



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

LUMA LORENA LOUREIRO DA SILVA RODRIGUES

**USO DE REDES NEURAIS NA PREDIÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE
ADSORÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN EM SOLOS BRASILEIROS**

MOSSORÓ

2022

LUMA LORENA LOUREIRO DA SILVA RODRIGUES

**USO DE REDES NEURAIIS NA PREDIÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE
ADSORÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN EM SOLOS BRASILEIROS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Manejo de Solo e Água da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Manejo de Solo e Água.

Linha de Pesquisa: Manejo do solo e da água no ambiente agrícola

Coorientadores: Paulo Sergio Fernandes das Chagas, Prof. Dr.

Ana Beatriz Rocha de Jesus Passos, Profa. Dra.

MOSSORÓ

2022

© 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.

R107 Rodrigues, Luma Lorena Loureiro da Silva.
u Uso de redes neurais na predição da capacidade
 máxima de adsorção do herbicida metribuzin em
 solos brasileiros / Luma Lorena Loureiro da Silva
 Rodrigues. - 2022.
 62 f. : il.

 Orientador: Daniel Valadão Silva.
 Coorientador: Paulo Sergio Fernandes das
 Chagas.
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
 Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
 Manejo de Solo e Água, 2022.

 1. Inteligência artificial. 2. Feature
 selection. 3. Comportamento de herbicida no solo.
 I. Silva, Daniel Valadão, orient. II. Chagas,
 Paulo Sergio Fernandes das, co-orient. III.
 Título.

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

Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência

Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva

CRB: 15/120

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

LUMA LORENA LOUREIRO DA SILVA RODRIGUES

**USO DE REDES NEURAIIS NA PREDIÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE
ADSORÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN EM SOLOS BRASILEIROS**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Manejo de
Solo e Água da Universidade Federal Rural do
Semi-Árido como requisito para obtenção do
título de Mestre em Manejo de Solo e Água.

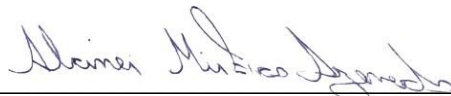
Linha de Pesquisa: Manejo do solo e da água no
ambiente agrícola

Defendida em: 25/ 02 / 2022.

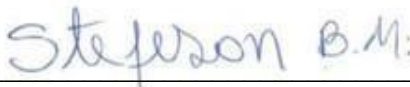
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Daniel Valadão Silva (UFERSA)
Presidente



Prof. Dr. Alcinei Místico Azevedo (UFMG)
Membro Examinador



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



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



Dra. Taliane Maria da Silva Teófilo (UFVJM)
Membro Examinador

Dedico esse trabalho a minha mãe, Liduina Loureiro, que sempre me incentivou e nunca mediu esforços para me ajudar, sempre com muito amor e dedicação. Obrigada por tanto!

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por ter guiado meu caminho e ter me concedido força, coragem e sabedoria durante toda jornada.

Agradeço aos meus familiares que torceram e me incentivaram em mais essa etapa da minha vida. Em especial, meus pais, Liduina e Santiago; minhas tias, Lúcia Loureiro e Ana Loureiro; tio Justo; aos meus irmãos Litaécio Loureiro e Lucas Loureiro; minhas cunhadas Aparecida e Joelma; e aos meus sobrinhos, Levi, Maria Eduarda e Luiz Emanuel. É por vocês que sempre busco melhorar.

Agradeço à Universidade Federal Rural do Semi-Árido e ao Programas de Pós-Graduação em Manejo de Solo e Água.

Agradeço ao meu orientador prof. Dr. Daniel Valadão Silva por todos ensinamentos e conhecimento repassado durante mestrado, obrigada por toda ajuda e confiança.

À minha coorientadora Dra. Ana Beatriz Rocha de Jesus Passos por sua dedicação em contribuir no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Dr. Matheus Freitas e o Prof. Dr. Stefeson Melo por toda contribuição principalmente nas análises estatísticas.

Ao Dr. Paulo Sérgio Fernandes das Chagas por toda dedicação e compromisso na realização das análises.

À Lucrécia Pacheco por todo empenho durante toda condução do experimento. Muito obrigada por tudo.

Agradeço aos meus colegas do Grupo de Plantas Daninhas (NOMATO) pela ajuda para a realização deste trabalho em especial, Alana Hellen, Anna Leticia, Bruno Chaves, Carolina Ramírez, Christiane Noronha, Cydianne Cavalcante, Daniele Amâncio, Daniel Viana, Francisco Assis Mayara Alana, Laís Tereza, Taliane Teófilo e Tatiane Severo. Gratidão por toda ajuda!

Aos meus amigos Francimar Maik e Hellanny Matos por toda amizade e apoio durante esses dois anos.

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

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

RESUMO

A interação entre os herbicidas e o solo afeta a eficiência do controle de plantas daninhas e o potencial de impacto ambiental. A magnitude desta interação é dependente das propriedades do solo e do próprio herbicida e, por isso, é considerada complexa. Para solucionar isso, a inteligência computacional pode ser utilizada para estimar os processos de retenção dos herbicidas no solo e, conseqüentemente, auxiliar na tomada de decisão sobre a dose de aplicação visando o menor impacto ambiental associado ao melhor manejo das plantas daninhas. Desta forma, neste trabalho foi avaliado o potencial do uso de redes neurais artificiais (RNAs) para estimar a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) do herbicida metribuzin em solos brasileiros. O Q_{max} do herbicida metribuzin foi o determinado em ensaios laboratoriais para 42 diferentes solos brasileiros. Para a predição do Q_{max} foi usada uma RNAs *perceptron* multicamadas (MPL). Foram feitas duas seleções de variáveis de entrada, sendo que, no primeiro teste, as variáveis selecionadas para entrada foram aquelas consideradas pela literatura como as mais relevantes para os processos de sorção. No segundo teste, as variáveis foram selecionadas utilizando a ferramenta de *feature selection*. Em ambos os testes foram utilizadas as características físico-químicas dos solos, havendo variações no número de entradas. A saída das RNAs utilizada foi a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}). Para avaliar os modelos, foram utilizados o erro médio de estimativa (MBE), o erro absoluto médio (MAE) a raiz quadrada do erro médio (RMSE) o coeficiente da correlação de Pearson (r) e o coeficiente de determinação (R^2). Todos os modelos de rede neural artificial (RNAs) do primeiro teste sofreram *overfitting*, com isso nenhuma MLP conseguiu uma predição de Q_{max} . No segundo teste a *feature selection* (FS) se mostrou uma ótima ferramenta para sanar o problema do primeiro teste, pois a capacidade de predição das redes foi melhorada, obtendo dois modelos com bom desempenho, especialmente a RNAs com 3 entradas. O problema de *overfitting* foi resolvido pela FS, porém é necessário fazer mais estudo para aprimorar os modelos obtidos e aumentar sua eficiência na predição do Q_{max} .

Palavras-chave: Inteligência computacional. Controle químico. Retenção.

ABSTRACT

The interaction between herbicides and soil affects weed control efficiency and the potential for environmental impact. The magnitude of this interaction depends on the properties of the soil and the herbicide itself and, therefore, is considered complex. To solve this, computational intelligence can be used to estimate the retention processes of herbicides in the soil and, consequently, assist in decision making on the application dose aiming at the lowest environmental impact associated with better weed management. Thus, this work evaluated the potential of using artificial neural networks (ANNs) to estimate the herbicide metribuzin's maximum adsorption capacity ($Q_{\max}$) in Brazilian soils. The $Q_{\max}$ of the herbicide metribuzin was determined in laboratory tests for 42 different Brazilian soils. For the prediction of $Q_{\max}$, multilayer perceptron RNAs (MLP) was used. Two selections of input variables were made, and in the first test, the variables selected for input were those considered by the literature as the most relevant for the sorption processes. The second test selected the variables using the feature selection tool. In both tests, the physicochemical characteristics of the soils were used, with variations in the number of entries. The RNAs' output was the maximum adsorption capacity ($Q_{\max}$). To evaluate the models, the mean error of estimate (MBE), the mean absolute error (MAE), the root mean square error (RMSE), the Pearson correlation coefficient (r) and the coefficient of determination (R^2) were used. All artificial neural network (ANN) models from the first test were overfitted so that no MLP could predict $Q_{\max}$. In the second test, the feature selection (FS) proved to be a great tool to solve the problem of the first test, as the prediction capacity of the networks was improved, obtaining two models with good performance, especially for ANNs with 3 inputs. FS solved the overfitting problem, but more studies are needed to improve the models obtained and increase their efficiency in predicting $Q_{\max}$.

Keywords: Computational intelligence. Chemical control. Retention.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Exemplo da arquitetura da rede neural artificial MLP adotada neste estudo....	33
Figura 2	– Gráficos de dispersão da capacidade máxima de adsorção (Q _{max}) observados versus o Q _{max} predito para o herbicida metribuzin.....	37
Figura 3	– Gráficos de dispersão dos capacidade máxima de adsorção (Q _{max}) dos valores observados e preditos pelas RNAs durante a fase de treino (esquerda) e teste (direita).....	41
Figura 4	– Gráficos da importância relativa das variáveis nas redes com melhor desempenho para a estimação da capacidade máxima de adsorção (Q _{max}).....	44
Figura 5	– Gráficos dos valores do Q _{max} observados e preditos das MLPs de duas entradas, e sem <i>feature selection</i> (SFS) e com <i>feature selection</i> (CFS).....	45
Figura 6	– Gráficos dos valores do Q _{max} observados e preditos das MPLs de 3 entradas, sem <i>feature selection</i> (SFS) e com <i>feature selection</i> (CFS).....	46
Figura 7	Gráficos dos valores do Q _{max} observados e preditos das MLPs de 4 entradas, e sem <i>feature selection</i> (SFS) e com <i>feature selection</i> (CFS).....	47
Figura 8	Gráficos dos valores do Q _{max} observados e preditos das MLPs de 5 entradas, e sem <i>feature selection</i> (SFS) e com <i>feature selection</i> (CFS).....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Locais de coletas das amostras de solo.....	28
Tabela 2	– Características químicas das amostras de solo utilizadas no experimento.....	29
Tabela 3	– Análise granulométrica das amostras de solo.....	30
Tabela 4	– Desempenho das redes neurais artificiais (RNAs) durante as etapas de treinamento e teste para estimar a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) do herbicida metribuzin.....	37
Tabela 5	– Importância dos preditores para a capacidade máxima de sorção dos solos (Q_{max}) para o metribuzin de acordo com a análise <i>feature selection</i>	39
Tabela 6	– Desempenho das redes neurais artificiais (RNAs) durante as etapas de treinamento e teste para estimar a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) do herbicida metribuzin.....	42
Tabela 7	– Comparação entre as doses recomendadas pela bula comercial (Sencor [®] 480) e pelo modelo proposto baseado na dose predita pela rede neural artificial MPL 3-15-1.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATP Trifosfato de adenosina

NADPH₂ Di-hidrogenofosfato de adenina dinucleótido nicotinamida

log Logaritmo

pH Potencial hidrogeniônico

CTC Capacidade de troca de cátions

UHPLC Cromatografia líquida de ultra alta eficiência

DAD Detector arranjo de diodo

C₁₈ Coluna de fase reversa

MPL *perceptron* multicamadas

MAE Erro absoluto médio

MBE Erro médio da estimativa

RMSE Raiz quadrada do erro médio

RNAs Rede Neural Artificial

PV Pressão de vapor

t_{1/2} Meia-vida do herbicida no solo (dias)

TFSA Terra fina seca ao ar

LISTA DE SÍMBOLOS

@ Arroba

© Copyright

® Marca registrada

% Porcentagem

\$ Cifrão

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. 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

Kow Constante de partição octanol-água

m Saturação por alumínio

Mg^{+2} Cátion de magnésio

mg L^{-1} Miligrama por litro

mL Mililitro

mm Milímetro

mM Milimolar

Mpa MegaPascal

Na⁺ Cátion de sódio

P Fósforo

pKa Constante de dissociação ácido/base

(SolH₂O) Solubilidade em água

Mm Micrômetro

QA Plastoquinona A

QB Plastoquinona B

R² Coeficiente de determinação

® Marca registrada

V Saturação por base

% Porcentagem

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	16
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	19
1. INTRODUÇÃO	23
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	25
2.1 Local do estudo e obtenção das amostras de solo	25
2.2 Reagentes	30
2.3 Determinação do tempo de equilíbrio	30
2.4 Determinação da capacidade máxima de adsorção (Q _{max}).....	31
2.5 Construção das Redes Neurais Artificiais (RNAs)	31
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
3.1 Uso de Redes Neurais Artificiais (RNAs) para predição de Q _{max}	34
3.2 Uso de Redes Neurais Artificiais (RNAs) para predição de Q _{max} utilizando <i>feature selection</i> (FS)	38
3.3 Comparação dos resultados das redes obtidas com e sem <i>feature selection</i>	44
4. CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS	52
CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
APÊNDICES.....	58

INTRODUÇÃO GERAL

As plantas daninhas são consideradas, dentre todos os fatores bióticos que afetam a agricultura, a principal causa da redução do rendimento e a qualidade dos produtos agrícolas (ABOUZIENA; HAGGAG, 2016). Em média, a interferência das plantas daninhas pode reduzir a produtividade das culturas em 45 %, enquanto as perdas provocadas pelas pragas e doenças corresponderam, em média, a 30 % e 20 % respectivamente (RAO, 2000). Além disso, o custo de controle de plantas daninhas esta, em média, de 10 a 20 % da produção total da produção para as culturas mais plantadas (MONTEIRO, 2020). Desta forma, torna-se necessário o manejo eficiente das plantas daninhas, sendo o controle químico, por meio do uso de herbicidas, o método mais utilizado pelo produtor (DOS SANTOS, 2018).

A utilização de herbicidas para controle de daninhas é crescente, e se tornou uma característica marcante da agricultura moderna (CLAPP, 2021). Apesar desses pesticidas fazerem parte das lavouras modernas, há um bom tempo que eles estão sendo usados pelos agricultores. Em particular, o ano de 1945 foi fundamental para o desenvolvimento do controle químico seletivo de plantas daninhas, pois foi introduzido o 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), esse foi o primeiro defensivo seletivo para combater espécies de folhas largas (BRITANNICA, 2019). Essa seletividade foi a alicerce para o sucesso do controle químico de plantas daninhas na produção agrícola, sendo considerada como uma medida de resposta diferencial de inúmeras espécies de planta a um determinado herbicida (OLIVEIRA JR. et al., 2011).

