foram realizadas segundo metodologia proposta por Silva, (2009). LASAPSA - Laboratório de Análises de Solo, Água e Planta do Semiárido, da UFERSA.

Tabela 3. Análise granulométrica da camada de 0-20 cm de solos de diferentes regiões canavieiras do Brasil.

Solos	Areia	Silte	Argila	Classe textural
	----- g/kg -----			
LAd	677	6	317	Franco-argilo-arenosa
GX	500	280	220	Franca
Pv	490	80	430	Argilo-arenosa
ESK	720	140	140	Franco-arenosa
LVA	640	120	240	Argilo-arenosa
CX	490	140	370	Franco-argilo-arenosa
LVAd	770	24	200	Franco-arenosa
FTe	867	43	90	Areia franca
RQ	930	50	20	Arenosa
PVA	775	45	180	Franco-arenosa
LV	810	40	150	Franco-arenosa
PVAd	365	113	522	Argilosa
LVd	83	85	832	Argilosa
LVdf	155	111	734	Argilosa
PVef	124	26	850	Argilosa

3.2 Reagentes

Os reagentes utilizados foram grau analítico ou HPLC. Os padrões de diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich em Saint Louis, MO, EUA, com pureza de 99,6 %. Uma solução estoque desses herbicidas foi preparada na concentração de 1.000 mg L⁻¹ em acetonitrila. As soluções de trabalho foram preparadas em solução aquosa de CaCl₂ 10 mM a partir da solução estoque.

3.3 Método Analítico

A quantificação do diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl foi realizada utilizando o sistema de cromatografia líquida de ultra eficiência (UHPLC), detector DAD da Shimadzu, modelo Nexera X2 SPD-M30A, equipado com uma coluna Restek Pinnacle DB AQ C18 de tamanho 50 x 2,1 mm, com partículas de 1,9 µm, incluindo duas bombas LC - 30AD, um degaseificador DGU – 20A_{5R}, um auto - amostrador Sil - 30AC, um forno de coluna CTO - 30AC e um CBM –20A controlador. As condições cromatográficas utilizadas para a quantificação dos herbicidas foram as seguintes: modo de eluição envolvendo condição isocrática em fase móvel binária composta por ácido fórmico a 0,1% em água (fase móvel A) e acetonitrila (fase móvel B), na proporção de 33:67, respectivamente. O fluxo adotado foi 0,3 ml min⁻¹, com volume de injeção de 5 µL. A temperatura do gerenciador de amostras foi de 15 °C. Os comprimentos de onda usados foram de 254, 247 e 233 nm para diuron, hexazinone e sulfometuron methyl, respectivamente.

3.4 Determinação da cinética de sorção

O tempo de equilíbrio para a sorção e dessorção dos herbicidas nos solos foi realizado a 25 °C 2 ± °C pelo método “*batch equilibrium*” (OECD, 2000). Para os herbicidas diuron e hexazinone, um volume de 10 mL da solução de cada herbicida na concentração de 1 mg L⁻¹, preparada em CaCl₂ 10 mM, foi adicionada em tubos Falcon contendo 2,00 g de solo. Para o sulfometuron-methyl, amostras com 4,00 g de solo foram misturadas, em tubos Falcon, com uma alíquota de 16,0 mL de uma solução aquosa do herbicida a 1,0 mg L⁻¹, preparada em CaCl₂ 10 mM. Todas as avaliações foram realizadas em triplicata. Os tubos foram agitados verticalmente em diferentes intervalos de tempo (0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 60,0; 120,0; 240,0; 480,0; 720,0; 960 e 1440,0 minutos). Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.640 g durante sete minutos. Em seguida, o sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana PVDF de 0,22 µm para “vials” de 1,5 mL. Posteriormente, as amostras contidas nos “vials” foram

submetidas à análise por cromatografia líquida de alta eficiência (UHPLC). O tempo necessário para o equilíbrio para os herbicidas nos solos avaliados variou entre 4 e 8 horas (dados não mostrados). Para assegurar o equilíbrio de todas amostras nos ensaios de sorção e dessorção, o tempo de 12 horas foi estabelecido para todos os tratamentos.

3.5 Determinação do coeficiente de sorção (K_{fs}) para diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl

A sorção dos herbicidas nos solos foi avaliada utilizando soluções de trabalho contendo os três herbicidas isolados. Essas soluções foram preparadas a partir da solução estoque, segundo as recomendações da OECD (2000). O experimento foi conduzido em triplicata. As concentrações das soluções de trabalho foram de 0,2; 0,4; 0,73; 1,5; 3,0; 6,0 e 12 mg L⁻¹ para o diuron, 0,1; 0,22; 0,45; 1,0; 2,0; 3,5 e 7,0 mg L⁻¹ para o hexazinone, e 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0, 1,5 e 3,0 mg L⁻¹ sulfometuron-methyl. Todas as soluções de trabalho foram preparadas em CaCl₂ 10 mM. Essas concentrações foram definidas com base na maior dose comercial recomendada para os produtos comerciais (0,73; 0,45; e 0,8 mg L⁻¹ para o diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl, respectivamente).

Nos ensaios da sorção dos herbicidas diuron e hexazinone isolados, uma alíquota de 10 mL de cada uma das concentrações foi adicionada em tubos Falcons contendo 2,00 g de solo. Para o herbicida sulfometuron-methyl foi adicionada uma alíquota de 20 mL de cada uma das concentrações em cada tubo Falcon contendo 4,00 g de solo. Em seguida, os tubos foram agitados verticalmente à temperatura de 25 °C ± 2 °C durante 12 horas. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g durante sete minutos. O sobrenadante foi retirado filtrado em membrana de PVDF de 0,22 µm para “vials” de 1,5 mL. Posteriormente, a amostra contida nos “vials” foi analisada por cromatografia para quantificar a concentração de cada herbicida.

As concentrações dos herbicidas sorvidas aos solos (C_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 (C_e). Os valores de C_e e de C_s foram ajustados pela equação de Freundlich ($C_s = K_{fs} C_e^{1/n}$) para a interpretação do processo de sorção.

3.6 Determinação do coeficiente de dessorção do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl

As análises de dessorção foram realizadas removendo todo o sobrenadante dos tubos usadas no ensaio de sorção. Após a retirada de todo sobrenadante, uma alíquota de 10,0 mL de

solução de CaCl_2 10 mM, isenta de herbicida foi adicionado aos tubos que continham o diuron e o hexazinone. Para os ensaios com sulfometuron-methyl foi adicionada uma alíquota de 20,0 mL de solução de CaCl_2 10 mM, isenta de herbicida. Os tubos foram fechados, agitados em misturador vórtex por 10 segundos, e agitados verticalmente à temperatura de 25 ± 2 °C durante 12 horas. Posteriormente, o sobrenadante foi recolhido e filtrado com membrana de PVDF de 0,22 μm diretamente em “vials” de 1,5 mL. Após esse processo, a amostra contida nos “vials” foi analisada por cromatografia para quantificar a concentração do hexazinone.

A determinação da quantidade do herbicida que permaneceu sorvida ao solo (C_s), em mg kg^{-1} , após a dessorção foi realizada a partir da diferença entre a concentração do herbicida no solo antes das etapas de dessorção e a concentração na solução de equilíbrio analisada. Os valores de C_s e C_e obtidos no ensaio de dessorção foram ajustados pela equação de Freundlich ($C_s = K_{fd} C_e^{1/n}$). As isotermas de Freundlich para sorção e dessorção dos herbicidas nos 15 solos estudados são mostrados no ANEXO III.

3.7 Redes Neurais Artificiais (RNAs)

Neste estudo uma rede perceptron multicamadas foi aplicada para estimar a sorção e dessorção dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em diferentes solos, baseando-se apenas nos atributos físico-químicos do solo e herbicida. Essa técnica de estatística utiliza uma aprendizagem supervisionada chamada de retropropagação (backpropagation) durante a fase de treinamento do modelo. A MLP possui três camadas principais (entrada, ocultação e saída) de neurônios com funções de ativação lineares e não lineares (TAYEBI et al., 2019). A aprendizagem do treinamento funciona devido a mudança nos pesos de conexão, baseando-se nos erros calculados dos valores observados, partindo da saída até a entrada. A RNA usada foi a feedforward, na qual cada camada se conecta à próxima camada, porém não há caminho de volta (Figura 5). As entradas (inputs) utilizadas foram as características dos herbicidas massa molecular (MM), solubilidade em água ($\text{Sol}_{\text{H}_2\text{O}}$), coeficiente octanol-água (K_{ow}), densidade aparente (DA), constante de ionização ácido/base (pKa), e pressão de vapor (PV), e os atributos físico-químicos do solo (Tabela 2 e Tabela 3). Dentre os atributos do solo obtidos na caracterização, algumas foram selecionadas após análise de correlação de Pearson. As saídas (outputs) das RNAs foram os coeficientes de sorção e dessorção dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl, todos obtidos nos ensaios de sorção e dessorção. Todos os dados foram padronizados (0 a 1) para que o modelo atribuisse os pesos representativos às variáveis, eliminando o problema de variáveis com diferentes unidades de medida (BONELLI et al., 2017).

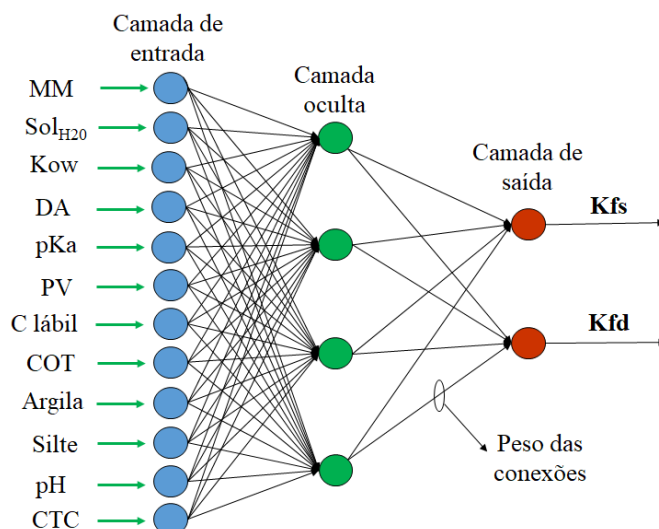


Figura 5. Arquitetura de um modelo de rede neural Perceptron Multicamada (MLP) utilizado neste estudo.

Três saídas foram estabelecidas nas RNAs: 1) uma saída considerando o coeficiente de sorção dos herbicidas (Kfs); 2) uma saída considerando o coeficiente de dessorção dos herbicidas (Kfd); 3) uma saída considerando tanto o coeficiente de sorção quanto a dessorção dos herbicidas (Kfs e Kfd). O intuito de variar o número de saídas foi para testar se com apenas uma RNAs era possível estimar a sorção e dessorção dos herbicidas. As RNAs foram aplicadas utilizando o software Statistica®, versão 13.0. Nesse software é possível selecionar 5 melhores modelos para cada saída estabelecida, totalizando 15 modelos. O número de neurônios e camadas ocultas foram estabelecidas através de um valor mínimo e máximo, permitindo que aqueles com melhor desempenho fossem escolhidos. Além disso, foram testadas RNAs considerando diferentes funções de ativação, tanto para entrada quanto para saída. As funções não lineares testadas foram: sigmoideal, logística, exponencial, tangente, identidade e seno. Os dados foram divididos em dois subconjuntos: treinamento (70% de todos os dados), e teste (30% de todos os dados). O número total de observações foram 45 (coeficientes de sorção e dessorção de três herbicidas em 15 solos, 3 x 15). Portanto, 33 observações foram utilizadas para o treinamento, e 13 para teste do modelo. A escolha dos subconjuntos foi realizada aleatoriamente pelo próprio software.

O desempenho das RNAs para predição dos coeficientes de sorção e dessorção dos herbicidas nos solos foi avaliado por seus valores de precisão e erro. As redes ideais selecionadas foram aquelas que demonstram menor erro na estimação dos coeficientes. Os critérios para o desempenho da simulação foram o coeficiente de determinação (R^2), erro relativo absoluto médio (RMSE) e o erro absoluto médio (MAE). O R^2 forneceu a medida de variabilidade dos dados reproduzidos pelo modelo e os observados. Como este teste não fornece

a precisão do modelo, outros parâmetros estatísticos devem ser relatados. O MAE e RMSE mediram os erros residuais (CHALOULAKOU et al., 2003). Os valores de RMSE, R^2 e MAE foram obtidos através das Equações (1), (2) e (3):

$$\text{Eq. (1):} \quad R^2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 - \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}$$

$$\text{Eq. (2):} \quad MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - Y_i)$$

$$\text{Eq. (3):} \quad RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}$$

onde n é o número de observações, Y_i é o valor de Kfs ou Kfd mensurados nos solos, e $\hat{Y}_i$ é o valor de Kfs ou Kfd estimado pelo modelo. Os valores do RMSE que se aproximam de zero e os valores de R^2 próximos a 1 indicam que o modelo fornece previsões precisas. Além desses indicadores, a avaliação da distribuição dos resíduos foi usada como indicador de desempenho dos modelos.

3.8 Risco de lixiviação dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl em diferentes regiões brasileiras

A determinação do risco de lixiviação dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl foi realizada considerando os valores estimados e observados para os dados usados no teste do modelo. O índice de GUS é baseado no coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico (Koc), e meia-vida de persistência no solo ($t_{1/2}$) segundo a Equação (4):

$$\text{Eq. (4):} \quad GUS = \log t_{1/2} (4 - \log Koc)$$

em que:

Koc é a constante de sorção normalizada;

$t_{1/2}$ representa a meia-vida do herbicida no solo (dias).

O valor de meia-vida foi obtido em ensaios já publicados na literatura (PPDB, 2019). A máxima e mínima meia-vida dos herbicidas foram usadas para definir a faixa de risco de lixiviação de cada herbicida. Valores de GUS inferiores a 0 indicam que o risco de lixiviação é extremamente baixo. Herbicidas com índice entre 0 a 1,8 e 1,8 a 2,8 apresentam baixo e moderado risco, e aqueles superiores a 2,8 apresentam alto risco de lixiviação (Gustafson, 1989).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Correlação dos coeficientes de sorção (K_f) e dessorção (K_{fd}) com os atributos físicos e químicos dos solos estudados

A análise do coeficiente de correlação de Pearson demonstrou as correlações entre os atributos do solo (Tabela 4). Para análises estatísticas multivariadas ou máquina de aprendizagem, como as RNAs, um passo crucial é a omissão de variáveis independentes altamente correlacionadas. A escolha de variáveis com baixa correlação linear entre si reduz o problema de multicolinearidade (SOUSA et al., 2007). Quando existe multicolinearidade nos modelos de regressão, o erro-padrão se torna elevado, impedindo muitas vezes a estimação da variável dependente (DISATNIK; SIVAN, 2016).

Tabela 4. Análise de correlação de Pearson entre os atributos do solo e os coeficientes de sorção (Kfs) e dessorção (Kfd) para herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos.

Variáveis	Kfs	Kfd	V	CTC	pH	Silte	Argila	Areia	COT	C lábil
Kfs	1,00	0,93*	-0,09	-0,02	0,00	0,11	-0,06	0,02	0,22	0,08
Kfd		1,00	-0,09	-0,01	-0,04	0,10	-0,06	0,03	0,16	0,01
V			1,00	0,24	0,69*	0,04	0,41*	-0,39*	-0,03	0,06
CTC				1,00	-0,48*	0,20	0,55*	-0,55*	0,03	0,41*
pH					1,00	-0,20	0,03	0,02	0,07	-0,15
Silte						1,00	0,18	-0,43*	0,41*	0,46
Argila							1,00	-0,96*	0,05	0,35
Areia								1,00	-0,16	-0,45*
COT									1,00	-0,01
C lábil										1,00

Coeficiente de sorção (Kfs), coeficiente de dessorção (Kfd), saturação por bases (V), capacidade de troca catiônica (CTC), potencial hidrogeniônico (pH), carbono orgânico total (COT), carbono lábil (C lábil). *= correlações significativas ao p-valor $\leq 0,05$.

Houve uma correlação positiva significativa ($r = 0,41$ e $0,55$, $p \leq 0,05$) entre a variável argila com V e CTC, respectivamente (Tabela 4). A V é calculada com base na CTC, portanto V é a relação entre as bases (Ca, Mg, K e Na) e a CTC. Dessa forma, esses cátions estão geralmente adsorvidos na fração argila dos solos e, portanto, é esperado que exista uma correlação entre essas variáveis. A correlação entre argila e CTC mostrou uma maior linearidade (0,55) comparado a correlação entre argila e V (0,41). No entanto, essa relação é considerada baixa. Apesar da argila ser responsável pela geração de cargas negativas no solo, contribuindo com uma maior CTC, o maior teor de argila quando diferentes solos são considerados não implica necessariamente em uma maior CTC. Solos altamente intemperizados, tais como os Latossolos coletados nesse trabalho, podem apresentar alta quantidade de argila de baixa atividade com poucos sítios negativos (MARÍN-SPIOTTA; SHARMA, 2013). Assim, as variáveis argila e CTC foram escolhidas como entradas para as RNAs. A V mostrou uma correlação positiva significativa ($r = 0,69$, $p \leq 0,05$) com o pH do solo (Tabela 4). O aumento do pH do solo promove a liberação de cargas negativas dependentes de pH, principalmente para aqueles solos com argila 1:1 altamente intemperizados (KHAWMEE et al., 2013). Esse fato eleva a adsorção de cátions de reação básica, explicando a alta correlação entre V e pH nos solos desse estudo.

Outras correlações significativas foram observadas entre os atributos do solo. Por exemplo, uma correlação negativa ($r = -0,39$, $-0,55$, e $-0,43$ $p \leq 0,05$) entre a areia com as

variáveis V, CTC e silte foram detectadas, porém todas com baixa linearidade (Tabela 4). Além disso, as variáveis areia e argila apresentaram a maior correlação ($-0,96$, $p \leq 0,05$) entre as variáveis (Tabela 4). É necessário que uma dessas variáveis sejam omitidas das RNAs, para isso, optou-se pela argila como variável de entrada, excluindo a areia. A argila é o atributo que apresenta maior atividade e capacidade de adsorver pesticidas orgânicos, sejam através das interações com as cargas negativas ou com os óxidos metálicos desse componente (PRADO et al., 2014). Portanto, esse atributo do solo foi selecionado para elaboração das RNAs.

O carbono lábil apresentou correlação positiva significativa com a CTC ($r = 0,41 \leq 0,05$) e negativa com a areia ($r = -0,45$, $p \leq 0,05$). Outra correlação significativa observada foi entre o COT e silte ($r = 0,41$, $p \leq 0,05$, Tabela 4). Porém essa foi considerada baixa para fins de omissão de variáveis. No final, a CTC, pH, silte, argila, COT, e C lábil foram escolhidos para compor as RNAs. Assim, um total de 12 entradas, 6 propriedades dos herbicidas e 6 atributos do solo seriam responsáveis para estimar os coeficientes de sorção e dessorção dos herbicidas.

A correlação entre os atributos do solo e os coeficientes Kfs e Kfd também foi avaliada. Não houve uma correlação significativa entre os atributos do solo e os coeficientes (Tabela 4). Tal fato demonstra a baixa capacidade de modelos lineares para estimar tais coeficientes. Estudos já demonstraram que a sorção e dessorção podem apresentar relações lineares com algumas propriedades do solo, como pH e matéria orgânica (AZCARATE et al., 2015; MENDES et al., 2016; JIANG et al., 2018; PASSOS et al., 2013). No entanto, quando uma análise envolvendo diferentes classes de solo e herbicidas é realizada, essas relações lineares perdem importância, como mostrado nesse estudo. A sorção e dessorção de um herbicida depende de diferentes atributos e das interações entre eles, que muitas vezes são complexas e não lineares (SINGH; SINGH, 2012). Nesse âmbito, as RNAs – MLP podem compreender e aprender essas relações complexas e não lineares. Apesar dos neurônios realizarem uma transformação linear na entrada pelos pesos ou bias, uma transformação não linear é estabelecida pela função de ativação, permitindo modelos com alta capacidade de predição (BHATTACHARYYA et al., 2015).

As variáveis utilizadas para a matriz de treinamento são mostradas na Tabela 5. As RNAs utilizaram esse banco de dados para treinar e incorporar um padrão, que após treinada, será testada para avaliar sua capacidade de generalização (RAMASAMY et al., 2015).

Tabela 5. Propriedades físico-químicas dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl, e atributos dos solos amostrados em diferentes locais (média, mínimo, máximo e desvio padrão das observações)

	N	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
Kfs	45	3,63	0,15	13,31	3,67
Kfd	45	5,03	0,11	14,59	5,35
C lábil (g kg ⁻¹)	45	2,10	0,15	4,16	1,06
COT (g kg ⁻¹)	45	9,65	3,25	20,85	5,45
Argila (g kg ⁻¹)	45	30,39	2,00	83,20	23,06
pH	45	5,60	4,15	6,61	0,78
CTC (%)	45	7,18	1,19	16,78	5,91
Silte (%)	45	8,62	0,60	28,00	6,72
Massa molecular (g mol ⁻¹)	45	283,26	233,09	364,38	58,55
Solubilidade (água 20° C mg L ⁻¹)	45	11093,20	35,60	33000,00	15665,72
Kow	45	252,04	0,31	741,00	349,71
Densidade aparente (g ml ⁻¹)	45	1,41	1,25	1,50	0,11
pKa a 25° C	45	2,47	0,00	5,20	2,16
Pressão de vapor a 20° C (MPa)	45	0,01	0,00	0,03	0,01

Número de observações (N), Carbono lábil (C lábil), capacidade de troca catiônica (CTC), coeficiente de sorção (Kfs), coeficiente de dessorção (Kfd), partição octanol/água (Kow), constante de dissociação (pKa).

4.2 Modelagem de Redes Neurais Artificiais (RNAs) com uma camada de saída

Para predição da sorção dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl usando modelos de redes neurais artificiais, 12 entradas foram utilizadas. Após a determinação dos complexos de treinamento e teste de dados, os vários modelos de rede neural foram elaborados com diferentes números de neurônios na camada oculta (Tabela 6). O número de neurônios na camada oculta foi escolhido com base no método de tentativa e erro. Em seguida, a estrutura ótima das redes foi determinada usando o coeficiente R^2 , MAE e RMSE (Tabela 6).

Tabela 6. Resultados do treinamento e teste dos modelos de redes neurais artificiais realizados para estimar o coeficiente de sorção (Kfs) dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos

Modelo	Função de ativação		Inputs-camada oculta-output	Treinamento			Teste		
	Camada oculta	Output		R ²	MAE	RMSE (mg kg ⁻¹)	R ²	MAE	RMSE (mg kg ⁻¹)
1	Tan	Tan	12-5-1	0,98	0,48	0,73	0,97	0,71	1,10
2	Sen	Iden	12-6-1	0,96	0,74	0,95	0,98	0,86	1,08
3	Logistic	Logistic	12-9-1	0,98	0,46	0,66	0,97	0,93	1,22
4	Iden	Expon	12-4-1	0,95	1,02	1,12	0,97	0,97	1,22
5	Logistic	Logistic	12-8-1	0,97	0,67	0,92	0,96	0,95	1,32

Perceptron Multi-Camadas (MLP), coeficiente de determinação (R²), erro absoluto médio(MAE), erro relativo absoluto médio (RMSE), tangente (Tan), seno (Sen), logística (Logistic), identidade (Iden), exponencial (Expon).

As 45 amostras foram divididas aleatoriamente em conjuntos de treinamento e teste em 70% e 30%, respectivamente. O conjunto de treinamento (33 dados) foi usado para treinar a rede; o conjunto de teste (12 dados) para determinar o ponto de parada do treinamento e para avaliar o desempenho de previsão. Os resultados revelaram que os valores mais elevados para R², e mais baixos para RMSE (0,98 e 0,46) foram obtidos no conjunto de dados treinados a partir da RNA do Modelo 3 (Tabela 6). Apesar de apresentar a melhor performance no treinamento, o Modelo 3 demonstrou apenas o terceiro melhor desempenho (0,97 e 1,22 para R² e RMSE) comparado aos demais modelos (Tabela 6). A performance de uma RNA está ligada ao número de observações usadas para treinar e testar o modelo, é possível que uma maior quantidade de solos avaliados (superior aos 15 usados) possa melhorar o desempenho das redes geradas nesse trabalho. No entanto, Kaminski et al. (2014) estabeleceu uma rede neural MLP promissora para previsão da sorção dos herbicidas 2,4-D e MCPA em carvão ativado e soluções aquosas, utilizando um número de 30 e 21 pontos experimentais para treinamento e apenas 9 para validação.

Além do número de observações usadas para criar RNAs, o tipo de função de transferência influencia o desempenho de uma rede neural. Savic et al. (2012) estudando uma MLP para prever a adsorção de ferro da água concluíram que o modelo de MLP com arquitetura 3-9-1, função de ativação sigmoide logística na camada oculta, e função de ativação linear na camada de saída teve o melhor desempenho. Para o treinamento, uma RNA com doze entradas e nove neurônios na camada oculta, função logística de ativação para as camadas ocultas e a camada de saída permitiu um modelo com baixo erro e alto ajuste.

Os Modelos 1, 2, 4 e 5 de RNA também apresentaram bons ajustes, com destaque para o Modelo 1, onde valores de 0,97 e 0,48 para R² e RMSE, respectivamente, foram observados

(Tabela 6). Além do bom desempenho no treinamento, o Modelo 1 mostrou a segunda melhor performance para a rede de teste, com valores de R^2 e RMSE equivalentes a 0,97 e 1,10 (Tabela 6). O melhor desempenho do Modelo 3 não garantiu os melhores resultados para o teste comparado ao Modelo 1. Esse fato pode estar associado ao número de neurônios de cada rede. Ebrahimi et al. (2017) estudou RNAs para estimar a população de *Azotobacter* considerando os atributos físicos e químicos do solo, e observou que o maior número de neurônios diminuiu a eficiência dos modelos. Esse fato também observado nesse estudo, entre os Modelos 1 e 3.