Na década de 1970 houve um aumento no desenvolvimento de herbicidas, o crescimento na lista de novos ingredientes ativos e de nomes comerciais se expandiu (LEIN et al., 2004). Com essa ampla diversidade de produtos no mercado, se tornou fundamental entender o funcionamento dos grupos químicos e dos mecanismos de ação desses pesticidas (MARCHI et al., 2008). Atualmente, existe no mercado uma grande variedade de ingredientes ativos, onde, em termos de vendas, pode-se destacar que os principais agroquímicos são dos seguintes mecanismos: EPSPS, auxínicos, fotossistema I e II, ACCase, protox e ALS (G1, 2019).

Os herbicidas inibidores do fotossistema II (FSII) são amplamente usados nos cultivos de importantes culturas, como milho, soja, cana-de-açúcar, algodão, dentre outros. Esses defensivos atuam na inibição do transporte de elétrons na fase fotoquímica da fotossíntese. Agem inibindo a ligação entre a proteína carreadora de elétrons (plastoquinona) no seu sítio de específico no complexo de proteínas que forma o FSII (quinona B da proteína D1), localizada

nas membranas dos tilacoides dos cloroplastos. Com essa ligação, ocorre o bloqueio do transporte de elétrons de Q_A para Q_B, interrompendo a fixação de CO₂ e a produção de ATP e NADPH, que são essenciais para o desenvolvimento das plantas (HESS, 2000; BREITENBACH et al., 2001). Os defensivos do FSII possuem três grupos químicos, triazina, uracila e feniluréia. As triazinas são uma das classes de pesticidas amplamente utilizadas e desempenham um papel importante no manejo das populações de plantas daninhas nos sistemas de produção agrícola (MEHDIZADEH et al., 2019).

O metribuzin (4-amino-6(1,1-dimetiletil)-3(metiltio-1,2,4- triazina-5(4H)-ona), cuja fórmula química é C₈H₁₄N₄O₃S, é um herbicida inibidor do FSII, registrado no Brasil para o controle de plantas daninhas de folhas largas e gramíneas, sendo comumente aplicado em pré e pós-emergência nas culturas da cana-de-açúcar, soja, cereais entre outras (HENRIKSEN et al., 2002). Esse pesticida é altamente solúvel em água (1050 mg/l), devido essa alta solubilidade é fracamente adsorvido no solo, tendo em média um tempo de meia-vida de 11,5 dias (GUIMARÃES et al., 2018). É suscetível à fotólise aquosa, embora as perdas por volatilização não sejam significativas (UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2019). A degradação microbiana é a principal via para a degradação do metribuzin no solo (LIN e REINHARD, 2005). Com tudo, é necessário considerar os componentes do solo para avaliar e estimar seu potencial de persistência no ambiente.

A dinâmica dos herbicidas no solo e no ambiente depende de alguns fatores, como: condições climáticas, propriedades físico-químicas do produto e as características físicas, químicas e biológicas do solo (DAMIN, 2005). Conhecer o comportamento dos herbicidas é suma importância pois, por um lado, determina o período de tempo em que as plantas daninhas podem ser controladas e, por outro, está relacionado com os efeitos fitotóxicos posteriores que podem prejudicar as culturas subsequentes (FUSCALDO et al. 1999). Os processos da adsorção do herbicida no solo determinam biodisponibilidade, mobilidade e degradação de herbicidas, bem como a possibilidade de contaminação de outros compartimentos ambientais. Os fatores determinantes da adsorção dos herbicidas no solo, em geral, são as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, as condições ambientais e as propriedades físico-químicas do herbicida (BONFLEUR et al., 2015; CHA et al., 2016).

Existem diversas formas de estimar o comportamento de herbicidas no solo. Uma forma comumente usada para estimar a capacidade de sorção e dessorção para um determinado herbicida é a aplicação de isotermas matemáticas (NARAYANAN et al., 2017). Os modelos mais utilizados para determinar a sorção, são as isotermas de Freundlich e de Langmuir. O

modelo de Freundlich fornece os coeficientes de sorção (K_{fs}) e dessorção (K_{fd}) e indicam indiretamente a mobilidade de herbicidas no solo. Já o modelo de Langmuir define que o material adsorvente apresenta quantidade fixa de sítios adsorptivos, e que cada um destes interage com uma molécula do pesticida, até a adsorção máxima (CHAGAS, 2019).

Outro mecanismo que vem ganhando relevância na predição do comportamento de índices ambientais é a modelagem por meio de inteligência computacional. O desenvolvimento de técnicas computacionais facilitou o entendimento de relações altamente complexas (MONTEIRO, 2020). Entre as várias técnicas de aprendizado de máquinas, as Redes Neurais Artificiais (RNAs) se destacam como uma ferramenta com grande potencial que vem sendo cada vez mais explorada (CARNEIRO, 2015).

Redes neurais artificiais são ferramentas analíticas não-lineares de alto desempenho, capazes de estabelecer a relação entre dados de entrada e de saída, são compostas por unidades de processamentos simples que calculam determinadas funções matemáticas (SILVA, 2019). As RNAs se destacam das demais técnicas por sua elevada capacidade de processar rapidamente uma grande quantidade de dados e de reconhecer padrões, conseguindo aprender por meio de exemplos e de generalizar a informação aprendida, gerando um modelo não-linear, o que torna a sua aplicação bastante eficiente (SOARES et al., 2015). Esse modelo de aprendizagem artificial vem sendo testadas em diversas áreas da agricultura, como por exemplo, para estimar a sorção e dessorção de herbicidas em solos com base em seus atributos físico-químicos (SILVA et al., 2019), na classificação de doenças nas culturas (PICON et al., 2019), no reconhecimento digital de plantas daninhas (DYRMANN et al., 2016; YU et al., 2019), na estimativa da erosão espacial do solo (GHOLAMI et al., 2018).

O processo de adsorção apresenta interações complexas entre o solo e a molécula do herbicida. Para solucionar isso, levantou-se as seguintes hipóteses: i) redes neurais seriam capazes de prever a capacidade máxima adsorptiva do metribuzin com base em atributos físicos e químicos de diferentes solos brasileiros; ii) a utilização de algoritmos para a seleção das variáveis de entrada favorecem a estimativa da capacidade máxima de adsorção do metribuzin em redes neurais artificiais. Nesse contexto, o objetivo desta pesquisa foi avaliar o potencial do uso de redes neurais artificiais (RNAs) para estimar a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) do herbicida metribuzin em solos brasileiros (RNAs), utilizando duas formas de seleção de variáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUZIENA, H. F.; HAGGAG, W. M. Weed Control in Clean Agriculture: A Review1. **Planta Daninha**, v. 34, n. 2, p. 377–392, 2016.
- ATWOOD, D.; PAISLEY-JONES, C. Pesticides industry sales and usage: 2008–2012 market estimates. **US Environmental Protection Agency**, Washington, DC, v. 20460, 2017.
- BREITENBACH, J. et al. Bleaching herbicide norflurazon inhibits phytoene desaturase by competition with the cofactors. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.49, n.11, p.5270-5272, 2001.
- BRITANNICA, The Editors of Encyclopaedia. "herbicide". **Encyclopedia Britannica**, 19 Mar. 2019.
- CLAPP, J. Explaining Growing Glyphosate Use: The Political Economy of Herbicide-Dependent Agriculture. **Global Environmental Change**, v. 67, p. 102239, mar. 2021.
- DAMIN, V. Biodegradação, sorção e dessorção do herbicida 14 c-diuron em dois latossolos tratados com lodo de esgoto. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação) – ESAL, Piracicaba, 2005.
- CHAGAS, P. S. F et al. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019.
- DOS SANTOS, L. O. G. Influência dos atributos do solo na sorção e dessorção do herbicida hexazinone. p. 87, 2018. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação) – UFERSA, Mossoró-RN, 2018.
- DYRMANN, M.; KARSTOFT, H.; MIDTIBY, H. S. Plant species classification using deep convolutional neural network. **Biosystems Engineering**, v. 151, p. 72–80, 2016.
- FUSCALDO, F.; BEDMAR, F.; MONTERUBBIANESI, G. Persistence of atrazine, metribuzin and simazine herbicides in two soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 34, n. 11, p. 2037–2044, 1999.
- G1. Lista: quais são e para que servem os ingredientes dos agrotóxicos mais vendidos. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/10/07/quais-sao-e-para-que-servem-os-principais-ingredientes-dos-agrotoxicos-mais-vendidos.ghtml>>.
- 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.
- 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**, v. 25, n. 13, p. 12419–12433, 2018.

HENRIKSEN, T.; SVENSMARK, B.; JUHLER, R. K. Analysis of Metribuzin and transformation products in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatographic–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 957, n. 1, p. 79–87, 2002.

HESS, F.D. Light-dependent herbicides: an overviwer. **Weed Science**, v.48, p. 160-170, 2000.

LEIN, W. et al. Target-based discovery of novel herbicides. **Current Opinion in Plant Biology**, p. 219–225, 2004.

LIN, A. Y. C.; REINHARD, M. Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 6, p. 1303, 2005

MARCHI, G. et al. Herbicidas: mecanismos de ação e uso. Embrapa Cerrado, Planaltina, 2008.

MEHDIZADEH, M. et al. Impacts of different organic amendments on soil degradation and phytotoxicity of metribuzin. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 8, n. S1, p. 113–121, 2019.

NARAYANAN, N. et al. Optimization of isotherm models for pesticide sorption on biopolymer-nanoclay composite by error analysis. **Chemosphere**, v. 173, p. 502-511, 2017

MONTEIRO, A. L. Uso de regressão linear múltipla e redes neurais artificiais na estimativa da interferência de plantas daninhas em cultivos agrícolas. p. 101, 2020. Tese de Doutorado (Pós-Graduação) – UFERSA, Mossoró-RN, 2020.

OLIVEIRA JR, R. S. et al. Mecanismo de ação de herbicidas. In Oliveira RS et al. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, p. 141-192, 2011.

PICON, A. et al. Deep convolutional neural networks for mobile capture device-based crop disease classification in the wild. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 161, p. 280–290, 2019.

RAO, S. Principles of weed Science 2ed. Nova York: **Science Publishers**, p. 526, 2000.

SILVA, T. S. et al. Use of neural networks to estimate the sorption and desorption coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in Brazil. **Chemosphere**, v. 236, p. 124333, 2019.

SINDIVEG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal. 2020. Disponível em: < <https://sindiveg.org.br/mercado-total/>> Acesso em 27 dezembro de 2021.

SOARES, F.C., et al. Redes neurais artificiais na estimativa da retenção de água do solo. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.44, n.2, p.293-300, 2015.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. Metribuzin (Ref: DPX G2504). Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/469.htm>>. Acesso em: 15 jan. 2022.

YU, J. et al. Detection of broadleaf weeds growing in turfgrass with convolutional neural networks. **Pest Management Science**, v. 75, n. 8, p. 2211–2218, 2019.

USO DE REDES NEURAIIS NA PREDIÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DO HERBICIDA METRIBUZIN EM SOLOS BRASILEIROS

RESUMO

A inteligência artificial pode ser utilizada para compreender as interações complexas entre o solo e o herbicida, estimando para cada tipo de solo a dose mais eficiente no controle de plantas daninhas, causando assim, menor impacto ambiental. Nessa pesquisa foi avaliado o potencial do uso de redes neurais artificiais (RNAs) para estimar a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) do herbicida metribuzin em solos brasileiros. O Q_{max} do herbicida metribuzin foi o determinado em ensaios laboratoriais para 42 diferentes solos brasileiros. Para a predição do Q_{max} foi usada uma RNAs *perceptron* multicamadas (MLP). Foram feitas duas seleções de variáveis de entrada, sendo que, no primeiro teste, as variáveis selecionadas para entrada foram aquelas consideradas pela literatura como as mais relevantes para os processos de sorção. No segundo teste, as variáveis foram selecionadas utilizando a ferramenta de *feature selection*. Em ambos os testes foram utilizadas as características físico-químicas dos solos, havendo variações no número de entradas. Todos os modelos de rede neural artificial (RNAs) do primeiro teste sofreram *overfitting*, obtendo-se valores de coeficiente de determinação (R^2) negativos. No segundo teste utilizando *feature selection* (FS), os modelos com 3 e 4 entradas tiveram um bom desempenho, com R^2 de 0,7490 e 0,7066, respectivamente. Para os dois modelos, o pH foi a variável que apresentou maior importância relativa. O problema *overfitting* do primeiro teste foi resolvido com a seleção de variáveis feita pela FS, com isso, as RNAs foram capazes de gerar modelos com uma boa predição de Q_{max} para o herbicida metribuzin.

Palavras-chave: Inteligência artificial. *Feature selection*. Comportamento de herbicida no solo.

USE OF NEURAL NETWORKS IN THE PREDICTION OF THE MAXIMUM ADSORPTION CAPACITY OF THE HERBICIDE METRIBUZIN IN BRAZILIAN SOILS

ABSTRACT

Artificial intelligence can be used to understand the complex interactions between soil and herbicide, estimating the most efficient dose for weed control for each type of soil, thus causing less environmental impact. This research evaluated the potential of using artificial neural networks (ANNs) to estimate the herbicide metribuzin's maximum adsorption capacity (Q_{max}) in Brazilian soils. The Q_{max} of the herbicide metribuzin was determined in laboratory tests for 42 different Brazilian soils. For the prediction of Q_{max} , multilayer perceptron RNAs (MLP) was used. Two selections of input variables were made, and in the first test, the variables selected for input were those considered by the literature as the most relevant for the sorption processes. The second test selected the variables using the feature selection tool. In both tests, the physicochemical characteristics of the soils were used, with variations in the number of entries. All artificial neural network (ANN) models from the first test were overfitted, obtaining negative values of coefficient of determination (R^2). In the second test using feature selection (FS), the models with 3 and 4 inputs performed well, with R^2 of 0.7490 and 0.7066, respectively. For both models, pH was the variable that presented the greatest relative importance. The overfitting problem of the first test was solved with the selection of variables made by the FS, with this, the ANNs were able to generate models with a good prediction of Q_{max} for the herbicide metribuzin.

Keywords: Artificial intelligence. Feature selection. herbicide behavior in soil.

1. INTRODUÇÃO

Os herbicidas triazínicos são um dos pesticidas mais aplicados na agricultura porque auxiliam os produtores rurais no manejo integrado de plantas daninhas nos sistemas agrícolas. Esses herbicidas são utilizados na agricultura desde a década de 70 e são frequentemente usados nos campos agrícolas devido a sua alta eficiência, seu baixo custo e persistência moderada que permite o controle de plantas daninhas durante quase todo período crítico de interferência sem afetar cultivos em sucessão (MEHDIZADEH et al., 2019). Herbicidas triazínicos são utilizados mundialmente em culturas como o milho, soja, feijão, batata, cana-de-açúcar e algodão (GARBELLINI et al., 2007.).

Dentre os herbicidas triazínicos, o metribuzin (4-amino-6(1,1-dimetiletil) -3(metiltio-1,2,4- triazina-5(4H)-ona) é um herbicida registrado no Brasil para o controle de plantas daninhas de folha larga e gramíneas. Esse herbicida é aplicado em pré e pós-emergência em cultivos de cana-de-açúcar, soja, batata, entre outras (HENRIKSEN et al., 2002). O metribuzin atua no FSII, impedindo a ligação entre os elétrons gerados nesse fotossistema e a proteína carreadora de elétrons (plastoquinona). O sítio específico de ligação desse herbicida a plastoquinona é a quinona B da proteína D1, localizada nas membranas dos tilacóides dos cloroplastos. (HESS, 2000; BREITENBACH et al., 2001). Uma vez que a cadeia de elétrons é interrompida, uma série de reações oxidativas são iniciadas dentro da célula vegetal, provocando a peroxidação de lipídeos da membrana plasmática. Esse pesticida é altamente solúvel em água (1050 mg/l a 20°C), com constante de dissociação eletrolítica (Pka) igual a 1,0 e partição octanol/água (Kow) igual 1,7 (UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2019). O tempo de médio de meia-vida ($t_{1/2}$) desse herbicida é 11,5 dias (GUIMARÃES et al., 2018).

O metribuzin é preferencialmente aplicado em pré-emergência das plantas daninhas devido a maior eficiência para controle de uma ampla variedade de espécies (DE CARVALHO, BATISTA, 2018.). Portanto, a eficiência desse herbicida depende das interações entre a molécula de herbicida e os atributos solo (MENDES e IONOUÉ, 2022, DOS SANTOS, et al., 2018, CHAGAS et al., 2019). No Brasil, o principal critério adotado para a recomendação da dose do metribuzin em pré-emergência é a textura do solo. De acordo com a bula comercial do produto, menores doses são recomendadas para solos considerados “leves” (arenosos) e maiores para solos considerados “pesados” (argilosos) (AGROFIT, 2019). Além desse critério, a experiência do consultor técnico também pode auxiliar na indicação de doses. Esse cenário tem causado alguns problemas no campo após a aplicação desse herbicida como frequentes intoxicações sobre a cultura ou controle ineficiente de plantas daninhas. Um consenso entre os

especialistas envolvidos com o manejo de plantas daninhas é a necessidade de critérios mais precisos para recomendação segura de herbicidas pré-emergentes, tal como o metrybuzin.

Uma alternativa para recomendações mais seguras de herbicidas pré-emergentes é o maior conhecimento das interações entre herbicida e solo que determinam a capacidade de adsorção dos solos. Para isso, ensaios laboratoriais são realizados para estimar coeficientes de adsorção a partir de isotermas de diferentes solos para um ou mais herbicidas (BORGES, et al., 2022, NARAYANAN et al., 2017). Existem várias equações construídas a partir de ensaios isotérmicos usadas para determinação da capacidade de sorção de solos, tais como Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich (ALI; HULYA, 2010; MCKAY, 1996; OLIVEIRA, et al., 2011; SOUSA NETO, 2011). Entre todas as isotermas de adsorção, as equações derivadas dos modelos Langmuir e Freundlich tem sido frequentemente adotadas para estudos envolvendo herbicidas no solo devido ao maior ajuste aos dados para descrever o comportamento observado. Uma vantagem ao aplicar a isoterma de Langmuir é a obtenção da capacidade máxima de adsorção do material (conhecido como Q_{max}), e esses parâmetros pode ser usado como critério para determinar a dose de aplicação do herbicida (NASCIMENTO, et al., 2020). Todavia, a obtenção destas informações depende de procedimentos analíticos laboratoriais demorados e onerosos e, por isso, muitas vezes a aplicabilidade dos modelos fica restrita aos estudos teóricos. Desta forma, a busca por métodos eficientes e rápidos para auxiliar os produtores tem sido continuamente alvo de vários estudos (ASAD, BAIS, 2019; LOCATELLI et al., 2021).

O avanço na inteligência computacional tem impulsionado a modernização de diferentes setores da agricultura. Modelos de aprendizagem não-supervisionados e supervisionados tem sido aplicado sobre banco de dados para modelagens complexas entre variáveis dependentes e independentes (MONTEIRO, 2020). Muitos desses modelos tem fornecido previsões para eventos agrícolas e naturais, permitindo um melhor suporte a tomada de decisões dos consultores agrícolas e produtores rurais. Entre as várias técnicas de aprendizado de máquinas, as Redes Neurais Artificiais (RNAs) apresentam grande potencial devido sua capacidade de aprendizagem a partir de conjunto de dados. Redes neurais artificiais são ferramentas analíticas não-lineares de alto desempenho capazes de estabelecer a relação entre dados de entrada e de saída. Essas redes são compostas por unidades de processamentos simples que calculam determinadas funções matemáticas (SILVA et al, 2019). As RNAs têm como vantagem a elevada capacidade de processar rapidamente uma grande quantidade de dados e reconhecer padrões entre as variáveis, permitindo a generalização da informação aprendida para outros

conjuntos de dados (SOARES et al., 2015). RNAs tem sido testadas e validadas para diversas áreas da agricultura em estudos envolvendo a predição da sorção e dessorção de herbicidas em solos (SILVA et al., 2019), a classificação de doenças nas culturas (PICON et al., 2019), o reconhecimento digital de plantas daninhas (DYRMANN et al., 2016; YU et al., 2019), a definição do momento para controlar plantas daninhas (MONTEIRO et al., 2021, SOUZA et al., 2021) e a estimativa da erosão espacial do solo (GHOLAMI et al., 2018).

Apesar da elevada eficiência das redes neurais em aprender padrões entre variáveis de entrada e saída, a seleção de variáveis apropriadas para compor os modelos de previsão é uma etapa crucial para o treinamento de redes com alto poder de generalização. A seleção de variáveis é uma técnica importante e frequentemente usada para redução de dimensão de dados, removendo informações irrelevantes e redundantes do conjunto de dados (LI et al., 2017) ...existe alguns técnica que são introduzidas para aprimorar a precisão do modelo. A *feature selection* (FS) é uma dessas ferramentas aplicadas para reduzir o número de variáveis e a dimensionalidade de modelos matemáticos, proporcionando melhor aprendizagem do modelo sem a ocorrência de *overfitting* ou baixo desempenho durante o treinamento (HU et al., 2021). Essa técnica promove a generalização de um modelo, tornando-se uma via eficaz para estudos que envolvam relações multivariadas.

O desenvolvimento de modelos para estimar as interações entre herbicida e solo pode contribuir para a tomada de decisão para uso destes produtos. Com isso, levantou-se as seguintes hipóteses: i) redes neurais seriam capazes de predizer a capacidade máxima adsorptiva do metribuzin com base em atributos físicos e químicos de diferentes solos brasileiros; ii) a utilização de algoritmos para a seleção das variáveis de entrada favorecem a estimativa da capacidade máxima de adsorção do metribuzin em redes neurais artificiais Diante disso, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar se modelos de redes neurais artificiais (RNAs) são capazes de estimar a capacidade máxima de sorção do herbicida metribuzin em diferentes solos, utilizando duas formas de seleção de variáveis.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Local do estudo e obtenção das amostras de solo

O experimento foi conduzido no Laboratório de Plantas Daninhas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, na cidade de Mossoró-RN, com coordenadas geográficas 05° 11' 16" Latitude Sul e 37° 20' 38" Longitude Oeste. Foram utilizados 42 solos coletados na profundidade de 0 a 20 cm, em áreas adjacentes a locais com uso do metribuzin. As amostras

foram oriundas de sete estados brasileiros: Alagoas, Ceará, Goiás, Minas Gerais, Paraná, Pernambuco e Rio Grande do Norte (Tabela 1).

A escolha dos solos teve como base as classes que comumente são encontradas em todas as regiões do Brasil, assim os resultados obtidos vão ter uma importante representatividade. A coleta foi feita na camada superficial (profundidade de 0-20 cm), após a limpeza da camada vegetal. As amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm (Terra Fina Seca ao Ar – TFSA). Depois foi feita a caracterização físico-química dos solos (Tabela 2 e Tabela 3), de acordo com Teixeira et al. (2017).

Tabela 1. Locais de coletas das amostras de solo.

Estado	Cidade	Solo	Coordenadas
Alagoas	Maceió	S1	9° 30' 25" S e 35° 39' 25" O
	Maceió	S2	9° 30' 25" S e 35° 39' 25" O
	Maceió	S4	9° 39' 21" S e 35° 44' 38" O
	Maceió	S6	9° 39' 21" S e 35° 44' 38" O
Ceará	Quixeré	S5	5° 4' 44" S e 37° 48' 3" O
Goiás	Uruaçu	S31	14° 38' 14" S e 49° 10' 30" O
	Mineiros	S32	17° 65' 20" S e 52° 78' 81" O
	St. Antônio do Rio Verde	S33	17° 87' 72" S e 47° 40' 48" O
	Cristalina	S35	16° 19' 85" S e 47° 67' 21" O
	Bom Jesus	S36	18° 19' 63" S e 49° 81' 13" O
	Catalão	S37	18° 24' 16" S e 47° 93' 70" O
	Caldas Nova	S38	17° 64' 16" S e 48° 56' 77" O
	Goiatuba	S40	17° 95' 76" S e 49° 57' 53" O
	Morrinhos	S41	11° 82' 61" S e 48° 94' 93" O
	Uruaçu	S42	14° 39' 54" S e 49° 12' 21" O
	Piracanjuba	S43	17° 35' 53" S e 48° 85' 86" O
	Itumbiara	S44	18° 42' 13" S e 49° 30' 34" O
Minas Gerais	Rio Paranaíba	S13	19° 13' 26" S e 46° 15' 4" O
	Rio Paranaíba	S14	19° 13' 17" S e 46° 14' 42" O
	Rio Paranaíba	S15	19° 13' 1" S e 46° 15' 10" O
	Rio Paranaíba	S16	19° 12' 50" S e 46° 14' 52" O
	Rio Paranaíba	S17	19° 12' 60" S e 46° 13' 47" O
	Rio Paranaíba	S18	19° 13' 21" S e 46° 14' 10" O
	Rio Paranaíba	S19	19° 13' 19" S e 46° 13' 31" O
	Rio Paranaíba	S20	19° 13' 30" S e 46° 13' 23" O
	Rio Paranaíba	S21	19° 13' 19" S e 46° 13' 11" O
	Rio Paranaíba	S22	19° 12' 42" S e 46° 13' 48" O
	Rio Paranaíba	S23	19° 12' 56" S e 46° 14' 4" O
	Rio Paranaíba	S24	19° 12' 50" S e 46° 14' 16" O
	Rio Paranaíba	S25	19° 12' 43" S e 46° 14' 21" O
	Rio Paranaíba	S26	19° 12' 31" S e 46° 14' 17" O
	Rio Paranaíba	S27	19° 12' 20" S e 46° 14' 10" O
	Rio Paranaíba	S28	19° 12' 9" S e 46° 13' 47" O
	Rio Paranaíba	S29	19° 11' 56,31" S e 46° 13' 3" O
	Rio Paranaíba	S30	19° 12' 25,54" S e 46° 13' 32" O
Paraná	Maringá	S10	23° 23' 44" S e 51° 57' 04" O
	Maringá	S11	23° 21' 07" S e 52° 04' 09" O
	Paranavai	S12	23° 06' 22" S e 52° 30' 25" O
Pernambuco	Carpina	S3	7° 48' 18" S e 35° 17' 38" O
Rio Grande do Norte	Mossoró	S6	5° 3' 39,8" S e 37° 23' 45" O
	Mossoró	S7	5° 3' 37,7" S e 37° 24' 14" O
	Mossoró	S8	5° 3' 58,5" S e 37° 24' 3" O
	Pedro Velho	S9	6° 25' 48" S e 35° 13' 28" O

Solo (S)

Tabela 2. Características químicas das amostras de solo utilizadas no experimento

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

Cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), alumínio (Al³⁺), Acidez potencial (H+Al); potássio (K), fósforo (P), matéria orgânica (M.O), capacidade de troca catiônica; (CTC), saturação por bases (V); saturação por alumínio (m).

Tabela 3. Características granulométricas e classe textural das amostras de solo utilizadas no experimento.