Para auxiliar na escolha dos melhores modelos, a avaliação da distribuição dos resíduos obtidos após o treinamento dos modelos das RNAs foi determinada (Figura 6). Em estudos de RNAs não é comum a avaliação da distribuição dos resíduos para escolha das melhores redes. Apesar do bom desempenho das redes considerando os valores de R^2 e RMSE, alguns modelos não geraram resíduos normalmente distribuídos. Os Modelos 1, 3 e 5 demonstraram um padrão de normalidade para os resíduos (Figura 6a, Figura 6c e Figura 6e). O Modelo 4 e Modelo 2 não demonstraram uma distribuição normal dos resíduos (Figura 6b e Figura 6d). O Modelo 3 (MLP 12-9-1) foi aquele que apresentou melhor distribuição do erro, suportando a confiabilidade da rede treinada. Portanto, o Modelo 3 com uma saída foi escolhido para estimar o risco potencial de lixiviação para os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl (Figura 6c).

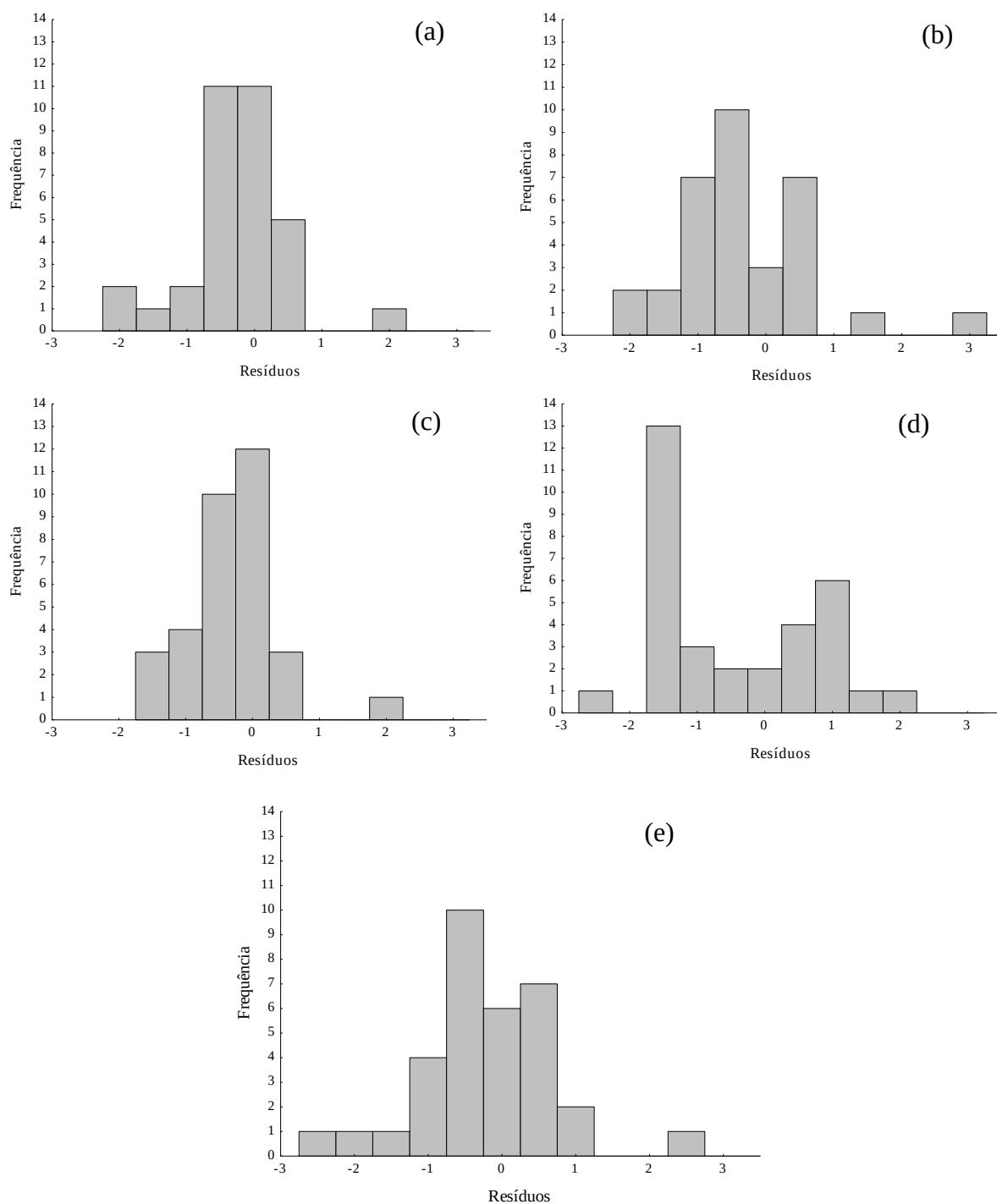


Figura 6. Distribuição dos resíduos obtidos após o treinamento dos modelos de rede neurais artificiais para estimar o coeficiente de sorção (K_f s) dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos. (a) MLP 12-5-1, (b) MLP 12-6-1, (c) MLP 12-9-1, (d) MLP 12-4-1, (e) MLP 12-8-1.

Na predição da dessorção dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl nos solos usando RNAs também foi utilizado o mesmo número de observações e com os mesmos subgrupos de treinamento e teste. Os valores mais elevados de R^2 (0,98) e mais baixos de MAE (0,81) e RMSE (1,06) foram obtidos no conjunto de dados de treinamento de RNA para o

Modelo 9 (Tabela 7). Para o teste, esse modelo mostrou diminuição do desempenho, apresentando menores valores para R^2 (0,89), MAE (1,44) e RMSE (2,59) comparado ao treinamento (Tabela 7). Essa diminuição da precisão na etapa de teste ocorreu para todas redes estudadas, tanto para os coeficientes de sorção quanto para dessorção. A menor precisão para o teste é resultado do menor número de amostras de solos utilizadas para validação do modelo. Um número maior de amostras de solos (observações) é uma alternativa para melhorar a precisão dos modelos de RNAs, principalmente para a etapa de teste (GHOLAMI et al., 2018)

Tabela 7. Resultados do treinamento e teste de Modelos de rede neural artificial perceptron de multicamadas - MLP realizados para estimar o coeficiente de dessorção (K_{fd}) dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos

Modelo	Função de ativação		Inputs-camada oculta-output	Treinamento			Teste		
	Camada oculta	Output		R^2	MAE	RMSE (mg kg ⁻¹)	R^2	MAE	RMSE (mg kg ⁻¹)
6	Expon	Iden	12-8-1	0,95	1,35	1,65	0,91	1,40	2,03
7	Logistic	Tan	12-8-1	0,96	1,28	1,61	0,92	1,35	2,04
8	Iden	Sen	12-6-1	0,97	1,11	1,35	0,89	1,52	2,69
9	Expon	Tan	12-11-1	0,98	0,81	1,06	0,89	1,44	2,59
10	Logistic	Iden	12-11-1	0,98	0,94	1,12	0,91	1,46	2,36

Perceptron Multi-Camadas (MLP), coeficiente de determinação (R^2), erro absoluto médio(MAE), erro relativo absoluto médio (RMSE), tangente (Tan), seno (Sen), logística (Logistic), identidade (Iden), exponencial (Expon).

Assim como nas redes para estimar o K_{fs}, o Modelo 9, composto por doze entradas e onze neurônios na camada oculta, com função de ativação exponencial para as camadas ocultas e tangente para a camada de saída, não demonstrou a melhor performance para a etapa de teste (Tabela 7). Os Modelos de RNA 6, 7 e 10, apesar de bom desempenho no treinamento, foram melhores na etapa de teste, com R^2 igual a 0,91, 0,92 e 0,91, e RMSE 2,03, 2,04 e 2,36 respectivamente (Tabela 7). Novamente, a escolha das redes baseada no R^2 , MAE, e RMSE foram limitantes para escolha do melhor modelo, principalmente para aqueles com valores próximos para esses índices, sendo necessário a observação da distribuição dos resíduos.

A distribuição dos resíduos demonstrou que a maioria das redes não possuíram normalidade para o erro (Figura 7). Apenas o Modelo 9 demonstrou um padrão de normalidade dos resíduos (Figura 7d). Portanto, a seleção do Modelo 9 é preferível para estimar o K_{fd} dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl.

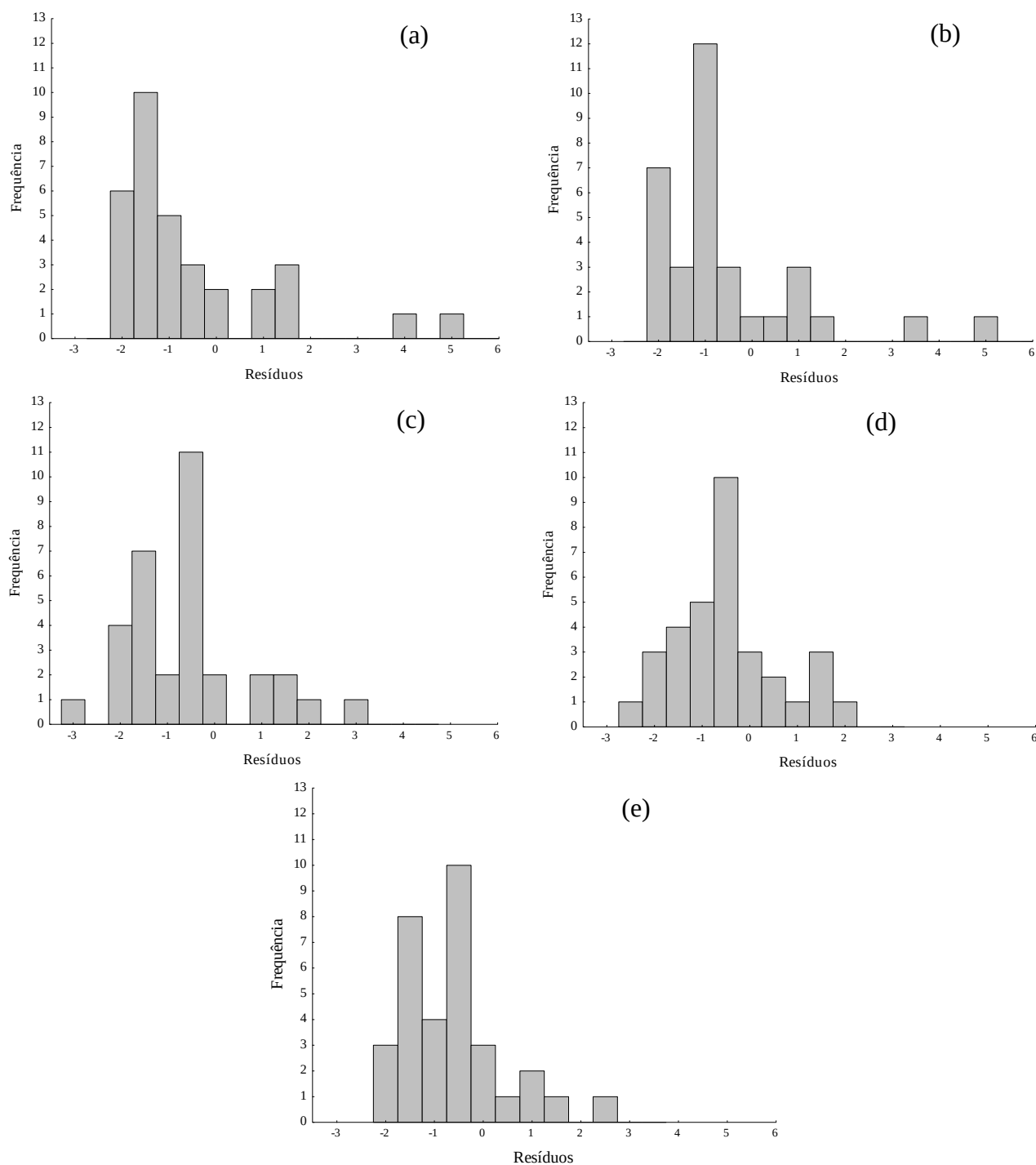


Figura 7. Distribuição dos resíduos obtidos após o treinamento dos modelos de rede neurais artificiais para estimar o coeficiente de dessorção (Kfd) dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos. (a) MLP 12-8-1, (B) MLP 12-8-1, (c) MLP 12-6-1, (d) MLP 12-11-1, (e) MLP 12-11-1.

4.3 Modelagem de Redes Neurais Artificiais (RNAs) com duas camadas de saída

Modelos de RNAs com apenas uma camada de saída (sorção ou dessorção) foram adequados para prever os Kfs e Kfd dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl nos solos estudados. Todavia, foi suposto que RNAs com duas saídas (sorção e dessorção)

também podem estimar com precisão os Kfs e Kfd desses herbicidas nos solos. Isso simplificaria um uso futuro da RNA associada com outras técnicas, como o sistema de informação geográfica (SIG), para apresentar a variação espacial da sorção e dessorção dos herbicidas estudados. Isso porque com apenas um modelo seria possível estimar os coeficientes Kfs e Kfd.

Para os Modelos de RNAs com duas camadas de saída (Kfs e Kfd) foram utilizadas as mesmas variáveis de entrada. O valor máximo de R^2 , e mínimo de MAE e RMSE para um modelo de duas saídas durante o treinamento foram observadas no Modelo 11 (Tabela 8). Essa rede possuiu doze entradas e cinco neurônios na camada oculta, com função de ativação seno para as camadas ocultas e função exponencial para as camadas de saída (Tabela 8).