SOLO	Argila	Silte ———— % ————	Areia	Classe Textural
S1	50	28	22	Argila
S2	50	28	22	Argila
S3	43	8	49	Argilo Arenoso
S4	24,6	11,7	63,7	Franco Argilo Arenosa
S5	37,3	14,3	48,4	Argilo Arenosa
S6	23	20	57	Franco Argilo Arenosa
S7	20	2,4	77,6	Franco Argilo Arenosa
S8	9	4,3	86,7	Areia Franca
S9	2	5	93	Areia
S10	83,2	8,5	8,3	Muito Argilosa
S11	20,7	1,2	78,1	Franco Argilo Arenosa
S12	12,4	2,6	85	Areia Franca
S13	20,45	22,57	56,98	Franco Argilo Arenosa
S14	38,37	31,44	30,19	Franco Argilosa
S15	45,88	29,78	24,34	Argila
S16	47,77	26,81	25,42	Argila
S17	38,33	31,73	29,94	Franco Argilosa
S18	39,3	32,5	28,2	Franco Argilosa
S19	56,77	24,91	18,31	Argila
S20	63,08	31,59	5,32	Muito Argilosa
S21	35,02	33,1	31,88	Franco Argilosa
S22	27,69	36,04	36,27	Franco Argilosa
S23	40,76	30,89	28,35	Argila
S24	57,5	27,75	14,75	Argila
S25	39,53	24,61	35,86	Franco Argilosa
S26	41,3	22,71	35,99	Argila
S27	47,76	37,97	14,27	Argila
S28	34,28	21,28	44,44	Franco Argilo Arenosa
S29	55,69	23,75	20,56	Argila
S30	54,14	21,66	24,19	Argila
S31	31,2	10	58,8	Franco Argilo Arenosa
S32	37,8	6,7	55,5	Argila Arenosa
S33	44,5	10	45,5	Franco Argilo Arenosa
S35	32,9	8,3	58,8	Franco Argilo Arenosa
S36	34,5	10	55,5	Franco Argilo Arenosa
S37	36,2	5	58,8	Argila Arenosa
S38	36,2	8,3	55,5	Argila Arenosa
S40	61,2	10	28,8	Muito Argilosa
S41	31,2	6,7	62,1	Franco Argilo Arenosa
S42	27,8	6,7	65,5	Franco Argilo Arenosa
S43	37,8	6,7	55,5	Argila Arenosa
S44	47,9	10	42,1	Argila

2.2 Reagentes

O padrão do metribuzin foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich em Saint Louis, MO, EUA, com pureza de 98,8 %. Uma solução estoque desse herbicida foi preparada na concentração de 1.000 mg L^{-1} em acetonitrila. As soluções de trabalho foram preparadas em solução aquosa de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a partir da solução estoque.

2.3 Determinação do tempo de equilíbrio

A determinação do tempo de equilíbrio necessário para a sorção do herbicida foi verificada pelo método “batch equilibrium”, de acordo com as diretrizes da OECD-106 (2000). O método consiste em pesar em tubos do tipo falcon 2,00 g de amostra do solo e posteriormente adicionar 10 mL de solução do herbicida $150 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Estes tubos foram colocados em um agitador por diferentes intervalos de tempo (0,5; 1; 2; 4; 8; 13; 16; 20; 24 h) a 200 rpm e centrifugados por 6 minutos à (3000 rpm). Após o término de cada fração de tempo, uma amostra foi recolhida e filtrada em membrana de *nylon* de $0,22 \text{ } \mu\text{m}$ para “vials” de 1,5 mL. A quantificação do herbicida foi feita por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada ao Espectrômetro de Massas (LC-MS/MS).

O UHPLC (cromatografia líquido de ultra performance) Nexera X2 (Shimadzu, Tóquio, Japão) é equipado com duas bombas LC - 30AD, um degaseificador DGU – 20A5R, um auto-sampler Sil - 30AC, um forno de coluna CTO - 30AC e um CBM –20A controlador. A separação ocorreu em uma coluna Restek (Pinnacle DB AQ C18 de tamanho $50 \times 2,1 \text{ mm}$, com partículas de $1,9 \text{ } \mu\text{m}$). A operação do cromatográfico ocorreu com um fluxo de $0,20 \text{ mL min}^{-1}$ com eluição isocrática contendo 75% da bomba B, volume de injeção de $5 \text{ } \mu\text{L}$ e as temperaturas do amostrador e do forno da coluna foram de 15 e $40 \text{ } ^\circ\text{C}$, respectivamente. A fase móvel A (água grau HPLC com 0,1% de ácido fórmico) e fase móvel B (acetonitrila grau HPLC). O espectrômetro de massa triplo quadrupolo da série LCMS-8040 (Shimadzu, Tóquio, Japão) com fonte de ionização por eletrospray (ESI), foi operado em modo de ionização positiva. Os parâmetros para o monitoramento de reações múltiplas (MRM) estão resumidos na tabela 1. A tensão de interface foi ajustada para 4,5 kV, temperatura da linha de dessolvatação foi de $250 \text{ } ^\circ\text{C}$, fluxo de gás nitrogênio de nebulização com 3 L/min ; temperatura do bloco de $400 \text{ } ^\circ\text{C}$, fluxo de gás nitrogênio de secagem com 15 L/min ; gás argônio de colisão com pressão de 230 kPa.

O tempo necessário para atingir o equilíbrio de sorção foi determinado quando a sorção do herbicida no solo se manteve estável, ou seja, não houver mais variação de sorção. Que para o herbicida metribuzin foi de 13 h.

2.4 Determinação da capacidade máxima de adsorção (Q_{max})

A sorção do herbicida nas amostras de solo foi avaliada utilizando soluções de trabalho preparadas a partir da solução estoque em duplicatas, nas concentrações 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mg L⁻¹ em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Destas soluções foram adicionados 10 mL em tubos contendo 2,00 g de solo. Em seguida, estes tubos foram agitados verticalmente a 200 rpm por 13 horas, tempo de equilíbrio determinado anteriormente, posteriormente os tubos foram centrifugados por 5 minutos em rotação de 3000 rpm. O sobrenadante foi filtrado em membrana de Nylon de 0,22 µm. As amostras foram quantificadas por um sistema de cromatografia líquida de ultra eficiência e acoplada ao detector de arranjo de diodos (LC-DAD).

A determinação das concentrações do herbicida sorvido no solo (Q_s), em mg kg⁻¹, foi calculada pela diferença entre a concentração da solução padrão inicialmente adicionada ao solo e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C_e). Os valores de Q_s e C_e foram ajustados pelas isothermas de Langmuir (1918) (Equação 1) para interpretação do processo de sorção. O programa estatístico o Origin ® Versão 8.0, foi usado para estimar as constantes do modelo da isoterma de sorção de Langmuir.

Equação (1):
$$Q_s = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + Q_{max} \cdot C_e}$$

Onde: Q_s é quantidade de herbicida sorvido ao solo (mg kg⁻¹)

Q_{max} é a quantidade máxima de herbicida adsorvido (mg L⁻¹)

K_L é o coeficiente de adsorção de Langmuir (L mg⁻¹)

C_e é concentração de equilíbrio do herbicida na solução (mg L⁻¹)

2.5 Construção das Redes Neurais Artificiais (RNAs)

Aplicando técnicas diferentes, foram construídos dois conjuntos redes *perceptron* multicamadas (MLP), ambas aplicadas para estimar a máxima sorção (Q_{max}) do herbicida metribuzin em diferentes solos, baseando-se nas características físico-químicas desses solos. A MLP (Figura 1) possui três camadas principais (entrada, ocultação e saída) de neurônios com funções de ativação lineares e não lineares (TAYEBI et al., 2019). O conjunto de dados foi dividido em dois subconjuntos. 70 % das amostras foram para o treinamento da rede (30 dados), e os outros 30 % dos dados, foram para o teste (12 dados). As observações usadas no teste eram independentes das demais observações aplicadas no treinamento, permitindo avaliar a capacidade de generalização da rede treinada.

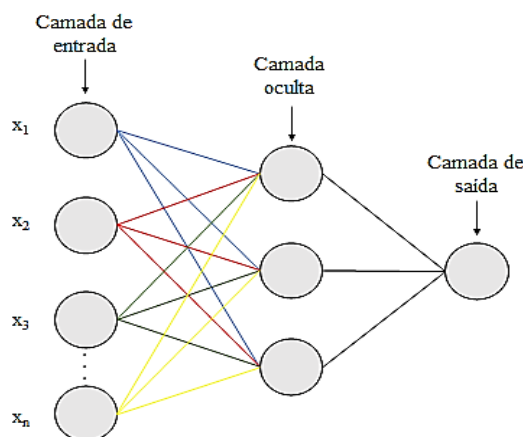


Figura 1: Exemplo da arquitetura da rede neural artificial MLP adotada neste estudo.

As variáveis da camada de entrada foram as características físico-químicas dos solos. A camada oculta é responsável por identificar os padrões não-lineares dos dados, com a utilização de funções de ativação, sendo as mais comuns as funções linear, tangente hiperbólica, logística e a degrau (BRAGA et al., 2007). Na primeira análise as funções de ativação foram escolhidas de forma automática pelo *software*, visando as que dariam melhores resultados, neste estudo utilizou-se a tangente hiperbólica e a função logística, segunda análise essas mesmas funções foram usadas, com o intuito de dar as mesmas condições para ambos os testes. Os modelos matemáticos das funções, são mostrados na Equação (2) e (3). A saída das RNAs foi a capacidade máxima de adsorção do herbicida metribuzin (Q_{max}). 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 (SILVA et al., 2020). O algoritmo utilizado no treinamento das redes, foi o gradiente conjugado. Todos os dados foram normalizados (0 a 1) para que o modelo atribuísse os pesos representativos às variáveis, eliminando o problema de variáveis com diferentes unidades de medida (BONELLI et al., 2017).

Equação (2)
$$f(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$$

Equação (3)
$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}$$

No primeiro teste, para a criação das RNAs, as variáveis de entrada foram escolhidas com base nas propriedades que comumente são consideradas pela literatura como mais relevantes mais na sorção do herbicida no solo. As variáveis de entrada foram matéria orgânica (M.O), potencial hidrogeniônico (pH), capacidade de troca catiônica (CTC), saturação por bases (V) e argila. O programa Alyuda NeuroIntelligence® 2.2 (ALYUDA RESEARCH, Inc., Los Altos, Califórnia, EUA) foi usado para criar as RNAs.

No segundo teste, as RNAs foram feitas aplicando a técnica de *feature selection* (FS), que tem como função aumentar a precisão do modelo, selecionando características relevantes que tenham uma boa correlação com a camada de saída (VISALAKSHI S., RADHA, V., 2014). A abordagem estatística é uma maneira eficaz de fazer um processo de FS nos dados (BACHRI et al., 2017). Neste estudo, o qui-quadrado foi escolhido como método de seleção dos atributos por apresentar um excelente desempenho, principalmente em dados multiclases (SUMAIYA THASEEN; ASWANI KUMAR, 2017). O qui-quadrado calcula a força de correlação de cada variável individualmente calculando o valor estatístico mostrado na equação (2). Para criação das RNAs aplicando FS, foi utilizado o *software* Statistica®, versão 14.0 (STATSOFT 561 Inc., Tulsa, OK, USA).

Equação (4):
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{E_i - O_i}{E_i} \right)^2$$

Onde: E_i é o valor esperado dentro da classe

O_i é valor observado dentro da classe

Os modelos de RNAs obtidos nos dois testes, foram avaliados por meio de parâmetros estatísticos. Para simular o desempenho das redes foram usados como critério o coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro médio (RMSE), erro médio de estimativa (MBE) e o erro absoluto médio (MAE). O R^2 fornece a medida da variabilidade dos dados reproduzidos pelos modelos previstos e os observados. Quanto mais os valores de R^2 se aproximam de 1, mais preciso é o modelo (ABDIPOUR et al., 2019). O MAE, MBE e RMSE mediram os erros residuais, e menores valores para esses parâmetros são considerados superiores para seleção do modelo com menor erro (CHALOULAKOU et al., 2003). O coeficiente da correlação de Pearson (r) foi utilizado para testar a relação linear entre os valores medidos e calculados (MELO, 2009) Os valores de RMSE, MAE, MBE, R^2 e r foram obtidos através das Equações (5), (6), (7), (8) e (9).

Equação (5):
$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y})^2}$$

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

Equação (7):
$$MBE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)$$

Equação (8):
$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_i (Y_i - \bar{Y})^2}$$

Equação (9):
$$r = \frac{\sum (Y_i - \bar{Y})(\hat{Y}_i - \bar{\hat{Y}})}{\sqrt{(\sum (Y_i - \bar{Y})^2)(\sum (\hat{Y}_i - \bar{\hat{Y}})^2)}}$$

onde n é o número de observações, Y_i é o valor de Q_{max} obtidos nos solos, e $\hat{Y}_i$ é o valor de Q_{max} estimado pelo modelo.

A importância relativa de cada variável na predição do Q_{max} foi determinada por meio da análise de sensibilidade, que investiga como a variação na saída de um modelo numérico poder ser atribuída a variações de seus fatores de entrada (TENZA-ABRIL et al., 2018). Para o cálculo da análise de sensibilidade utilizou-se os valores obtidos pelo coeficiente de previsibilidade, conforme o cálculo de Iooss e Lemaître (2015), onde o coeficiente de previsibilidade corresponde à porcentagem de variabilidade de saída explicada pelo modelo de regressão linear, quando o valor obtido é igual a 1, indica o ajuste perfeito.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Uso de Redes Neurais Artificiais (RNAs) para predição de Q_{max}

As características e desempenho das redes neurais construídas a partir de variáveis escolhidas a partir de reportes da literatura podem ser observadas na Tabela 4. O número de entradas usadas na construção da RNAs variou entre 2 a 5. Todas as RNAs demonstraram ótimo desempenho na fase de treino, com altos valores para R^2 (variando entre 0,96 a 0,99) e r (variando entre 0,98 e 0,99) e baixos valores para MAE (variando entre 0,01 e 0,03) e RMSE (variando entre 0,02 a 0,04) (Tabela 4). A MLP com 3 entradas foi a que obteve um desempenho inferior comparando com às demais com os valores de R^2 equivalentes 0,9653, MBE -0,0022, MAE 0,0129, RMSE 0,0188 e r 0,9827. Por outro lado, a RNAs com 4 entradas alcançou o melhor desempenho, com valores extremamente altos para R^2 (0,9940) e R (0,9973) e baixos para MAE (0,0044) e RMSE (0,0078). Além disso, todas as RNAs mostraram valores de MBE

muito próximo a 0 (Tabela 4), sugerindo que durante o treinamento as redes não apresentaram tendência para subestimar o superestimar os valores de Q_{max} . O bom treinamento de uma RNA é o primeiro passo para obter previsões precisas para outros conjuntos de dados (CHAHAL et al., 2020).