Tabela 8. Resultados do treinamento e teste dos modelos de redes neurais artificiais realizados para estimar os coeficientes de sorção e dessorção (Kfs e Kfd) dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos

Modelo	Função de ativação		Inputs-camada oculta-output	Treinamento			Teste		
	Camada oculta	Output		R ²	MAE	RMSE (mg kg ⁻¹)	R ²	MAE	RMSE (mg kg ⁻¹)
Coeficiente de sorção (Kfs)									
11	Sem	Expon	12-5-2	0,98	0,46	0,70	0,97	0,75	1,22
12	Logistic	Logistic	12-9-2	0,92	1,09	1,46	0,95	1,06	1,47
13	Logistic	Expon	12-5-2	0,91	1,36	1,79	0,97	0,92	1,25
14	Expon	Logistic	12-14-2	0,97	0,64	0,83	0,97	0,89	1,27
15	Tanh	Expon	12-9-2	0,97	0,63	0,86	0,97	1,05	1,34
Coeficiente de dessorção (Kfd)									
11	Sem	Expon	12-5-2	0,98	0,81	1,10	0,93	1,26	2,01
12	Logistic	Logistic	12-9-2	0,96	1,37	1,64	0,92	1,46	2,01
13	Logistic	Expon	12-5-2	0,93	1,95	2,21	0,92	1,70	2,84
14	Expon	Logistic	12-14-2	0,97	0,92	1,20	0,90	1,48	2,54
15	Tan	Expon	12-9-2	0,98	0,90	1,20	0,90	1,44	2,37

Perceptron Multi-Camadas (MLP), coeficiente de determinação (R^2), erro absoluto médio(MAE), erro relativo absoluto médio (RMSE), tangente (Tan), seno (Sen), logística (Logistic), identidade (Iden), exponencial (Expon).

O Modelo 11 na etapa de treinamento para predição dos valores de saída do Kfs apresentou de R^2 , MAE e RMSE equivalentes a 0,98, 0,46 e 0,7 respectivamente (Tabela 8). Diferentemente dos modelos com uma saída para Kfs e Kfd, a rede com melhor desempenho no treinamento também demonstrou melhor performance no teste (Tabela 8). Os valores de R^2 , MAE e RMSE foram 0,97, 0,75 e 1,22 respectivamente (Tabela 8). Para predição do Kfd, o Modelo 11 também demonstrou melhor desempenho segundo o R^2 (0,98, 0,93), MAE (0,81, 1,26) e RMSE (1,10, 2,01) para a etapa de treinamento e teste respectivamente (Tabela 8).

Os modelos de RNA 12, 13, 14 e 15 também mostraram bons ajustes, com R^2 superior a 0,90, e RMSE entre 0,83 e 1,79 nas etapas de treinamento e teste para estimar o Kfs. No caso da saída Kfd, esses modelos apresentaram R^2 acima de 0,90 e RMSE entre 1,20 e 2,54 para os estágios de treinamento e teste (Tabela 8). Para confirmar o melhor ajuste do Modelo 11 comparado as demais redes de RNA, a distribuição dos resíduos obtidos após o treinamento foi observada para confirmar a normalidade dos erros. O Modelo 11 demonstrou uma melhor distribuição normal dos resíduos para treinamento comparado aos demais, tanto para Kfs quanto Kfd (Figura 8a). As demais redes com duas saídas não apresentaram uma distribuição normal dos erros, assim como para RNAs treinadas a partir de uma única saída. Isso revela que a distribuição residual é um elemento importante que deve ser considerado para seleção dos melhores modelos de predição.

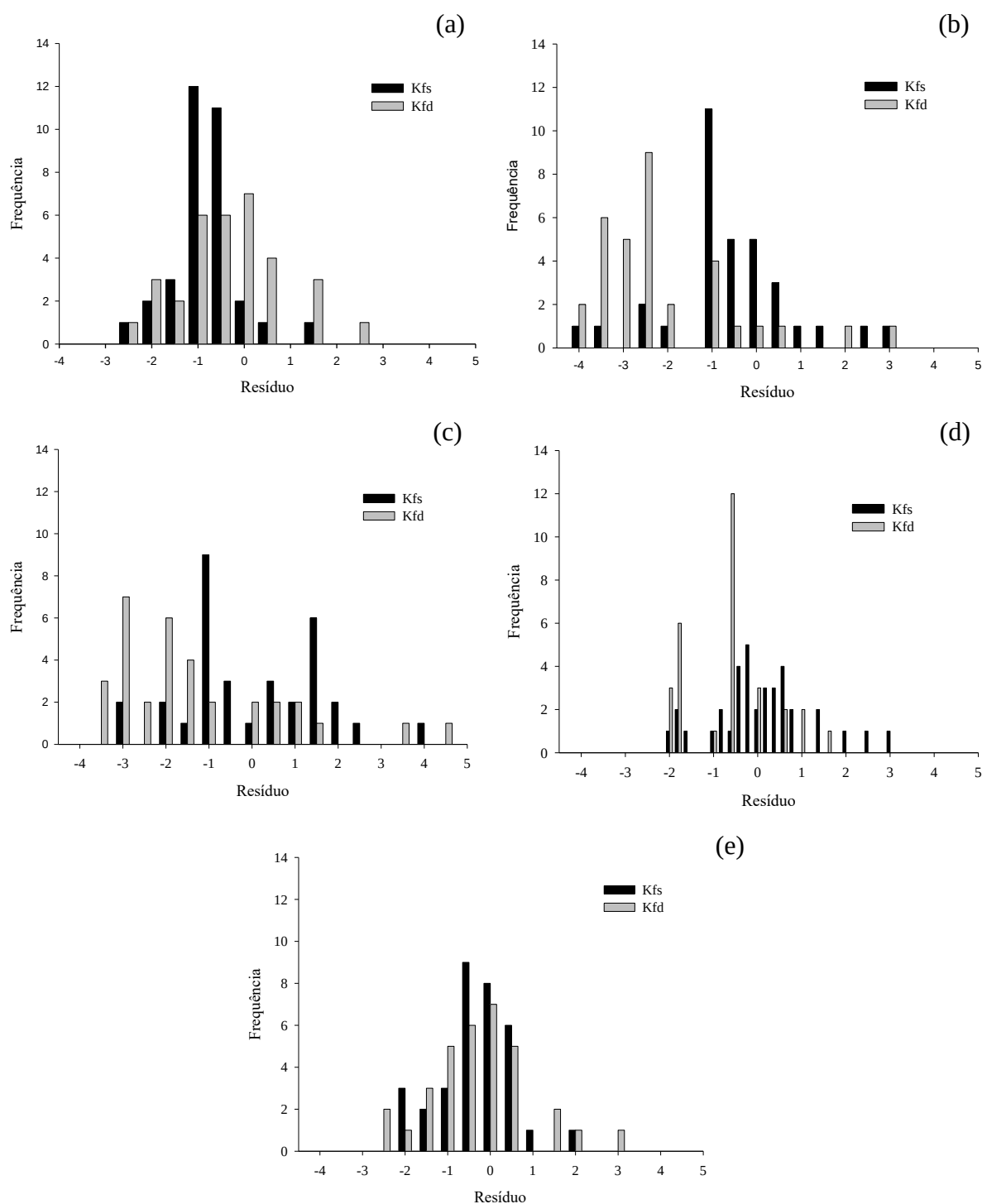


Figura 8. Distribuição dos resíduos obtidos após o treinamento dos modelos de rede neurais artificiais para estimar o coeficiente de sorção e dessorção (Kfs e Kfd) dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos. (a) MLP 12-5-2, (B) MLP 12-9-2, (c) MLP 12-5-2, (d) MLP 12-14-2, (e) MLP 12-9-2.

4.4 Análise de sensibilidade das RNAs – MLP com uma e duas saídas

A análise de sensibilidade foi usada para avaliar a contribuição relativa das variáveis de entrada para o desempenho das RNAs. Essa análise varia o valor de um parâmetro em um

determinado intervalo e observa o efeito associado no resultado desejado (BEHERA et al., 2012). As melhores redes para uma saída e duas saídas foram analisadas quanto a sensibilidade das variáveis. Os modelos escolhidos foram o Modelo 3 (MLP 12-9-1), Modelo 9 (12-11-1) e Modelo 11 (12-5-2).

As RNAs são modelos de caixa preta que permitem pouco conhecimento sobre as relações usadas para prever as variáveis do sistema (SOLEYMANI et al., 2011). No entanto, a análise de sensibilidade pode indicar a influência de diferentes variáveis de entrada nos resultados do modelo. Os resultados da análise mostram que para a rede de Modelo 3 (MLP 12-9-1), o COT foi a variável de entrada mais importante para estimar o K_{fs} dos herbicidas nos solos, seguido pelo coeficiente K_{ow} e pK_a (Figura 9). Para o Modelo 9 (MLP 12-11-1), o K_{ow}, seguido do pK_a e MM foram as variáveis de entrada mais importantes (Figura 9). No caso do Modelo 11 (MLP 12-5-2), a sequência da importância das variáveis foi K_{ow}>S_{H₂O}>COT (Figura 9).

Independente dos modelos, uma ou duas saídas, as características dos herbicidas demonstraram maior importância para estimar a sorção dos herbicidas no solo, principalmente para K_{ow}, pK_a e S_{H₂O}. A maior importância dessas variáveis em relação aos atributos do solo é devido a variação na capacidade de sorção e dessorção de cada herbicida ao solo. Por exemplo, os valores de K_{fs} e K_{fd} para o herbicida hexazinone variaram de 0,17 a 1,13 e de 0,19 a 2,53, respectivamente (Anexo II). Já para o herbicida diuron a variação para K_{fs} e K_{fd} foi de 3,93 a 13,31 e 4,69 a 14,59, respectivamente (Anexo II). Assim, é possível presumir que a rede primeiramente identifica qual é o herbicida através das variáveis K_{ow}, pK_a e S_{H₂O}, e depois estima mais precisamente qual o valor para K_{fs} e K_{fd} de acordo com as variações detectadas para os diferentes atributos do solo.

O Modelo 9 para a dessorção apresentou pesos próximos para os atributos do solo (Figura 9). No entanto, para os modelos de estimar a sorção, o COT teve uma maior importância em relação aos demais atributos do solo. Geralmente, solos com maior teor de COT possuem maior capacidade de sorção de herbicidas (CARA et al., 2017). Diversos trabalhos já demonstraram o papel da matéria orgânica na adsorção de pesticidas orgânicos (GIORI et al., 2014; BONFLEUR et al., 2015; GÁMIZ et al., 2018). Muitos programas de descontaminação de solos e água com resíduos de herbicidas são baseados no uso de componentes orgânicos, tais como carvão ativado, entre outros materiais orgânicos de origem vegetal e animal (ROJAS et al., 2015; YAVARI et al., 2019). Materiais orgânicos possuem grande importância na adsorção de poluentes orgânicos devido ao grande número de interações que eles podem estabelecer entre si e, portanto, é de se esperar que o COT apresentasse maior importância para estimar o K_{fs} dos

herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl. Além disso, a adsorção dos herbicidas pelo componente COT está diretamente ligada a características como S_{H_2O} e K_{ow} , que para os herbicidas usados neste trabalho, tiveram grande variação (CHIRUKURI; ATMAKURU, 2015).

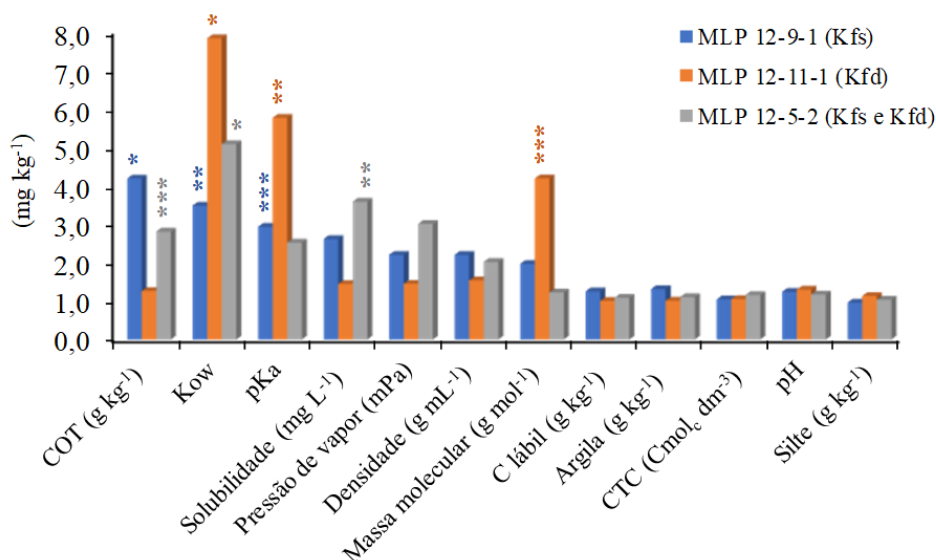


Figura 9. Resultado da análise de sensibilidade das redes com melhor performance para estimativa da sorção e dessorção dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos. *, **, *** = primeira, segunda, e terceira maior importância entre os inputs considerados para compor os modelos de redes neurais artificiais.