Apesar do bom desempenho de todas as RNAs no treinamento, elas não alcançaram bons resultados durante a fase de teste. De maneira geral, todas as RNAs tiveram péssimos resultados para os indicadores de desempenho da rede (Tabela 4 e Figura 5). Os resultados para R^2 e r das RNAs treinadas variaram entre -2,6 a 0,34 e 0,15 e 0,88 na fase de teste. Os valores relativos de MAE e RMSE para o parâmetro Q_{max} foram altos para todas as RNAs, variando entre 0,01 e 0,03 e 0,02 a 0,04, respectivamente (Tabela 4). Com exceção da RNAs com duas entradas (R^2 0,3365), todos os valores de R^2 foram negativos, -0,8158, -0,0711 e -2,6137, para as RNAs com 3, 4 e 5 entradas, respectivamente (Tabela 4). Quando um modelo de RNA obtém o coeficiente de determinação (R^2) negativo significa que o modelo não tem capacidade de predição para aquele conjunto de dados. Esse fato pode ser confirmado pela alta dispersão dos dados para a relação de casos preditos e observados (Figura 2). Mesmo com a ótima performance no treino, as RNAs não conseguiram estimar o valor de Q_{max} para novos casos não-contidos no conjunto de treinamento. Modelos matemáticos incapazes de generalizar as previsões para novos casos não são úteis para sistemas de suporte a tomada de decisão (TJUR, 2009).

Os resultados de desempenho das RNAs nas etapas de treinamento e teste sugerem a ocorrência de *overfitting* durante o teste das redes. O *overfitting* é o resultado da alta aprendizagem dos parâmetros do modelo ao conjunto de dados da fase de treinamento (SILVA, SPATTI, FLAUZINO, 2016). Esse efeito sinaliza que as RNAs treinadas são muito complexas para o banco de dados. A relação entre o ruído dos dados e o tamanho da amostra é importante para a escolha da complexidade do modelo. Para tamanho de amostra pequenos, como o usado nesse estudo, o ruído pode gerar variações nos dados similares a padrões reais de comportamento. Modelos matemáticos simples não podem representar altas complexidades existente nos dados, ignorando as variações ruidosas e concentrando em tendências maiores (UTHAYAKUMAR et al. 2022). Esse comportamento foi observado para a RNA com menor número de entradas. A adoção de um menor número de variáveis de entrada diminuiu a complexidade do modelo, resultando em melhor desempenho na fase de teste ($R^2 = 0,33$). No entanto, mesmo com menor número de variáveis, a RNAs treinada reconheceu o ruído dos

dados como um padrão real de comportamento, causando o baixo desempenho na generalização (ver dispersão na Figura 2).

Tabela 4. Desempenho das redes neurais artificiais (RNAs) durante as etapas de treinamento e teste para estimar a capacidade máxima de adsorção (Qmax) do herbicida metribuzin.

	Número de variáveis de entrada			
	2	3	4	5
Função de ativação (camada oculta)	Tangente Hiperbólica	Logística	Logística	Logística
Função de ativação (camada de saída)	Tangente Hiperbólica	Logística	Tangente Hiperbólica	Logística
Arquitetura da rede	2 - 5 - 1	3 - 4 - 1	4 - 4 - 1	5 - 6 - 1
Entrada	M.O; pH	M.O.; pH; CTC	M.O.; pH; CTC; Argila	M.O.; pH; CTC; Argila; V
Treino				
MBE	-0,0011	-0,0022	-0,0022	-0,0021
MAE	0,0051	0,0129	0,0044	0,0059
RMSE	0,0085	0,0188	0,0078	0,0121
r	0,9965	0,9827	0,9973	0,9930
R ²	0,9930	0,9653	0,9940	0,9856
Teste				
MBE	-0,0095	-0,0023	-0,0191	-0,0088
MAE	0,0112	0,0235	0,0191	0,0275
RMSE	0,0169	0,0279	0,0214	0,0393
r	0,7466	0,3354	0,8863	0,1480
R ²	0,3365	-0,8158	-0,0711	-2,6137

Erro médio de estimativa (MBE), erro absoluto médio (MAE), raiz quadrada do erro médio (RMSE) coeficiente correlação de Pearson (r), coeficiente de determinação (R²), potencial hidrogeniônico (pH), matéria orgânica (M.O), capacidade de troca catiônica (CTC), saturação por base (V)

Além do número de variáveis de entrada, o tipo de variável também demonstrou exercer uma forte influência sobre o treinamento de RNAs. As variáveis escolhidas para as RNAs treinadas já demonstraram alta correlação com a capacidade de adsorção dos solos para herbicidas, tais como matéria orgânica (TAKESHITA et al., 2019), pH (HU et al., 2021), argila (JAMSHIDI, M. H, 2022) e CTC (JIANG et al., 2020). Essas variáveis também foram importantes para a adsorção do metribuzin em diferentes solos e minerais de argila

(MAJUMDAR et al., 2007, URSELER et al., 2009; CHENG et al., 2021). Apesar do bom treinamento das RNAs usando essas variáveis, sugerindo que há uma relação entre elas e o Q_{max} , a RNA não é capaz de estimar com precisão novos casos. Agbaogun et al. (2021) também observaram o *overfitting* em modelos baseados em *Adaptive-Neural-based Fuzzy Inference System* devido ao uso de algumas propriedades do solo durante o treinamento, destacando a importância da seleção prévia de variáveis para formação de modelos com alta capacidade de generalização.

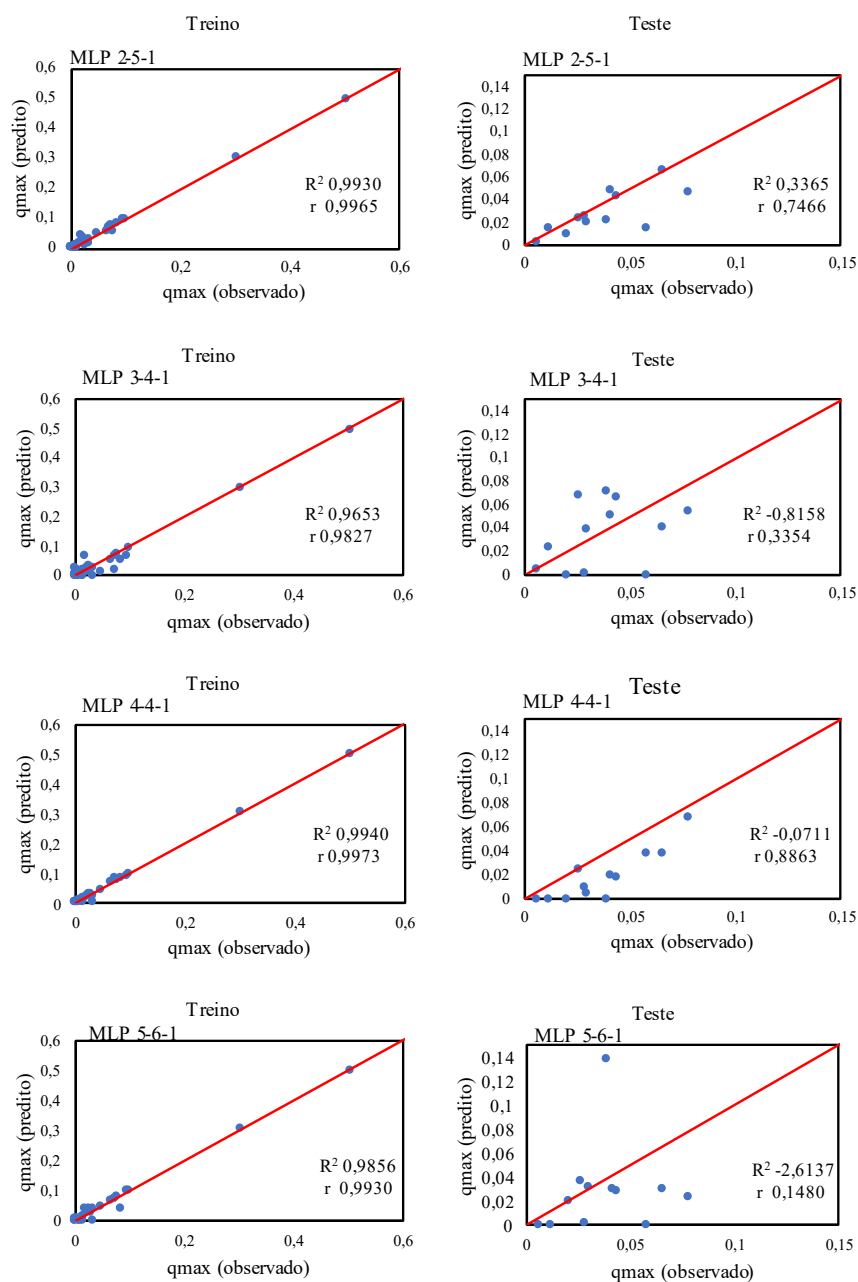


Figura 2: Gráficos de dispersão da capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) observados versus o Q_{max} predito para o herbicida metribuzin.

3.2 Uso de Redes Neurais Artificiais (RNAs) para predição de Q_{max} utilizando *feature selection* (FS)

Após a análise de *feature selection* (FS), as variáveis classificadas quanto seu grau de importância em relação ao Q_{max} . Diferentes RNAs foram treinadas e testadas variando o número de entradas entre 2 a 5. Desta maneira, a comparação entre a importância do método FS para seleção de entradas da RNA foi possível devido a exclusão do efeito relacionado ao número de variáveis de entrada.

Tabela 5. Importância dos preditores para a capacidade máxima de sorção dos solos (Qmax) para o metribuzin de acordo com a análise *feature selection*

Variáveis	Melhores preditores para Qmax	
	F-value	p-value
Mg ²⁺	16.86	0.00
pH	3.22	0.01
M.O	1.95	0.08
Areia	0.79	0.62
H+Al	0.79	0.59
K ⁺	0.76	0.62
Silte	0.67	0.69
Ca ²⁺	0.67	0.71
V	0.60	0.75
CTC	0.59	0.76
P	0.54	0.77
Argila	0.46	0.89
Al ³⁺	0.41	0.84
m	0.30	0.88

Os 5 melhores preditores em ordem decrescente de importância segundo a análise FS foram Mg²⁺, pH, M.O, Areia e H + Al (Tabela 5). Essas variáveis foram combinadas para construção das RNAs. Quando maior a importância do preditor selecionado pela análise de FS, maior a capacidade de variável para representar as variações existentes entre os dados. O Mg²⁺ foi a variável com maior importância segundo a FS, contrariando os relatos da literatura que tem atribuído pouca ou nenhuma importância dessa propriedade do solo para sorção de herbicidas. A argila, comumente correlacionada com a capacidade de sorção de solo, não apresentou grande importância para predição do valor de Qmax. Por outro lado, a variável Areia mostrou a quarta maior importância entre as variáveis. Desta maneira, a maior ou menor presença de coloides de argila capazes de adsorver herbicidas pode ser representada indiretamente pelo teor de areia do solo devido ao alto grau de correlação negativa entre a areia e argila. Diversos trabalhos já demonstraram a alta correlação negativa entre os teores de areia e argila no solo (ASH-SHU'ARA, WALE, 2018. PATLE et al., 2019.).

Todas as RNAs apresentaram bom desempenho na etapa de treinamento, com altos valores de R² (variando entre 0,94 a 0,99) e R (variando entre 0,97 a 0,99) e baixos valores relativos de MAE (variando entre 0,004 a 0,016) e RMSE (variando entre 0,007 a 0,25). Os valores de MBE foram baixos para todas as RNAs no treinamento, variando entre -0,0005 e

0,007 (Tabela 6). Apesar do alto desempenho durante o treinamento, a RNA com 2 entradas não alcançou boa performance na etapa de teste, com baixos valores de R^2 (-1,62) e R (0,28) e altos valores relativos de MAE (0,025) e RMSE (0,033) (Tabela 6). A seleção das 2 variáveis com maior importância para explicar as variações de Q_{max} não resultou no treinamento de RNA com alta capacidade generalização, exibindo a existência de *overfitting* ao considerar o pH e Mg^{+2} como variáveis de entrada.

As RNAs com 3, 4 e 5 variáveis selecionadas a partir da análise de FS tiveram melhor desempenho na etapa de teste comparado a RNA com 2 entradas (Tabela 6 e Figura 3). A RNA com melhores índices no teste foi a RNA com 3 variáveis (Mg^{+2} , pH e MO), exibindo valores de R^2 , R , MAE e RMSE iguais a 0,75, 0,89, 0,0078 e 0,01, respectivamente. A RNA com segundo melhor desempenho foi a com 4 variáveis de entrada (Mg^{+2} , pH e MO e Areia), com valores de R^2 , R , MAE e RMSE iguais a 0,71, 0,90, 0,009 e 0,011 (Tabela 6 e Figura 3). A RNA com 5 variáveis obteve o terceiro melhor desempenho, alcançando valores de R^2 , R , MAE e RMSE iguais a 0,62, 0,88, 0,01 e 0,013. A adição do atributo M.O à RNA melhorou a aprendizagem da rede aos dados de treinamento, resultando em uma maior precisão das estimativas na fase de teste.

Apesar da menor importância da M.O comparado a Mg^{+2} e pH para representar as variações de Q_{max} , segundo a análise FS, o uso da primeira foi fundamental para evitar o *overfitting* das redes. No entanto, a inserção dos atributos Areia e H^+Al à RNA com maior número de entradas reduziu a performance das redes no teste comparado a RNA com 3 entradas. Esses resultados demonstram como a seleção de variáveis de entrada foi importante para minimizar o *overfitting*. Pequenas alterações no tipo de variáveis aplicadas como entrada tendenciaram as RNAs a encontrar padrões de comportamento reais em dados ruidosos.