4.5 Capacidade de estimação dos coeficientes de Kfs e Kfd e risco de lixiviação potencial dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl

Os resultados mostraram que as características físicas e químicas dos herbicidas e dos solos são dados de entrada adequados para simular a sorção e dessorção dos herbicidas nos solos através de RNAs – MLP. Gráficos de dispersão entre os valores observados e estimados dos coeficientes Kfs e Kfd foram plotados para os modelos de melhor desempenho (Figura 10).

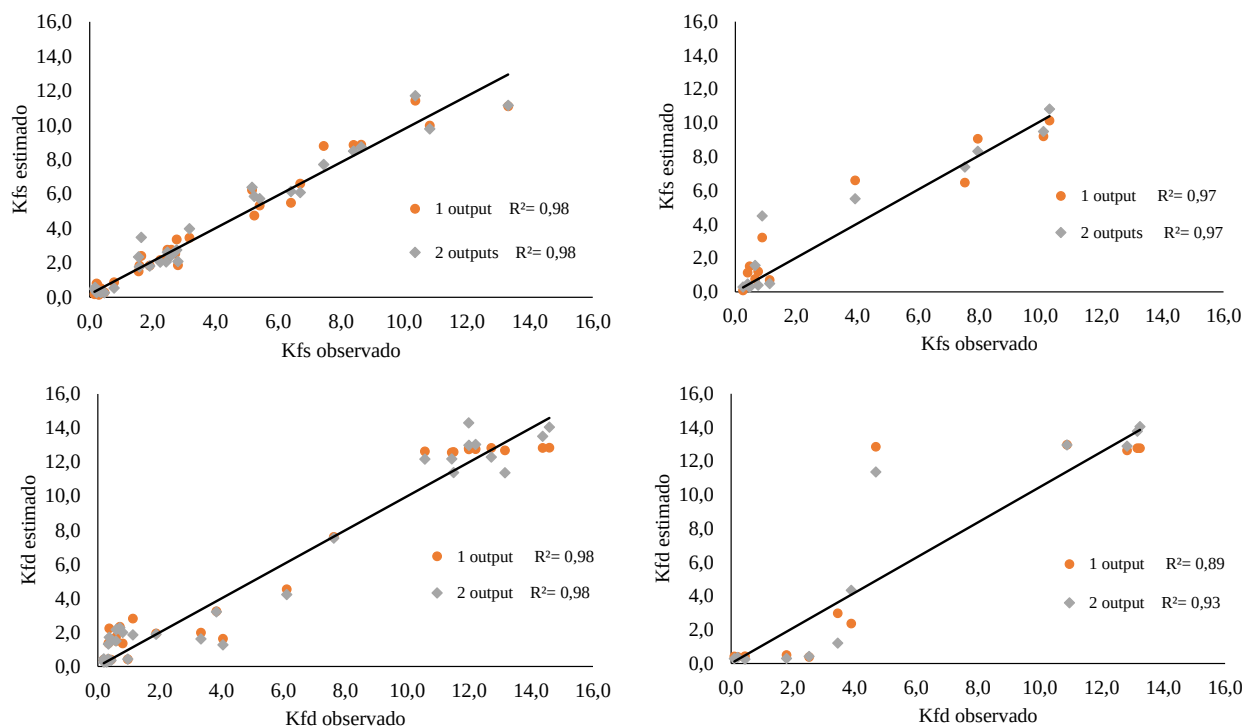


Figura 10. Gráficos de dispersão dos coeficientes de sorção (Kfs) e dessorção (Kfd) observados versus as estimativas para os herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl em diferentes solos dos modelos de melhor performance para 1 (Kfs ou Kfd) e 2 (Kfs e Kfd) outputs: (esquerda) treinamento e (direita) teste.

Os valores simulados dos coeficientes de sorção e dessorção dos herbicidas nos solos no estágio de treinamento estão próximos dos valores observados ($R^2 = 0,98$) para uma e duas camadas de saída, respectivamente (Figura 10). Portanto, de acordo com os valores de erro da Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5, as redes verificadas podem ser usadas para estimar os valores de Kfs e Kfd dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl. Os valores simulados da sorção e dessorção dos herbicidas nos solos no estágio de teste também estão próximos dos valores observados ($R^2 = 0,97$) para sorção com uma e duas camadas de saída (outputs), e para dessorção ($R^2 = 0,89$ e $0,93$) com uma e duas outputs, respectivamente (Figura 10). No entanto, alguns pontos de dados mostram maiores desvios entre o Kfs e Kfd observados e os previstos (Figura 10). Esses “outliers” reduzem os índices de desempenho como R^2 e RMSE durante o teste das redes. O solo que apresentou maior desvio em relação aos valores observados e estimados foi o PVef. Esse solo apresenta como característica marcante o menor valor para o C lábil (0,1), e alto valor para COT (18,34) comparados ao demais solos (Tabela 2). Como não existem outros solos com característica similar para C lábil e COT na fase de treinamento das RNAs, é provável que o modelo não tenha adotado um padrão de aprendizagem para essa situação, interferindo na predição dos valores de Kfs e Kfd para o solo PVef na fase de teste. Behera et al. (2012) avaliando uma RNA baseada em perceptron de multicamadas (MLP) para

interpretar a sorção de fármacos em sistemas de filtragem de várzea modificada, identificaram que baixas taxas de fluxo e concentrações de algumas amostras que não foram usadas durante o treinamento teriam causado um impacto no padrão de aprendizagem da rede. Mesmo com a presença de “outliers”, os modelos obtidos de RNAs – MLP demonstraram um bom desempenho para estimar os coeficientes de K_f e K_d .

Para estimativa do potencial de contaminação de águas superficiais pelos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl utilizou-se o índice de GUS (Índice de Vulnerabilidade de Águas Subterrâneas). Esse índice é calculado considerando os coeficientes de sorção normalizados pelo teor de carbono orgânico (K_{oc}) e o $t_{1/2}$. Os valores de K_{oc} utilizados foram os observados e os estimados pelos melhores modelos durante a fase de teste, totalizando 12 observações aleatórias para cada modelo. De acordo com o índice de GUS, os princípios ativos dos herbicidas são classificados pela tendência a sofrer lixiviação, conforme os seguintes intervalos: $GUS < 1,8$ (pouco lixiviável); $1,8 < GUS < 2,8$ (moderadamente lixiviável) e $GUS > 2,8$ (altamente lixiviável). Os valores de índice de GUS são mostrados na Figura 11.

O diuron demonstrou moderado a alto potencial de lixiviação nos solos de Taquaratinga (SP), Maringá (PR), Sarandi (PR), Mossoró (RN) e Carpina (PE). Para o solo de Maringá, o Modelo 3 e Modelo 11 estimaram um menor potencial de lixiviação do diuron comparado aos valores observados (Figura 11). O maior potencial de lixiviação para o sulfometuron-methyl foi observado nos solos de Carpina (PE), Maringá (PR) e Paranavaí (PR). Esse herbicida apresentou potencial de lixiviação variando de moderada a alta. Os modelos estimaram um moderado potencial de lixiviação para os solos de Maringá e Paranavaí, enquanto que o observado mostrou alto potencial de lixiviação (Figura 11). O hexazinone mostrou alto potencial de lixiviação para os solos de Maceió (AL), Santa Vitória (MG), Maringá (PR) e Paranavaí (PR).

Os índices de GUS calculados a partir dos valores estimados foram próximos aos observados (Figura 11). Apenas 3 casos tiveram uma maior diferença entre o observado e estimado. Esses casos foram exatamente oriundos dos “outliers” gerados pela presença do solo PVef. Esse problema pode ser facilmente contornado ao adicionar um maior número de solos na fase de treinamento com características contrastantes, permitindo uma melhor aprendizagem dos modelos. Alguns trabalhos que buscaram estimar índices para monitorar o carbono orgânico do solo (AITKENHEAD; COULL, 2016), risco de erosão (GHOLAMI et al., 2018), população de microrganismos (EBRAHIMI et al., 2017), e temperatura e umidade do solo (TABARI et

al., 2011; HOSSEIN ALAVI et al., 2010) retratam a importância de um bom número de amostras com grande variabilidade para capacidade dos modelos em generalizar outros casos.

Mapa de risco para utilização de herbicidas

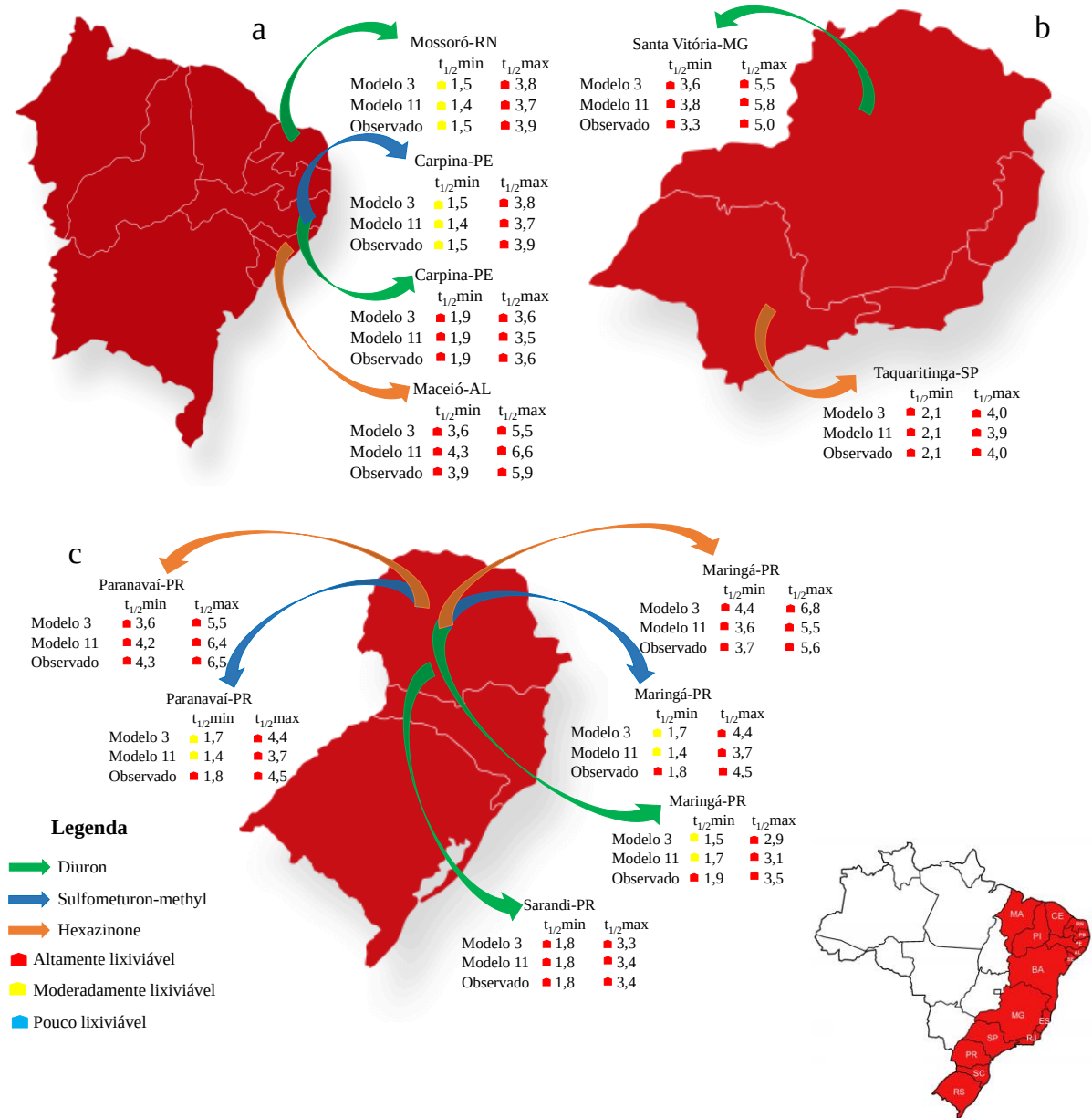


Figura 11. Mapa de risco para utilização dos herbicidas diuron, hexazinone, e sulfometuron-methyl nos solos estudados das regiões Nordeste (a), Sudeste (b) e Sul (c) do Brasil segundo o índice de GUS, considerando os coeficientes de sorção (Kfs) observados e estimados obtidos pelo teste dos modelos de RNAs de melhor performance, e a mínima e máxima meia-vida ($t_{1/2}$) reportada na literatura. Modelo 3= índice de GUS para valores estimados de Kfs pelo Modelo 3. Modelo 11= índice de GUS para valores estimados de Kfs pelo Modelo 11. Observado= índice de GUS para os valores observados de Kfs.