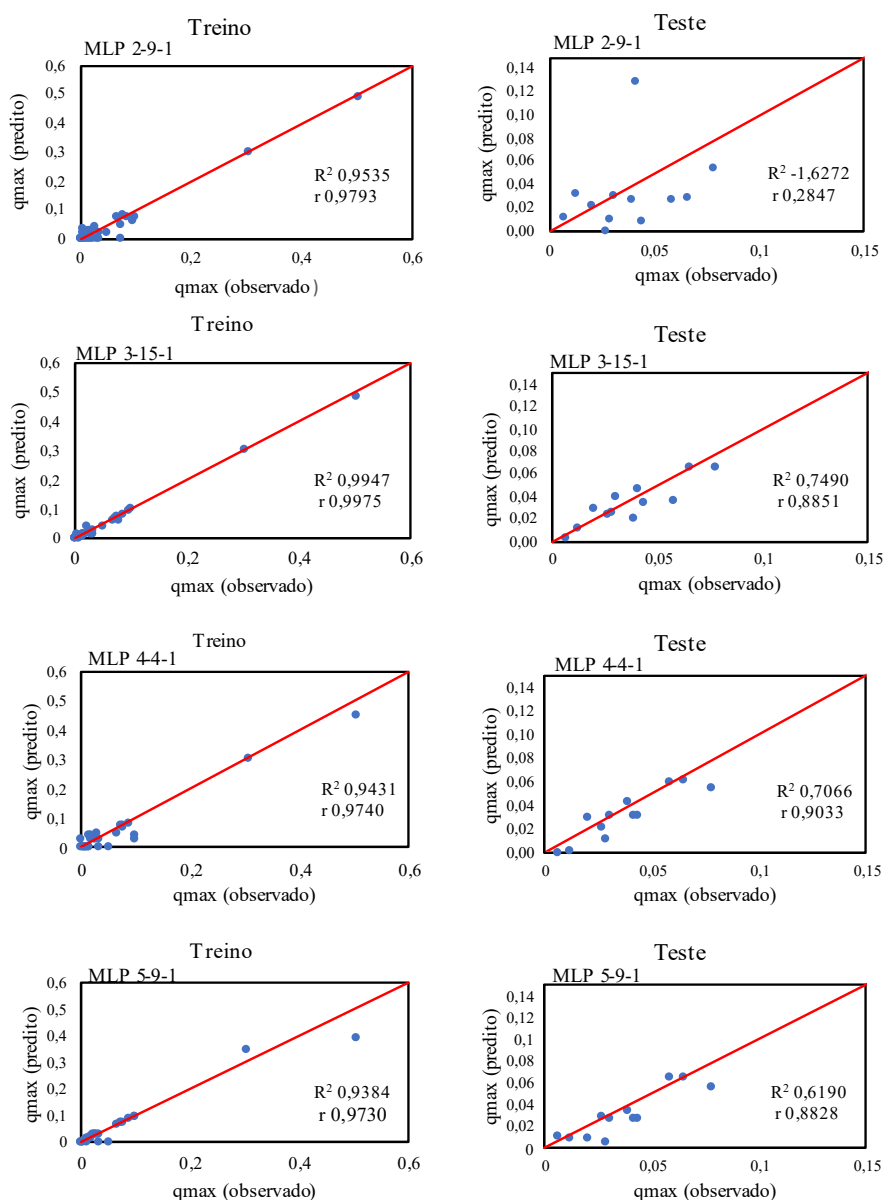


Figura 3: Gráficos de dispersão dos capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) dos valores observados e preditos pelas RNAs com *feature selection* durante a fase de treino (esquerda) e teste (direita).

Tabela 6. Desempenho das redes neurais artificiais (RNAs) durante as etapas de treinamento e teste para estimar a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) do herbicida metribuzin.

	Número de variáveis de entrada			
	2	3	4	5
Função de ativação (camada oculta)	Tangente Hiperbólica	Logística	Logística	Logística
Função de ativação (camada de saída)	Tangente Hiperbólica	Logística	Tangente Hiperbólica	Logística
Arquitetura da rede	2 - 9 - 1	3 - 15 - 1	4 - 4 - 1	5 - 6 - 1
Entradas	Mg ²⁺ ; pH	Mg ²⁺ ; pH; M.O.	Mg ²⁺ ; pH; M.O Areia	Mg ²⁺ ; pH; M.O Areia; H+Al
Treino				
MBE	-0,0074	-0,0005	-0,0059	-0,0053
MAE	0,0163	0,0044	0,0161	0,0097
RMSE	0,0217	0,0074	0,0241	0,0250
r	0,9793	0,9975	0,9740	0,9730
R ²	0,9535	0,9947	0,9431	0,9384
Teste				
MBE	-0,0046	-0,0038	-0,0067	-0,0078
MAE	0,0249	0,0078	0,0090	0,0099
RMSE	0,0333	0,0103	0,0111	0,0127
r	0,2847	0,8851	0,9033	0,8828
R ²	-1,6272	0,7490	0,7066	0,6190

Erro médio de estimativa (MBE), erro absoluto médio (MAE), raiz quadrada do erro médio (RMSE) coeficiente correlação de Pearson (r), coeficiente de determinação (R²), magnésio (Mg²⁺), potencial hidrogeniônico (pH), matéria orgânica (M.O).

O pH apresentou maior importância relativa para os dois modelos com melhor desempenho (3 e 4 variáveis de entrada), com 47,58 % e 47,52 % segundo a análise de sensibilidade (Figura 4). O metribuzin é uma base fraca com p_{ka} igual 1. Consequentemente, o estado iônico desse herbicida é sensível a variações no valor de pH do solo. De maneira geral, a adsorção desse herbicida aumenta gradativamente devido à redução do pH do solo (LANDGRAF; DA SILVA; REZENDE, 1998). A redução do pH do solo aumenta a concentração de íons H⁺ na solução do solo. Nessa condição, o íon H⁺ se liga ao metribuzin na região do grupo amino e no anel triazina (KAUR; RANI; BHULLAR, 2022). Uma vez em estado catiônico, o metribuzin se liga fortemente as cargas negativas do solo via atração eletrostática. O efeito do pH sobre a adsorção do metribuzin já foi reportado por Kah e Brown

(2007), observando uma alta correlação entre a variação do pH e a capacidade de adsorção desse herbicida. De forma similar, Maqueda et al. (2009) relataram a redução da dissipação do metribuzin em solos com baixos valores de pH, evidenciando a maior adsorção aos colóides negativos do solo que indisponham a molécula aos processos de degradação.

A M.O demonstrou segunda maior importância (36,39 %) para a RNA com 3 entradas e terceira maior importância (19,35 %) para a RNA de 4 entradas (Figura 3). Inúmeros trabalhos já relataram o papel da matéria orgânica na adsorção de pesticidas orgânicos (GIORI et al., 2014; BONFLEUR et al., 2015; GÁMIZ et al., 2018). Na maioria dos estudos, a M.O aumentou a adsorção do metribuzin (VINTHER et al., 2008; RODRÍGUEZ-CRUZ, et al., 2012). A M.O do solo possui uma alta complexidade quanto as características dos grupos químicos predominantes, permitindo o estabelecimento de diferentes ligações físicas e químicas, tais como de van-der-valls, eletrostáticas, dipolo-dipolo e dipolo-induzido, com pesticidas orgânicos (YU et al., 2020; GOTSMEY et al., 2021). Essa característica da M.O é explorada por inúmeros estudos para redução da mobilidade de pesticidas, reduzindo o potencial de contaminação ambiental dessas moléculas.

A importância relativa do Mg^{2+} nas MPLs 3-15-1 e 4-4-1 foi igual a 16,03 % e 20,38 %, respectivamente (Figura 4). A relevância do magnésio nos processos adsorptivos é raramente discutido na literatura. Apenas alguns trabalhos relatam o efeito desse atributo sobre a sorção de pesticidas orgânicos. Os estudos indicam que cátions mono ou bivalentes podem precipitar pesticidas orgânicos (CHAGAS et al., 2018; PEIXOTO et al., 2015; DRZEWIECKA-ANTONIK et al., 2017b). Além da adsorção e absorção, a precipitação também compõe o processo de sorção de moléculas pelo solo um solo. Provavelmente, o Mg^{2+} pode estabelecer ligações entre as moléculas de metribuzin em regiões de maior eletronegatividade da molécula. Outra hipótese relacionada a importância do Mg^{2+} como variável preditiva de Q_{max} é devido a possível competição alostérica entre metribuzin e esse cátion por sítios negativos de adsorção no solo, afetando a capacidade máxima de sorção dos solos para esse herbicida. Kah e Brown (2007) também relatou o Mg^{2+} como o melhor preditor para a adsorção do metribuzin, bem como outros herbicidas de reação básica.

Na RNA com 4 variáveis, a importância relativa da Areia foi igual 12,75 % (Figura 3). Apesar da menor contribuição da areia em relação a outras variáveis, o valor absoluto atribuído a areia foi próximo ao valor referente a Mg^{2+} e M.O. De maneira geral, a argila possui um papel mais importante para a sorção de herbicidas no solo como reportado por estudos anteriores (MANZOTTI, DOS SANTOS, 2019.). A argila possui sítios negativos e positivos capazes de

adsorverem moléculas orgânicas, principalmente via ligação eletrostática (MANGONI; DIAS; CONSTANTINO, 2015). No entanto, a correlação negativa entre areia e argila pode explicar a variação entre a capacidade máxima de adsorção dos solos estudados aqui. Diversos trabalhos já mostraram essa correlação negativa entre esses atributos (FIRMINO et al., 2008, SILVA et al., 2013, FREITAS et al., 2014).

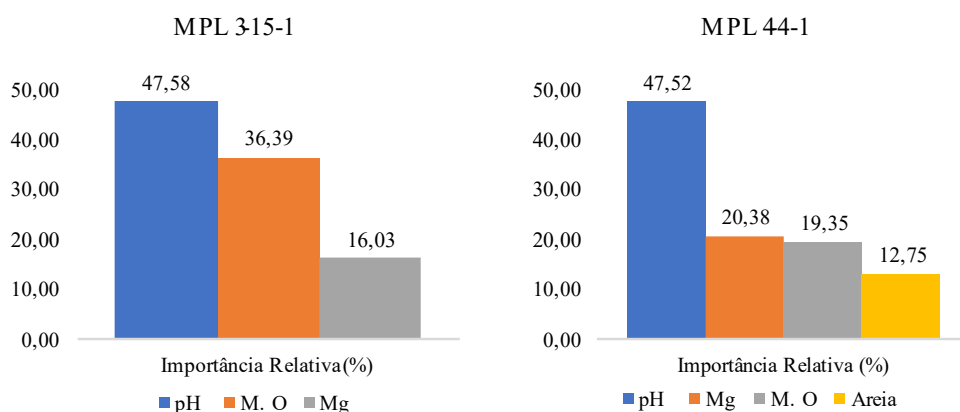


Figura 4: Gráficos da importância relativa das variáveis nas redes com melhor desempenho para a estimação da capacidade máxima de adsorção (Q_{max}).

3.3 Comparação dos resultados das redes obtidas com e sem *feature selection*

As RNAs com duas entradas treinadas, sem e com seleção de variáveis por FS, demonstraram um padrão similar para os valores preditos e observados durante o treinamento. No entanto, a RNA com variáveis selecionadas por FS não obteve melhor performance para predição durante a fase de teste comparado a RNA sem a seleção FS (Figura 5).

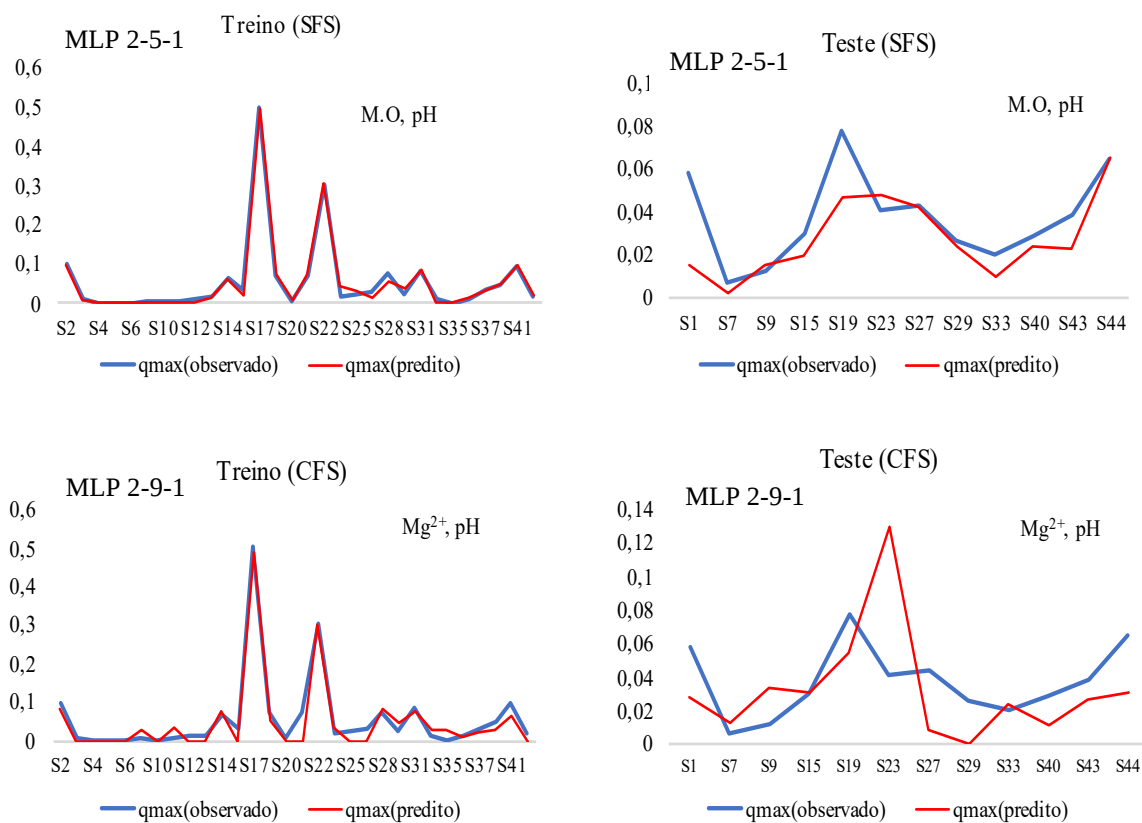


Figura 5: Gráficos dos valores do Qmax observados e preditos das MLPs de duas entradas, e sem *feature selection* (SFS) e com *feature selection* (CFS).