Entre os 12 casos avaliados no teste, 7 demonstraram alto risco para lixiviação dos herbicidas diuron e hexazinone considerando o menor $t_{1/2}$, independente da região onde o solo foi coletado (Figura 11). Esse fato é extremamente preocupante quando consideramos que esses pesticidas são amplamente usados nessas áreas em cultivos de cana-de-açúcar. Outro fato perturbador é o alto risco potencial de lixiviação de todos os casos avaliados quando o maior $t_{1/2}$ é considerado (Figura 11). Além disso, dentre os três herbicidas estudados, nenhum deles apresentou baixo risco de lixiviação para qualquer $t_{1/2}$. Apesar de muito eficientes no manejo pré-emergente de plantas daninhas (GUIMARÃES et al., 2018), esses herbicidas podem representar um risco para o meio ambiente através do seu potencial em contaminar águas subterrâneas (DUSEK et al., 2015; SANTOS et al. 2015; DOS REIS et al., 2017).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho redes neurais artificiais (RNAs) foram testadas quanto sua capacidade de estimar os coeficientes de sorção e dessorção (Kfs e Kfd) dos herbicidas hexazinone, diuron e sulfometuron-methyl em diferentes solos, considerando como entrada os atributos físicos e químicos dos herbicidas e dos solos. Os resultados são extremamente encorajadores, pois as redes testadas, sejam com uma (Kfs ou Kfd) ou duas saídas (Kfs e Kfd), foram altamente capazes de estimar os coeficientes. O bom desempenho das RNAs foi resultado da boa seleção de variáveis de entradas. O número de neurônios na camada oculta afeta o desempenho das redes, portanto, diferentes estruturas de rede devem ser testadas para obter bons modelos para predição da sorção e dessorção de herbicidas no solo. O COT e as propriedades dos herbicidas (Kow, pKa, SH_2O e MM), foram cruciais para a modelagem das redes, sendo atribuído a elas a maior importância nos modelos de melhor performance. Os atributos do solo, com exceção do COT, apresentaram um nível de importância similar nos modelos para sorção e dessorção. Tal fato indica que a exclusão de alguma dessas variáveis pode afetar o desempenho das redes, e que todas tiveram uma participação de igual peso para predição da sorção e dessorção dos herbicidas. As propriedades físico-químicas dos herbicidas são mais importantes para modelagem de RNAs perceptron de multicamadas do que os atributos do solo. Modelos de RNAs são eficientes para predição da sorção e dessorção dos herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl. No entanto, a técnica de RNAs – MLP para estimar a sorção e dessorção de herbicidas no solo deve ser difundida em outros trabalhos, envolvendo outros herbicidas e um maior número de solos. Apesar dos excelentes resultados encontrados na modelagem, o comportamento desses herbicidas no solo é preocupante. Os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl surgem como herbicidas com alto risco potencial de contaminação em solos brasileiros. Plantações de cana-de-açúcar, onde esses herbicidas são constantemente usados, podem representar um alto risco na contaminação de águas subterrâneas. Sugerimos que maiores estudos relacionando os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl devem ser conduzidos para restringir o seu uso, ou que alternativas sejam encontradas para redução do impacto ambiental causado pela aplicação desses herbicidas.

REFERÊNCIAS

- AITKENHEAD, M. J.; COULL, M. C. Mapping soil carbon stocks across Scotland using a neural network model. **Geoderma**, v. 262, p. 187-198, 2016.
- ALBUQUERQUE, A. F. et al. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 18, n. 7, p. 779-787, 2016.
- ALONSO, D. G. et al. Sorption–desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 24, p. 13096-13101, 2011.
- ASEFPOUR VAKILIAN, K.; MASSAH, J. An artificial neural network approach to identify fungal diseases of cucumber (*Cucumis sativus* L.) plants using digital image processing. **Archives of Phytopathology and Plant Protection**, v. 46, n. 13, p. 1580-1588, 2013.
- ASL, S. H. et al. Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Cr (VI) adsorption from aqueous solution by zeolite prepared from raw fly ash (ZFA). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 1044-1055, 2013.
- ASSIS, J. S. J. et al. Absorption and translocation of sulfometuron-methyl in sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) at different growth stages. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, p. 1-5, 2018.
- 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.
- BANERJEE, H. et al. Herbicide ready-mixes effects on weed control efficacy, non-target and residual toxicities, productivity and profitability in sugarcane–green gram cropping system. **International journal of pest management**, v. 64, n. 3, p. 221-229, 2018.
- 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.
- BHATTACHARYYA, S.; BHATTACHARJEE, S.; MONDAL, N. K. A quantum backpropagation multilayer perceptron (QBMLP) for predicting iron adsorption capacity of calcareous soil from aqueous solution. **Applied Soft Computing**, v. 27, p. 299-312, 2015.
- BONELLI, M. G.; FERRINI, M.; MANNI, A. Artificial neural networks to evaluate organic and inorganic contamination in agricultural soils. **Chemosphere**, v. 186, p. 124-131, 2017.
- BONFLEUR, E. J. et al. Organomineral interactions and herbicide sorption in Brazilian tropical and subtropical oxisols under no-tillage. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 64, n. 20, p. 3925-3934, 2015.
- CALDERON, M. J. et al. Herbicide monitoring in soil, runoff waters and sediments in an olive orchard. **Science of The Total Environment**, v. 569, p. 416-422, 2016.
- CALEGARI, R. P. et al. Removal of Diuron and Hexazinone from Public Water Supply Using a Filter System. **Planta Daninha**, v. 36, 2018.

- CAMCI, E. et al. An aerial robot for rice farm quality inspection with type-2 fuzzy neural networks tuned by particle swarm optimization-sliding mode control hybrid algorithm. **Swarm and evolutionary computation**, v. 41, p. 1-8, 2018.
- CAPUTO, M.M. et al. Resposta de genótipos de cana-de-açúcar à aplicação de indutores de maturação. **Bragantia**, Campinas, v.67, n.1, p. 15-23, 2008.
- CARA, I. G. et al. Sorption potential of alkaline treated straw and a soil for sulfonylurea herbicide removal from aqueous solutions: An environmental management strategy. **Chemosphere**, v. 186, p. 360-366, 2017.
- CARVALHO, L. B. **HERBICIDA**. 1ª ed. Editado pelo autor: Lages-SC, 2013.
- CASAGRANDE, A. A; VASCONCELOS, A. C. M. Fisiologia da parte aérea. In: DINARDO-MIRANDA, L. L.; VASCONCELOS, A.C M. de; ANDRADE LANDELL, M. G. DE. **Cana-de-açúcar**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2008. p. 57-78.
- CEDERLUND, H.; BÖRJESSON, E.; STENSTRÖM, J. Effects of a wood-based biochar on the leaching of pesticides chlorpyrifos, diuron, glyphosate and MCPA. **Journal of environmental management**, v. 191, p. 28-34, 2017.
- 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, p. 1-13, 2003.
- CHEAVEGATTI-GIANOTTO, A. et al. Sugarcane (*Saccharum X officinarum*): a reference study for the regulation of genetically modified cultivars in Brazil. **Tropical plant biology**, v. 4, n. 1, p. 62-89, 2011.
- CHIRUKURI, R.; ATMAKURU, R. Sorption characteristics and persistence of herbicide bispyribac sodium in different global soils. **Chemosphere**, v. 138, p. 932-939, 2015.
- CHRISTOFFOLETI, P. J.; NICOLAI, M. **Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas**, 4. ed. Piracicaba: ESALQ, 2016. 262 p.
- CONDE-CID, M. et al. Retention of quaternary ammonium herbicides by acid vineyard soils with different organic matter and Cu contents. **Geoderma**, v. 293, p. 26-33, 2017.
- DECHENE, A. et al. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. **Chemosphere**, v. 109, p. 180-186, 2014.
- DISATNIK, D.; SIVAN, L. The multicollinearity illusion in moderated regression analysis. **Marketing Letters**, v. 27, n. 2, p. 403-408, 2016.
- DOS REIS, F. C. et al. Leaching of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl applied alone and in mixture in soils with contrasting textures. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 65, n. 13, p. 2645-2650, 2017.
- DOS SANTOS, H.G. et al., (2013). **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3 ed. Brasília, DF: Embrapa, 2013, 353 p.

DOS SANTOS, L. O. G. et al. Effect of liming on hexazinone sorption and desorption behavior in various soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**, p. 1-13, 2018.

DUSEK, J. et al. Transport of bromide and pesticides through an undisturbed soil column: a modeling study with global optimization analysis. **Journal of contaminant hydrology**, v. 175, p. 1-16, 2015.

EBRAHIMI, M. et al. Comparison of artificial neural network and multivariate regression models for prediction of Azotobacteria population in soil under different land uses. **Computers and electronics in agriculture**, v. 140, p. 409-421, 2017.

ELEMEN, S.; KUMBASAR, E. P. A; YAPAR, S. Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, v. 95, n. 1, p. 102-111, 2012.

EL-NAHHAL, Y.; HAMDONA, N. Adsorption, leaching and phytotoxicity of some herbicides a single and mixtures to some crops. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 22, p. 17-25, 2017.

ESFANDIAN, H. et al. Development of a novel method for the removal of diazinon pesticide from aqueous solution and modeling by artificial neural networks (ANN). **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 35, p. 295-308, 2016.

ESFE, M. H. et al. Applications of feedforward multilayer perceptron artificial neural networks and empirical correlation for prediction of thermal conductivity of Mg (OH) 2-EG using experimental data. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 67, p. 46-50, 2015.

FAO—Food and Agriculture Organization of the United Nations—FAOSTAT. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>> Acesso em: 05 de Jan. 2019.

FARIA, A. T. et al. Tebuthiuron leaching in three Brazilian soils as affected by soil pH. **Environmental earth sciences**, v. 77, n. 5, p. 214, 2018.

FENOLL, J. et al. Assessment of agro-industrial and composted organic wastes for reducing the potential leaching of triazine herbicide residues through the soil. **Science of the Total Environment**, v. 493, p. 124-132, 2014.

FENOLL, J. et al. Trace analysis of sulfonylurea herbicides in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 101, p. 273-282, 2012.

FERREIRA, T. M. et al. Estudo de equilíbrio químico entre o ácido húmico e os íons metálicos bivalentes Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} . 2018.

FLORES-CÉSPEDES, F. et al. Lignin and ethylcellulose in controlled release formulations to reduce leaching of chloridazon and metribuzin in light-textured soils. **Journal of hazardous materials**, v. 343, p. 227-234, 2018.

FRANCISCO, J. G. et al. Aminocyclopyrachlor sorption-desorption and leaching from three Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 52, n. 7, p. 470-475, 2017.

GÁMIZ, B.; HERMOSÍN, M. C.; CELIS, R. Appraising factors governing sorption and dissipation of the monoterpene carvone in agricultural soils. **Geoderma**, v. 321, p. 61-68, 2018.

GÉRARD, F. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils—A myth revisited. **Geoderma**, v. 262, p. 213-226, 2016.

GHAEDI, M. et al. Isotherm and kinetics study of malachite green adsorption onto copper nanowires loaded on activated carbon: artificial neural network modeling and genetic algorithm optimization. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 142, p. 135-149, 2015.

GHAEDI, M. et al. Principal component analysis-adaptive neuro-fuzzy inference system modeling and genetic algorithm optimization of adsorption of methylene blue by activated carbon derived from Pistacia khinjuk. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 96, p. 110-117, 2013.

GHOLAMI, V. et al. Spatial soil erosion estimation using an artificial neural network (ANN) and field plot data. **Catena**, v. 163, p. 210-218, 2018.

GIORI, F. G. et al. Sugarcane straw management and soil attributes on alachlor and diuron sorption in highly weathered tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 49, n. 5, p. 352-360, 2014.

GOLDEMBERG, J. Ethanol for a sustainable energy future. **Science**, v.315, p.808-810, 2007.

GOMIDE, A. L. O; VELOSO, L. A; LAVANHOLI, M. G. P. Uso dos maturadores químicos na cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum* spp). **Nucleus**, v. 5, n. 2, 2008.

GONDAR, D. et al. Adsorption of paraquat on soil organic matter: Effect of exchangeable cations and dissolved organic carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 235, p. 218-223, 2012.

GRAÇA, J.P. Avaliação de parâmetros fisiológicos em cultivares de cana-de-açúcar submetidas ao déficit hídrico. 2009. 52p. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação) - UNESP, Jaboticabal-SP, 2009.

GREY, T. L.; MCCULLOUGH, P. E. Sulfonylurea herbicides' fate in soil: dissipation, mobility, and other processes. **Weed Technology**, v. 26, n. 3, p. 579-581, 2012.

GUIMARÃES, A. C. D. et al. Role of soil physicochemical properties in quantifying the fate of diuron, hexazinone, and metribuzin. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-15, 2018.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leach ability. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HALL, K. E. et al. Pesticide sorption and leaching potential on three Hawaiian soils. **Journal of environmental management**, v. 159, p. 227-234, 2015.

HARKER, K. N.; O'DONOVAN, J. T. Recent weed control, weed management, and integrated weed management. **Weed Technology**, v. 27, n. 1, p. 1-11, 2013.

HASSAN-ESFAHANI, L. et al. Spatial Root Zone Soil Water Content Estimation in Agricultural Lands Using Bayesian-Based Artificial Neural Networks and High-Resolution Visual, NIR, and Thermal Imagery. **Irrigation and Drainage**, v. 66, n. 2, p. 273-288, 2017.

HILLER, E. et al. Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia. **Chemosphere**, v. 87, n. 5, p. 437-444, 2012.