Apesar de ambas RNAs não demonstrarem boa capacidade preditiva no teste, a seleção de variáveis por FS não foi capaz de melhorar a aprendizagem da RNA para melhores desempenhos. Independente do procedimento para seleção de variáveis, o uso de apenas 2 entradas foi insuficiente para evitar o *overfitting* durante o treinamento das redes, resultando em baixa capacidade de generalização. Uma alternativa para evitar o *overfitting* é reduzir o número de variáveis de entrada (YING, 2019). Esse procedimento torna o modelo menos complexo, com menor número de dimensões, e pode impedir o excesso de ajuste do modelo aos dados de treinamento. No entanto, essa estratégia não foi eficaz para o estudo da capacidade máxima de sorção dos solos ao herbicida metribuzin, uma vez que a adoção de apenas duas variáveis já proporcionou a ocorrência de *overfitting*.

Independente do procedimento de seleção de variáveis, as RNAs com três entradas também alcançaram alto desempenho durante o treinamento. No entanto, a RNA com seleção via FS mostrou maior precisão para previsão de Qmax comparado a RNA sem seleção via FS

durante o teste. A RNA sem seleção via FS superestimou os valores para os solos S9, S15, S23, S27, S29, S43 e subestimou para os solos S1, S7, S19, S33, S40, S44 (Figura 6).

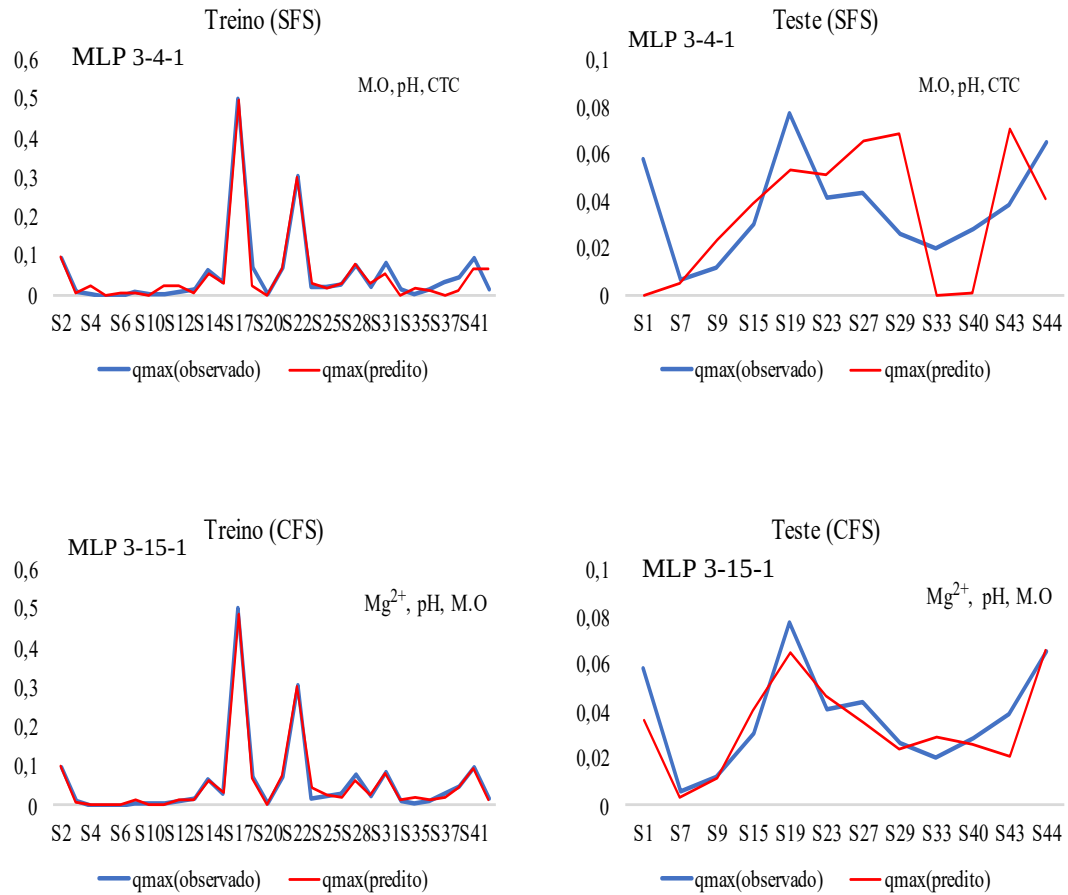


Figura 6: Gráficos dos valores do Qmax observados e preditos das MLPs de 3 entradas, sem *feature selection* (SFS) e com *feature selection* (CFS).

As RNAs com quatro entradas também mostraram bom desempenho durante o treino, independentemente do método de seleção de variáveis. A seleção via FS também proporcionou melhor desempenho para RNA durante o teste quando adotadas quatro variáveis comparado a RNA sem seleção via FS, porém, ambas as redes subestimaram os valores preditos (Figura 7). Esse comportamento também foi observado quando cinco variáveis de entrada foram adotadas para RNAs com e sem FS. Apesar da melhor performance no teste para a RNA com FS comparada a RNA sem FS, ambas demonstraram a ocorrência de *overfitting* e subestimação dos valores preditos (Figura 8).

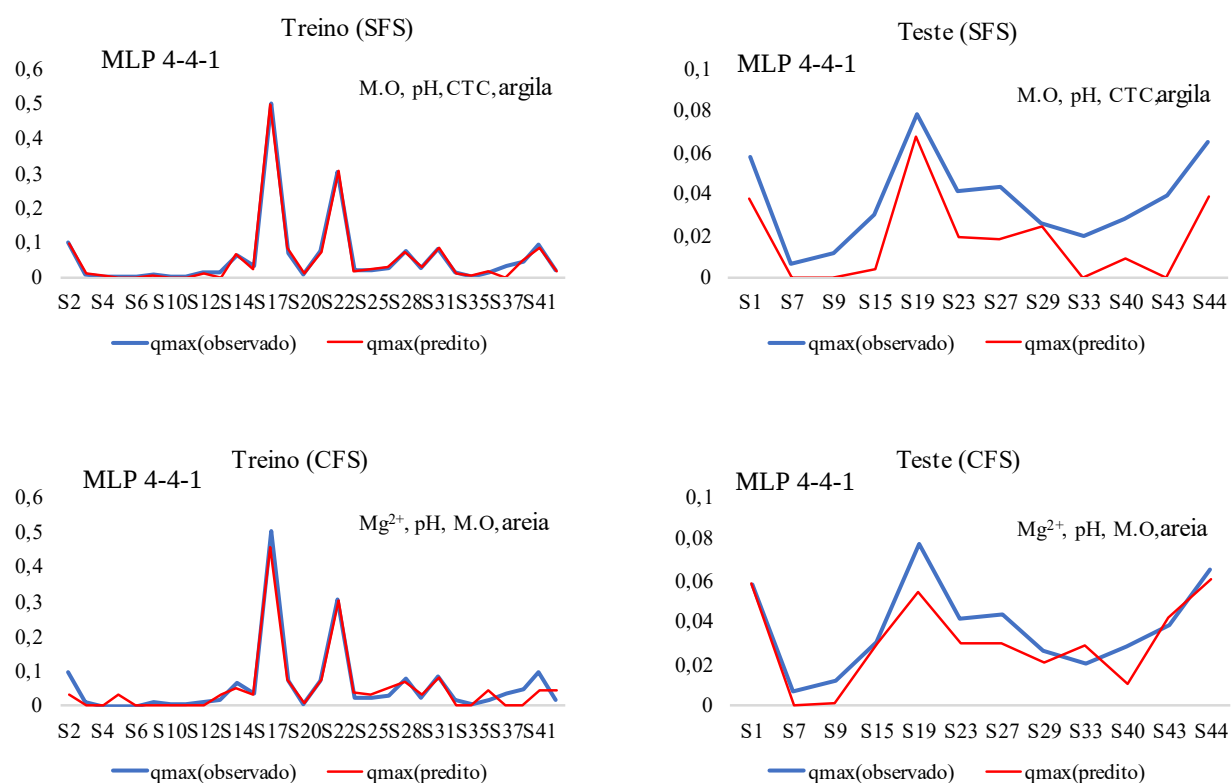


Figura 7: Gráficos dos valores do Qmax observados e preditos das MLPs de 4 entradas, e sem *feature selection* (SFS) e com *feature selection* (CFS).

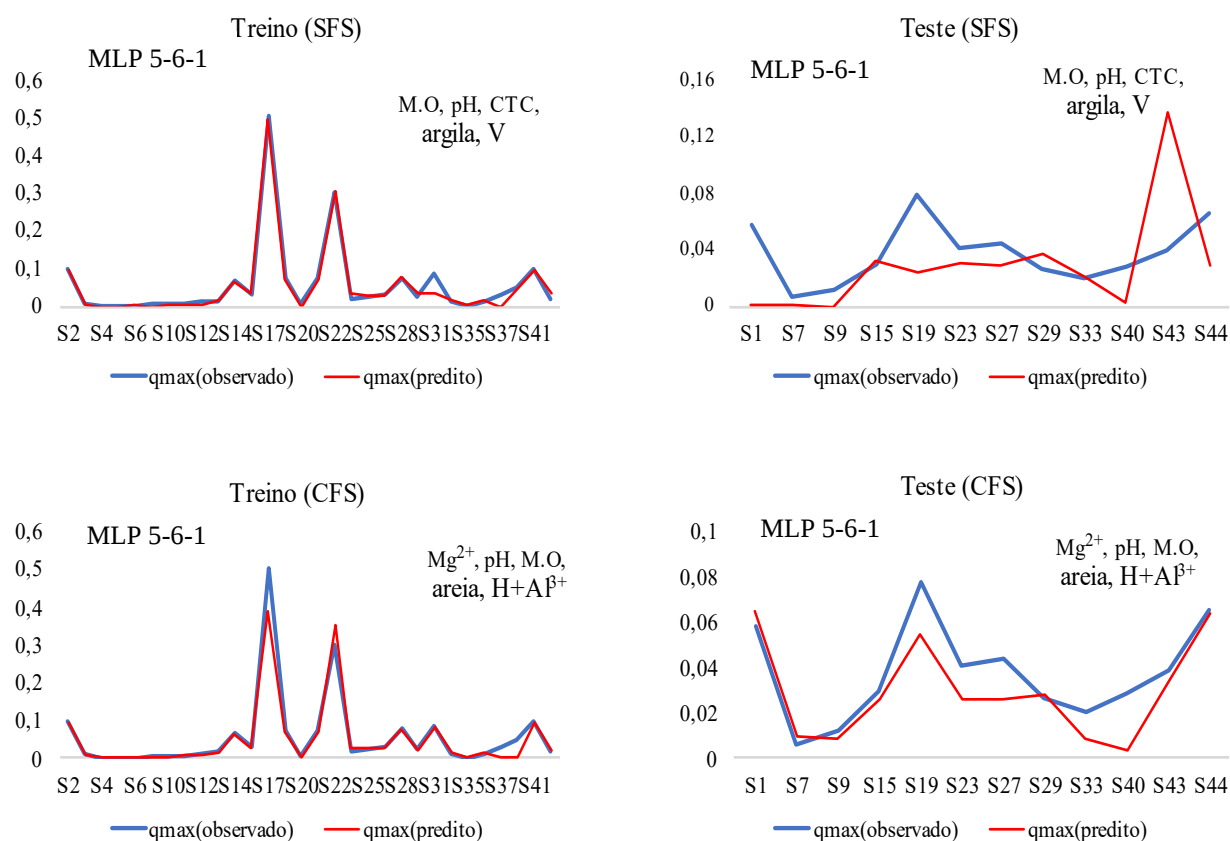


Figura 8: Gráficos dos valores do Qmax observados e preditos das MLPs de 5 entradas, e sem *feature selection* (SFS) e com *feature selection* (CFS).

A adoção da técnica de FS foi eficiente para seleção das variáveis que melhor descreveram o comportamento de Qmax entre os solos durante o treinamento das RNAs. A seleção via FS não melhorou o desempenho das RNAs no treinamento, porém essa técnica incluiu variáveis que reduziram o *overfitting*, proporcionando maior precisão das RNAs durante a fase de teste, característica fundamental para modelos visando o suporte a tomada de decisão. Mesmo adotando a análise FS, o treinamento da RNA com cinco variáveis tendenciou a um *overfitting*, sugerindo que para o tamanho do banco de dados adotado nesse trabalho o menor número de dimensões de entrada favorece a aprendizagem e a generalização do modelo. O aumento no número de solos no banco de dados para treinamento e teste das RNAs pode melhorar a performance dos modelos criados (SCHITTENKOPF; DECO; BRAUER, 1997). Os autores sugerem que a formação de um extenso banco de dados, incluindo uma maior diversidade de solos, deve ser impulsionada para criação de modelos com maior precisão para estimar a capacidade de sorção dos solos.

Propomos nesse trabalho uma nova alternativa para recomendação de doses de herbicidas pré-emergentes baseada nos valores preditos para capacidade máxima de sorção

(Q_{max}) de uma solos para o metribuzin. Nessa proposta, as doses podem ser definidas de acordo com o valor relativo de Q_{max} de cada solo predito a partir das variáveis pH, M.O e Mg²⁺ pela MLP 3-15-1. A Equação 10 abaixo retorna as doses a serem aplicadas ao solo:

$$\text{Equação (10): } Dose_{min} + \left(\frac{(Dose_{max} - Dose_{min})}{(Q_{max_i} - Q_{max_j})} * Q_{max_{predito}} \right)$$

Onde: Dose_{min} e Dose_{max} representam a dose mínima e máxima recomendada pela bula comercial, Q_{max_i} e Q_{max_j} representam a capacidade máxima e mínima de sorção estimada pela RNA a partir do banco de dados desse estudo e Q_{max_{predito}} é a capacidade máxima de sorção estimada pela RNA para casos (solos).

Uma comparação entre as doses recomendadas por uma das bulas comerciais disponíveis para o metribuzin e pela metodologia proposta foi realizada considerando a recomendação para a cultura do café. Os resultados dessa comparação entre os métodos são mostrados na Tabela 7. A recomendação proposta pela bula comercial sugeriu a máxima dose (2,0 L/ha) para a maioria dos solos do conjunto de testes, com valor. Por outro lado, as doses definidas com base na capacidade máxima de sorção estimada para os solos do conjunto de teste variaram entre 1,01 a 1,13 L/ha (Tabela 7).