HOFFMANN, R. B. et al. Efeito do manejo do solo no carbono da biomassa microbiana. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 1, n. 1, p. 168-178, 2018.

HOSSEIN ALAVI, A. et al. Modeling of maximum dry density and optimum moisture content of stabilized soil using artificial neural networks. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 173, n. 3, p. 368-379, 2010.

INOUE, M. H. et al. Leaching potential of herbicides used in cotton crop under soil column conditions. **Planta Daninha**, v. 28, n. 4, p. 825-833, 2010.

INOUE, M. H. et al. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 30, n. 5, p. 631-638, 2008.

JADOSKI, C. J. et al. Fisiologia do desenvolvimento do estágio vegetativo da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.). **Pesquisa Aplicada & Agrotecnologia**, p. 169-175, 2011.

JIANG, R.; WANG, M.; CHEN, W. Characterization of adsorption and desorption of lawn herbicide siduron in heavy metal contaminated soils. **Chemosphere**, v. 204, p. 483-491, 2018.

JIN, Y. et al. Diuron treatment reveals the different roles of two cyclic electron transfer pathways in photosystem II in *Arabidopsis thaliana*. **Pesticide biochemistry and physiology**, v. 137, p. 15-20, 2017.

KAMINSKI, W.; KUSMIEREK, K.; SWIATKOWSKI, A. Sorption equilibrium prediction of competitive adsorption of herbicides 2, 4-D and MCPA from aqueous solution on activated carbon using ANN. **Adsorption**, v. 20, n. 7, p. 899-904, 2014.

KARIMI, H.; GHAEDI, M. Application of artificial neural network and genetic algorithm to modeling and optimization of removal of methylene blue using activated carbon. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2471-2476, 2014.

KHALEDIAN, Y. et al. Assessment and monitoring of soil degradation during land use change using multivariate analysis. **Land Degradation & Development**, v. 28, n. 1, p. 128-141, 2017.

KHAWMEE, K. et al. Surface charge properties of kaolinite from Thai soils. **Geoderma**, v. 192, p. 120-131, 2013.

KUMAR, R. et al. Weed management in sugarcane ratoon crop. **Indian journal of weed science**, v. 46, n. 4, p. 346-349, 2014.

- KUMARI, K. G. I. D. et al. Soil properties control glyphosate sorption in soils amended with birch wood biochar. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 6, p. 174, 2016.
- LAL, R. Sequestering carbon in soils of agro-ecosystems. **Food policy**, v. 36, p. S33-S39, 2011.
- LEAL, M. R. L. V et al. Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: a literature review. **Biomass and Bioenergy**, v. 53, p. 11-19, 2013.
- LIU, Y. et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of hazardous materials**, v. 178, n. 1-3, p. 462-468, 2010.
- MACHADO, C. S. et al. Health risks of environmental exposure to metals and herbicides in the Pardo River, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 25, p. 20160-20172, 2017.
- MAEDA, E. E. et al. Predicting forest fire in the Brazilian Amazon using MODIS imagery and artificial neural networks. **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, v. 11, n. 4, p. 265-272, 2009.
- MARCO-BROWN, J. L. et al. Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: kinetic and equilibrium studies. **Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, v. 449, p. 121-128, 2014.
- MARIN, F. R. et al. Parameterization and evaluation of predictions of DSSAT/CANEGRO for sugarcane brazilian production systems. **Agronomy Journal**, v.103, p.100-110, 2011.
- MARÍN-BENITO, J. M. et al. Previous degradation study of two herbicides to simulate their fate in a sandy loam soil: Effect of the temperature and the organic amendments. **Science of The Total Environment**, v. 653, p. 1301-1310, 2019.
- MARÍN-SPIOTTA, E.; SHARMA, S. Carbon storage in successional and plantation forest soils: a tropical analysis. **Global Ecology and Biogeography**, v. 22, n. 1, p. 105-117, 2013.
- MASIOL, M.; GIANNÌ, B.; PRETE, M. Herbicides in river water across the northeastern Italy: occurrence and spatial patterns of glyphosate, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate ammonium. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 24, p. 24368-24378, 2018.
- MASTERS, B. et al. Reducing the risk of herbicide runoff in sugarcane farming through controlled traffic and early-banded application. **Agriculture, ecosystems & environment**, v. 180, p. 29-39, 2013.
- MEI, M. et al. Photocatalytic degradation of hexazinone and its determination in water via UPLC-MS/MS. **Journal of hazardous materials**, v. 221, p. 100-108, 2012.
- MENDES, K. F. et al. Leaching of a mixture of hexazinone, sulfometuron-methyl, and diuron applied to soils of contrasting textures. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 8, p. 268, 2016.
- MENDES, K. F. et al. Sorption and desorption of mesotrione alone and mixed with S-metolachlor+ terbuthylazine in Brazilian soils. **Geoderma**, v. 280, p. 22-28, 2016.

MONJO, R.; MARTIN-VIDE, J. Daily precipitation concentration around the world according to several indices. **International Journal of Climatology**, v. 36, n. 11, p. 3828-3838, 2016.

MONQUERO, P. A. et al. Leaching and persistence of sulfentrazone and imazapic. **Planta daninha**, v. 28, n. 1, p. 185-195, 2010.

MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 576-597, 2017.

MORTENSEN, D. A. et al. Navigating a critical juncture for sustainable weed management. **BioScience**, v. 62, n. 1, p. 75-84, 2012.

NEGROV, D. et al. An approximate backpropagation learning rule for memristor based neural networks using synaptic plasticity. **Neurocomputing**, v. 237, p. 193-199, 2017.

NETO, M. D. C. et al. Leaching of imidazolinones in soils under a clearfield system. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 7, p. 897-906, 2017.

NGIGI, A. et al. Isolation and identification of hexazinone-degrading bacterium from sugarcane-cultivated soil in Kenya. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 92, n. 3, p. 364-368, 2014.

NIA, R. H.; GHAEDI, M.; GHAEDI, A. M. Modeling of reactive orange 12 (RO 12) adsorption onto gold nanoparticle-activated carbon using artificial neural network optimization based on an imperialist competitive algorithm. **Journal of Molecular Liquids**, v. 195, p. 219-229, 2014.

OECD - Organisation for Economic Co-Operation and Development. OECD guidelines for the testing of chemicals-Adsorption-Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Test Guideline, vol. 106, OECD Publications, Paris, 2000.

OKADA, E.; COSTA, J. L.; BEDMAR, F. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. **Geoderma**, v. 263, p. 78-85, 2016.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; ALONSO, D. G.; KOSKINEN, W. C. Sorption-Desorption of Aminocyclopyrachlor in Selected Brazilian Soils. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 8, p. 4045-4050, 2011.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (org.). **Biologia e Manejo de Plantas Daninhas**. 1ª ed. Curitiba, PR: Omnipax, 2011. p. 263-304.

OUYANG, W. et al. Optimization of typical diffuse herbicide pollution control by soil amendment configurations under four levels of rainfall intensities. **Journal of environmental management**, v. 175, p. 1-8, 2016.

PASSOS, A. B. R. J. et al. Effects of Liming and Urochloa brizantha Management on Leaching Potential of Picloram. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 1, p. 12, 2019.

PASSOS, A. B. R. J. et al. Persistence of picloram in soil with different vegetation managements. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 24, p. 23986-23991, 2018.

PASSOS, A. B. R. J. et al. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 48, n. 8, p. 646-650, 2013.

PATEIRO-MOURE, M.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; SIMAL-GÁNDARA, J. Critical review on the environmental fate of quaternary ammonium herbicides in soils devoted to vineyards. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 10, p. 4984-4998, 2013.

PETTER, F. A. et al. Sorption and desorption of diuron in Oxisol under biochar application. **Bragantia**, Campinas-SP, v. 75, n. 4, p. 487-496, 2016.

POWLES, S.B.; YU, Q. Evolution in Action: Plants Resistant to Herbicides. **Annual Review of Plant Biology**. v.61, n.1, p.317-347, 2010.

PPDB, 2019. Pesticide properties database. University of Hertfordshire. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>> acesso em: 08 de Jan. 2019.

PRADO, B. et al. Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. **Geoderma**, v. 232, p. 628-639, 2014.

RAMASAMY, P.; CHANDEL, S. S.; YADAV, A. K. Wind speed prediction in the mountainous region of India using an artificial neural network model. **Renewable Energy**, v. 80, p. 338-347, 2015.

RIPOLI, T. C. C; RIPOLI, M. L. C; CASAGRANDE, D V; IDE, B. Y. Plantio de cana-de-açúcar, estado da arte. 2. ed. rev. e ampl. Piracicaba, 2007.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 5. ed. Londrina: Grafmarke, 2011.

ROJAS, R. et al. Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. **Journal of hydrology**, v. 520, p. 461-472, 2015.

RUBIO-BELLIDO, M.; MORILLO, E.; VILLAYERDE, J. Effect of addition of HPBCD on diuron adsorption-desorption, transport and mineralization in soils with different properties. **Geoderma**, v. 265, p. 196-203, 2016.

SAMMOUDA, R. et al. Agriculture satellite image segmentation using a modified artificial Hopfield neural network. **Computers in Human Behavior**, v. 30, p. 436-441, 2014.

SANTOS, E. A. et al. Herbicide detection in groundwater in Córrego Rico-SP watershed. **Planta Daninha**, v. 33, n. 1, p. 147-155, 2015.

SAVIC, I. M. et al. Modeling and optimization of Fe (III) adsorption from water using bentonite clay: comparison of central composite design and artificial neural network. **Chemical Engineering & Technology**, v. 35, n. 11, p. 2007-2014, 2012.

SHANER, D. L. Herbicide Handbook, 10th ed.; **Weed Science Society of America**: Champaign, 2014.

SHANG, C.; TIESSEN, H. Organic matter lability in a tropical oxisol: evidence from shifting cultivation, chemical oxidation, particle size, density, and magnetic fractionations. **Soil Science**, v. 162, n. 11, p. 795-807, 1997.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. Herbicidas: Comportamento no Solo. In: SILVA A. A.; SILVA J. F. (org.). **Tópicos em manejo integrado de plantas daninhas**. Editora UFV, 2006. p. 155–209.

SILVA, F. C. S. (Ed.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2^a. ed. ver. ampl-Brasília-DF. Embrapa Informação Tecnológica; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009. 626 p.

SINDIVEG - Sindicato Nacional Da Indústria De Produtos Para Defesa Vegetal. **O que você precisa saber sobre defensivos agrícolas**, 2019. Disponível em: <<http://sindiveg.org.br/sobre-defensivos/>>. Acesso em: 02 Abr. 2019.

SINGH, N.; SINGH, S. B. Sorption-desorption behavior of metsulfuron-methyl and sulfosulfuron in soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 47, n. 3, p. 168-174, 2012.

SOLEYMANI, A. R.; SAIEN, J.; BAYAT, H. Artificial neural networks developed for prediction of dye decolorization efficiency with UV/K₂S₂O₈ process. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 29-35, 2011.

SOUSA, S. I. V. et al. Multiple linear regression and artificial neural networks based on principal components to predict ozone concentrations. **Environmental Modelling & Software**, v. 22, n. 1, p. 97-103, 2007.

SUJARITHA, M. et al. Weed detecting robot in sugarcane fields using fuzzy real time classifier. **Computers and electronics in agriculture**, v. 134, p. 160-171, 2017.

TABARI, H.; SABZIPARVAR, A. A.; AHMADI, M. Comparison of artificial neural network and multivariate linear regression methods for estimation of daily soil temperature in an arid region. **Meteorology and Atmospheric Physics**, v. 110, n. 3-4, p. 135-142, 2011.

TANGTONG, C. **Environmental processes controlling the fate and transport of aristolochic acid in agricultural soil and copper in contaminated lake sediment**. Michigan State University. Environmental Engineering, 2014.

TAYEBI, H. A. et al. Modeling of reactive orange 16 dye removal from aqueous media by mesoporous silica/crosslinked polymer hybrid using RBF, MLP and GMDH neural network models. **Journal of Molecular Structure**, v. 1178, p. 514-523, 2019.

TONIÊTO, T. A. P et al. Fate of tebuthiuron and hexazinone in green-cane harvesting system. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 64, n. 20, p. 3960-3966, 2016.

TOPPA, E. V. B. et al. Physiology development in the vegetative stage of sugarcane. **Applied Research & Agrotechnology**, v. 3, n. 2, p. 169-186, 2010.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (UNICA). Setor Sucroenergético. 2016. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/faq/>> Acesso em: 10 de Jan. de 2019.

VILLAVARDE, J. et al. Bioremediation of diuron contaminated soils by a novel degrading microbial consortium. **Journal of Environmental Management**, v. 188, p. 379-386, 2017.

WANG, H. et al. Anaerobic biodegradation of hexazinone in four sediments. **Journal of hazardous materials**, v. 164, n. 2-3, p. 806-811, 2009.

WEBER, J. B. Properties and behavior of pesticides in soil. In: **Mechanisms of pesticide movement into ground water**. CRC Press, 2018. p. 15-42.

WU, D. et al. Influence of dissolved organic matter on sorption and desorption of MCPA in ferralsol. **Science of The Total Environment**, v. 616, p. 1449-1456, 2018.

XU, X. et al. Soil properties control decomposition of soil organic carbon: Results from data-assimilation analysis. **Geoderma**, v. 262, p. 235-242, 2016.

YAVARI, S. et al. Degradation of imazapic and imazapyr herbicides in the presence of optimized oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars in soil. **Journal of hazardous materials**, v. 366, p. 636-642, 2019.

APÊNDICES

APÊNDICE I

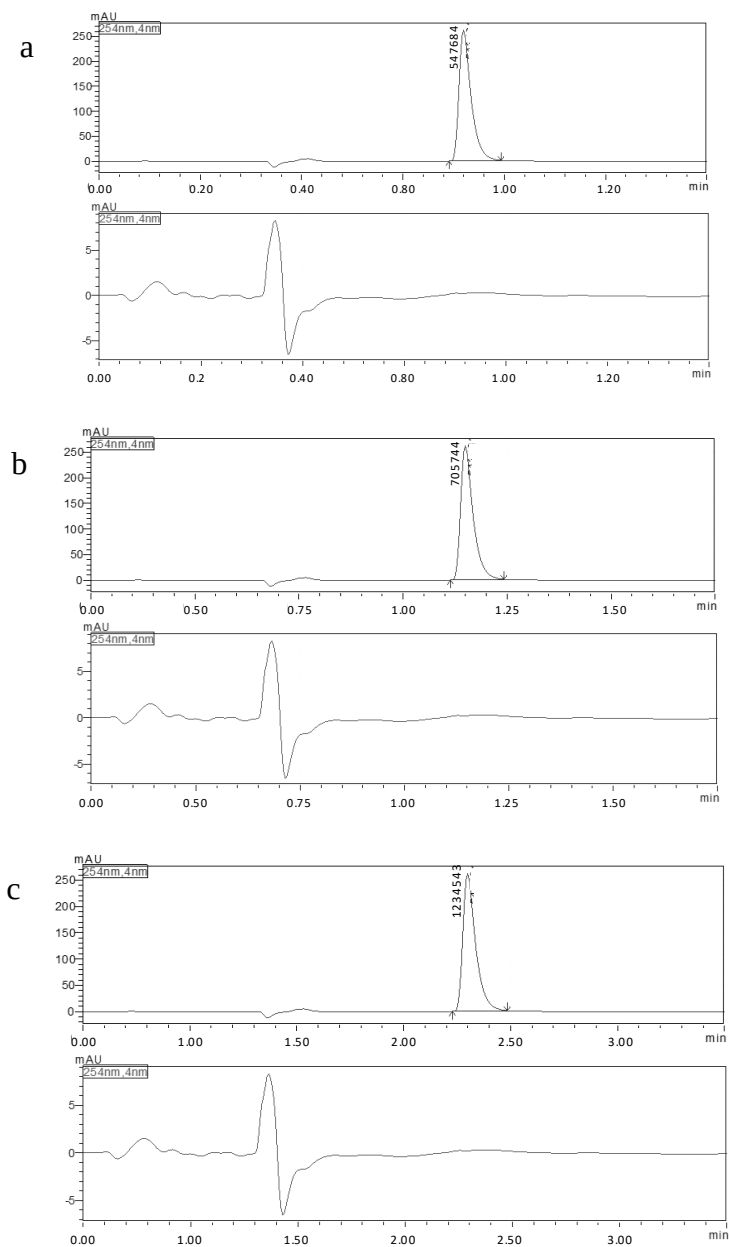


Figura AI. Cromatograma gerado a partir de amostras fortificadas com uma concentração conhecida de diuron (a), hexazinone (b), sulfometuron-methyl (c). Cromatogramas das amostras fortificadas com uma concentração conhecida do herbicida (superior), e cromatogramas sem a presença de herbicida (inferior), demonstrando a ausência do herbicida no solo. Tempo de retenção aproximado para o diuron 0,9 min., hexazinone 1,15 min., e sulfometuron-methyl 2,45 min.

APÊNDICE II

Tabela AII. Coeficientes de sorção (Kfs) e dessorção (Kfd) calculados a partir da isoterma de Freundlich para os herbicidas diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl nos 15 solos brasileiros, e propriedades físico-químicas dos herbicidas e solos usadas como entrada para construção das redes neurais artificiais (RNAs)

Herbicida	Solo	Kfs	Kfd	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água (20 °C mg L ⁻¹)	Partição octanol/água (Kow)	Densidade aparente (g mL ⁻¹)	pKa a 25 °C	Pressão de vapor a 20 °C (mPa)	C lábil g kg ⁻¹	COT (g kg ⁻¹)	Silte	Argila	pH	CTC
Diuron	S1	5,16	10,57	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	1,8	5,2	0,6	31,7	4,9	6,0
	S10	10,81	14,38	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	4,2	9,4	4,5	18,0	6,5	1,6
	S11	8,63	12,21	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	1,4	10,7	4,0	15,0	6,6	1,3
	S12	13,31	14,59	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	1,2	20,8	11,3	52,2	5,8	1,2
	S13	3,93	4,69	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	2,6	4,6	8,5	83,2	5,3	15,6
	S14	7,95	10,88	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	3,4	8,7	11,1	73,4	6,4	16,7
	S15	10,29	13,24	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	0,1	18,3	2,6	12,4	6,3	8,1
	S2	10,35	11,99	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	3,9	18,6	28,0	22,0	4,2	13,7
	S3	10,10	13,16	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	2,8	11,4	8,0	43,0	4,6	16,8
	S4	6,69	13,16	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	1,5	4,9	14,0	14,0	5,9	1,8
	S5	8,39	11,99	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	2,0	9,5	11,0	23,0	5,8	1,8
	S6	7,44	12,72	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	2,1	8,7	14,0	37,0	6,5	2,9
	S7	6,40	11,44	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	1,3	4,7	2,4	20,0	4,6	7,6
	S8	7,52	12,83	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	1,8	5,9	4,3	9,0	5,1	10,5
	S9	5,40	11,50	233,09	35,6	7,41E+02	1,5	0	1,15E-03	1,4	3,3	5,0	2,0	5,6	2,2
Hexazinone	S1	0,35	0,19	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	1,8	5,2	0,6	31,7	4,9	6,0
	S10	0,77	0,33	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	4,2	9,4	4,5	18,0	6,5	1,6
	S11	1,13	2,53	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	1,4	10,7	4,0	15,0	6,6	1,3
	S12	0,17	0,97	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	1,2	20,8	11,3	52,2	5,8	1,2
	S13	0,25	0,11	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	2,6	4,6	8,5	83,2	5,3	15,6
	S14	0,20	0,34	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	3,4	8,7	11,1	73,4	6,4	16,7

Continua na próxima página

Hexazinone	S15	0,40	0,21	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	0,1	18,3	2,6	12,4	6,3	8,1
	S2	0,75	1,80	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	3,9	18,6	28,0	22,0	4,2	13,7
	S3	0,47	0,45	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	2,8	11,4	8,0	43,0	4,6	16,8
	S4	0,29	0,29	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	1,5	4,9	14,0	14,0	5,9	1,8
	S5	0,23	0,43	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	2,0	9,5	11,0	23,0	5,8	1,8
	S6	0,15	0,19	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	2,1	8,7	14,0	37,0	6,5	2,9
	S7	0,47	0,20	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	1,3	4,7	2,4	20,0	4,6	7,6
	S8	0,22	0,28	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	1,8	5,9	4,3	9,0	5,1	10,5
	S9	0,39	0,22	252,31	33000	1,48E+01	1,25	2,2	3,00E-02	1,4	3,3	5,0	2,0	5,6	2,2
Sulfometuron-methyl	S1	2,24	3,33	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	1,8	5,2	0,6	31,7	4,9	6,0
	S10	2,76	0,59	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	4,2	9,4	4,5	18,0	6,5	1,6
	S11	2,72	0,80	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	1,4	10,7	4,0	15,0	6,6	1,3
	S12	1,63	3,83	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	1,2	20,8	11,3	52,2	5,8	1,2
	S13	0,65	3,46	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	2,6	4,6	8,5	83,2	5,3	15,6
	S14	1,55	1,13	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	3,4	8,7	11,1	73,4	6,4	16,7
	S15	0,88	3,90	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	0,1	18,3	2,6	12,4	6,3	8,1
	S2	5,23	7,62	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	3,9	18,6	28,0	22,0	4,2	13,7
	S3	3,17	6,11	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	2,8	11,4	8,0	43,0	4,6	16,8
	S4	1,58	4,04	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	1,5	4,9	14,0	14,0	5,9	1,8
	S5	2,59	1,88	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	2,0	9,5	11,0	23,0	5,8	1,8
	S6	2,80	0,59	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	2,1	8,7	14,0	37,0	6,5	2,9
	S7	2,43	0,37	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	1,3	4,7	2,4	20,0	4,6	7,6
	S8	2,47	0,71	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	1,8	5,9	4,3	9,0	5,1	10,5
	S9	1,91	0,34	364,38	244	3,09E-01	1,48	5,2	7,30E-11	1,4	3,3	5,0	2,0	5,6	2,2

1/n= Fator de linearidade da isoterma de Freundlich; pKa= Constante de dissociação; C lábil= Carbono lábil; COT= Carbono orgânico total; CTC= Capacidade de troca catiônica.

APÊNDICE III

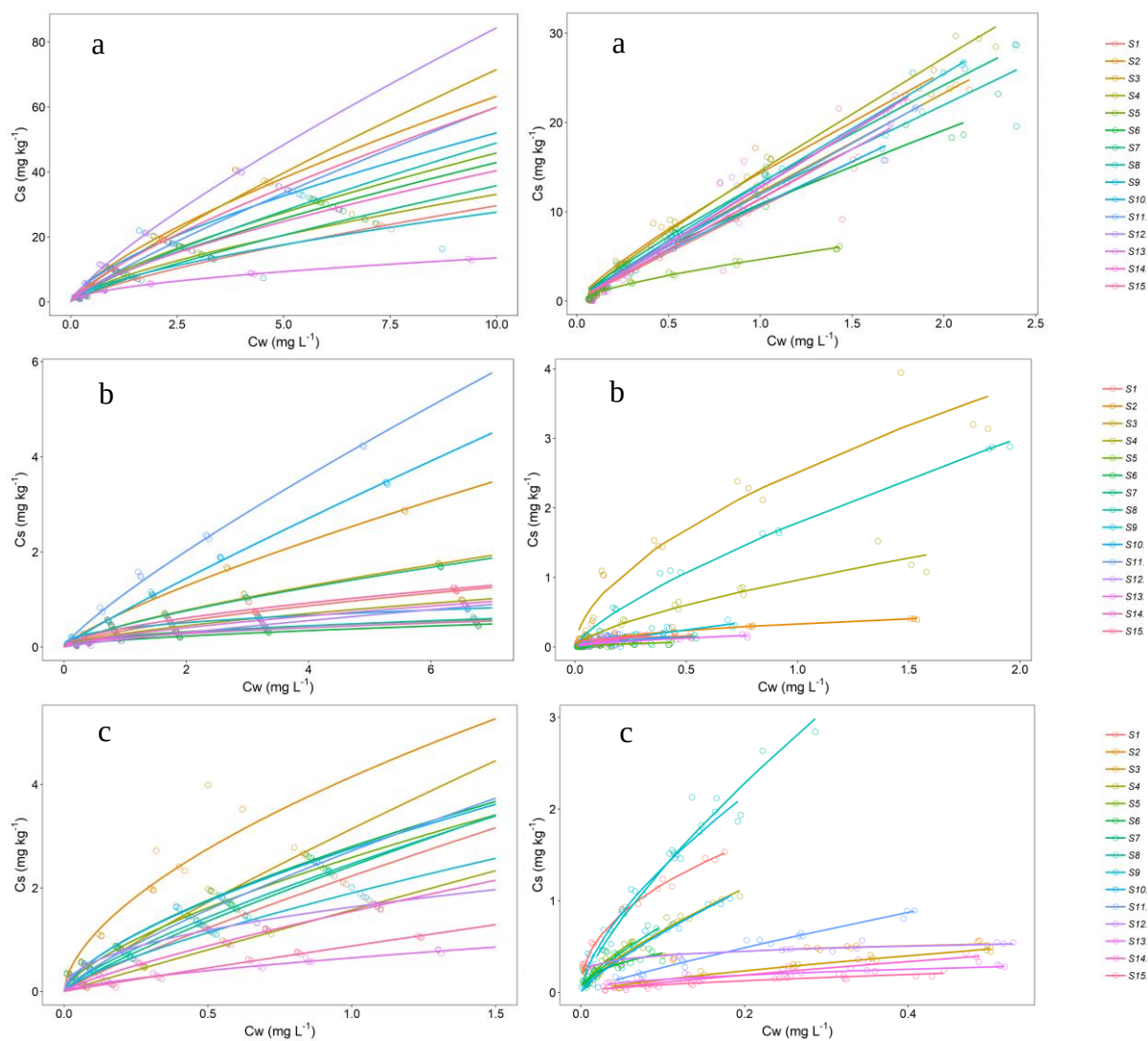


Figura AIII. Isotermas de Freundlich para estimar a sorção (esquerda) e dessorção (direita) dos herbicidas diuron (a), hexazinone (b) e sulfometuron-methyl (c) nos 15 solos coletados em diferentes estados brasileiros.