Tabela 7. Comparação entre as doses recomendadas pela bula comercial (Sencor[®] 480) e pelo modelo proposto baseado na dose predita pela rede neural artificial MPL 3-15-1

Solo	M.O	Teor de argila (%)	Classe textural	¹ Dose recomendada	
				Bula comercial	Modelo de RNA
S1	3,40	50,24	Argila	2,00	1,07
S7	0,72	20,11	Franco Argilo Arenosa	1,50	1,01
S9	0,84	2,57	Areia	1,00	1,02
S15	2,38	45,88	Argila	2,00	1,08
S19	2,46	56,77	Argila	2,00	1,13
S23	2,85	40,76	Argila	2,00	1,09
S27	3,17	47,73	Argila	2,00	1,07
S29	3,39	55,60	Argila	2,00	1,05
S33	3,76	44,52	Franco Argilo Arenosa	1,50	1,06
S40	4,84	61,21	Muito Argilosa	2,00	1,05
S43	4,43	37,95	Argila Arenosa	1,50	1,04
S44	2,95	47,92	Argila	2,00	1,13

¹Dose recomendada pela bula comercial variando entre 1,0 a 2,0 L/ha para a cultura do café. Acesso: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/ap_produto_form_detalhe_cons?p_id_produto_formulado_tecnico=7687&p_tipo_janela=NEW.

Teoricamente, quanto maior a capacidade de sorção do solo menor a quantidade de herbicida na fase aquosa disponível para absorção via semente e radícula da planta daninha (). Esse cenário pode reduzir a eficiência de controle de plantas daninhas para herbicidas como metribuzin quando aplicados em pré-emergência. De fato, estudos já demonstraram que a capacidade de sorção do solo avaliado analiticamente tem correlação diretamente proporcional ao nível de intoxicação de culturas bioindicadores (MELO et al., 2010; DAN et al., 2011). Desta maneira, existe uma maior coerência para as doses recomendadas através do novo método proposto baseado nos valores estimados de Q_{max} . Para os solos dentro do conjunto de teste houve uma baixa variação entre os valores de Q_{max} , considerando a variação total para todo banco de dados (treinamento e teste). Consequentemente, uma baixa variação para as doses é esperada a fim de manter a mesma quantidade de herbicida disponível na fase aquosa do solo para controle eficaz de plantas daninhas.

Nitidamente, a recomendação baseada apenas na M.O, teor de argila e classe textural pode levar a recomendação de doses equivocadas considerando a real capacidade de sorção do solo. A maioria dos solos do conjunto de teste receberam classificação argilosa, sugerindo a dose máxima recomendada pela bula comercial. No entanto, essas doses foram superestimadas dado a capacidade de sorção desses solos estimadas pela RNA. É importante destacar também que os valores estimados pela RNA e os valores medidos analiticamente foram muito próximos, com erro relativo médio de 14% (porcentagem estimada com base no valor de RMSE dos modelos MLP 3-15-1).

Doses de herbicidas pré-emergentes superestimadas podem causar problemas ambientais e agronômicos. Do ponto de vista ambiental, doses elevadas de herbicidas aplicadas ao solo podem aumentar o risco de lixiviação de herbicidas em regiões chuvosas, uma vez que uma maior quantidade de herbicidas está disponível na fase aquosa (CARNEIRO et al., 2020). Altas concentrações de herbicida na fase aquosa do solo também podem causar problemas agronômicos, seja intoxicando a cultura devido a perda de seletividade (KUDSK, P.; STREIBIG, 2003) ou intoxicando culturas plantadas em sucessão devido ao aumento da persistência da molécula no ambiente (FERRIS, HAIGH, 2018)

4. CONCLUSÃO

As variáveis de entrada do primeiro teste não apresentam modelos de redes neurais artificiais (RNAs) que fossem eficientes na predição da capacidade máxima de sorção (Q_{max}). No teste com *feature selection* os modelos com 3 e 4 entradas demonstram a melhor performance para a predição de Q_{max} . As variáveis entradas que proporcionam modelos com melhor desempenho são o pH, a matéria orgânica e o magnésio. Esses parâmetros são as propriedades do solo que demonstram maior importância relativa na obtenção de RNAs com alta capacidade de estimar o Q_{max} para o herbicida metribuzin em diferentes solos. Os valores estimados de Q_{max} pela RNA podem evitar a recomendação equivocada do metribuzin comparado a recomendação baseada apenas na classe textural do solo.

.

REFERÊNCIAS

- ABDIPOUR, M.; YOUNESSI-HMAZEKHANLU, M.; RAMAZANI, S. H. R. Artificial neural networks and multiple linear regression as potential methods for 341 modeling seed yield of safflower (*Carthamus tinctorius* L.). *Industrial crops and 342 products*, v. 12, p. 185-194, 2019.
- AGBAOGUN, B. K. et al. Modelling of the adsorption of urea herbicides by tropical soils with an Adaptive-Neural-based Fuzzy Inference System. **Journal of Chemometrics**, v. 35, n. 5, 17, 2021.
- AGROFIT, M. A. P. A. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2019.
- AHANGAR, A. G.; SHABANI, A. Predicting Soil Sorption Coefficients of an Environmental Pollutant Herbicide (Diuron) Using a Neural Network Model. **Health Scope**, v. 3, n. 2, 6, 2014.
- ALI, R. K.; HULYA, K. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 332-339, 15, 2010.
- ASAD, M. H.; BAIS, A. Weed detection in canola fields using maximum likelihood classification and deep convolutional neural network. **Information Processing in Agriculture**, dez. 2019.
- ASH-SHU'ARA, M. S.; WALE, A. Effect of Addition of Coarse Sand Particles on Engineering Properties of Clay Soil. **International journal of Civil, Structural, Environmental and Infrastructure Engineering Research and Development**, v. 8, n. 4, p. 23-30, 2018.
- BACHRI, O. S.; KUSNADI, M. H.; NURHAYATI, O. D. Feature selection based on CHI square in artificial neural network to predict the accuracy of student study period. **International Journal of Civil Engineering and Technology**, v. 8, n. 8, 2017.
- BORGES, M. P. S. et al. Multivariate modeling application to determine the behavior of picloram in soils: a laboratory trial. **Archives of Agronomy and Soil Science**, p. 1–14, 6 fev. 2022.
- 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.
- BRAGA, A. P. et al. (Ed.). *Redes neurais artificiais: teoria e aplicações*. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 226 p 2007.
- BREITENBACH, J. et al. Bleaching herbicide norflurazon inhibits phytoene desaturase by competition with the cofactors. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.49, n.11, p.5270-5272, 2001.
- CARNEIRO, G. D. O. P. et al. Herbicide mixtures affect adsorption processes in soils under sugarcane cultivation. **Geoderma**, v. 379, p. 114626, 2020.

CARNEIRO, V.Q. Rede neural e lógica fuzzy aplicadas no melhoramento do feijoeiro. 2015.118p. Dissertação (Mestrado em Genética e Melhoramento) - UFV, Viçosa - MG, 2015.

CHA, J. S. et al. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1–15, ago. 2016

CHAGAS, P. S. F et al. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2019

CHAHAL, K. S. et al. A Hitchhiker's Guide On Distributed Training Of Deep Neural Networks. **Journal of Parallel and Distributed Computing**, v. 137, p. 65–76, mar. 2020.

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.

CHENG, Hefa; ZHANG, Rong; CHEN, Gang. Sorption of four s-triazine herbicides on natural zeolite and clay mineral materials with microporosity. **Fundamental Research**, v. 1, n. 3, p. 285-295, 2021. CHICCO, D.; WARRENS, M. J.; JURMAN, G. The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE, MAE, MAPE, MSE and RMSE in regression analysis evaluation. **PeerJ Computer Science**, v. 7, p. e623, 5, 2021.

DAN, H. A. et al. Atividade residual de herbicidas pré-emergentes aplicados na cultura da soja sobre o milho cultivado em sucessão. **Planta Daninha**, v. 29, p. 437-445, 2011.

DE CARVALHO, Fernando Tadeu; BATISTA, Carlos Eduardo. Seletividade de herbicida sobre o crescimento inicial da cana-de-açúcar: I-metribuzin. **Revista Cultura Agronômica**, v. 27, n. 2, p. 228-235, 2018.

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**, v. 65, n. 9, p. 1183–1195, 13 dez. 2018.

DYRMANN, M.; KARSTOFT, H.; MIDTIBY, H. S. Plant species classification using deep convolutional neural network. **Biosystems Engineering**, v. 151, p. 72–80, 2016.

DRZEWIECKA-ANTONIK, A. et al. Coordination environment of new Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with 4-bromophenoxyacetic acid: Structural, spectroscopic and theoretical studies. **Polyhedron**, v. 133, p. 54-62, 2017b

FERRIS, I. G.; HAIGH, B. M. Herbicide persistence and movement in Australian soils: Implications for agriculture. In: **Pesticide Interactions in Crop Production**. CRC Press, p. 133-160, 2018.

FREITAS, M. A. M. et al. Sulfentrazone sorption in different types of soil by bioassays. **Planta Daninha**, v. 32, n. 2, p. 385-392, 2014.

GÁMIZ, B. et al. Biochar Soil Additions Affect Herbicide Fate: Importance of Application Timing and Feedstock Species. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 15, p. 3109–3117, 5 abr. 2017.

GARBELLINI, G. S. et al. Metodologias eletroanalíticas para a determinação de herbicidas triazínicos por voltametria de onda quadrada e técnicas de deconvolução. **Química Nova**, v. 30, p. 2025-2034, 2007.

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

GONÇALVES, V. A. et al. Sorption of indaziflam in brazilian soils with different pH values. **Revista Caatinga**, v. 34, n. 3, p. 494–504, 2021.

GOTSMEY, M. et al. Exploring the structure and dynamics of proteins in soil organic matter. **Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics**, v. 89, n. 8, p. 925-936, 2021.

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**, v. 25, n. 13, p. 12419–12433, 2018.

HENRIKSEN, T.; SVENSMARK, B.; JUHLER, R. K. Analysis of Metribuzin and transformation products in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatographic–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 957, n. 1, p. 79–87, 2002.

HESS, F. D. Light-dependent herbicides: an overview. *Weed Science*, Cambridge, v. 48, n. 2, p. 160-170, 2000.

HU, M. et al. Insight into the adsorption mechanisms of ionizable imidazolinone herbicides in sediments: kinetics, adsorption model, and influencing factors. **Chemosphere**, v. 274, p. 129655, 2021.

IOOSS, B.; LEMAÎTRE, P. A Review on Global Sensitivity Analysis Methods. **Uncertainty Management in Simulation-Optimization of Complex Systems**, p. 101–122, 2015.

KAH, M.; BROWN, C. D. Prediction of the Adsorption of Ionizable Pesticides in Soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 6, p. 2312–2322, 13, 2007.

KAUR, P.; RANI, G.; BHULLAR, M. S. Persistence of metribuzin in aridisols as affected by various abiotic factors and its effect on soil enzymes. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, p. 1–20, 17, 2022.

KUDSK, P.; STREIBIG, J. C. Herbicides—a two-edged sword. **Weed Research**, v. 43, n. 2, p. 90-102, 2003.

JAMSHIDI, M. H. et al. The Adsorption and Degradation of 2, 4-D Affected by Soil Organic Carbon and Clay. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 108, n. 1, p. 151-157, 2022.

JIANG, Y et al. Single and competitive sorption of sulfadiazine and chlortetracycline on loess soil from Northwest China☆. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114650, 2020.

LANDGRAF, M. D.; DA SILVA, S. C.; O. REZENDEM. O. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, n. 1-2, p. 155–164, jul. 1998.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LÓPEZ-PIÑEIRO, A. et al. Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with olive mill waste of different degrees of organic matter maturity. **Journal of Environmental Management**, v. 122, p. 76–84, 2013.

LIU, Z.-W.; LIANG, F.-N.; LIU, Y.-Z. Artificial neural network modeling of biosorption process using agricultural wastes in a rotating packed bed. **Applied Thermal Engineering**, v. 140, p. 95–101, 2018.

MAHMOODI, F.; DARVISHI, P.; VAFERI, B. Prediction of coefficients of the Langmuir adsorption isotherm using various artificial intelligence (AI) techniques. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 15, n. 12, p. 2747–2757, 3, 2018.

MAJUMDAR, Kaushik; SINGH, Neera. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. **Chemosphere**, v. 66, n. 4, p. 630-637, 2007. MANCUSO, M. A. C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo (“Carryover”). **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 10, n. 2, p. 151, 10, 2011.

MANGONI, A. P.; DIAS, P. M.; CONSTANTINO, V. L. A versatilidade das argilas e as propriedades dos sítios superficiais de interação. **Eclética Química Journal**, v. 40, n. 1, p. 192, 26, 2015.

MANZOTTI, F.; DOS SANTOS, O. A. A. Evaluation of removal and adsorption of different herbicides on commercial organophilic clay. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 11, p. 1515-1532, 2019.

MAQUEDA, Celia et al. Effects of soil characteristics on metribuzin dissipation using clay–gel-based formulations. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 57, n. 8, p. 3273-3278, 2009.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MEHDIZADEH, M. et al. Impacts of different organic amendments on soil degradation and phytotoxicity of metribuzin. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 8, n. S1, p. 113–121, 2019.

MELO, C. A. D. et al. Efeito residual de sulfentrazone, isoxaflutole e oxyfluorfen em três solos. **Planta daninha**, v. 28, p. 835-842, 2010.

MENDES, K. F.; IONOUÉ, M. H.. Herbicidas no ambiente: Impacto e detecção. **Digitaliza Conteúdo**, 2022.

MONTEIRO, A. L. et al. A new alternative to determine weed control in agricultural systems

based on artificial neural networks (ANNs). **Field Crops Research**, v. 263, p. 108075, abr. 2021.

MONTEIRO, A. L. Uso de regressão linear múltipla e redes neurais artificiais na estimativa da interferência de plantas daninhas em cultivos agrícolas. p. 101, 2020. Tese de Doutorado (Pós-Graduação) – UFERSA, Mossoró-RN, 2020.

MORENO-PÉREZ, J. et al. Artificial neural network-based surrogate modeling of multi-component dynamic adsorption of heavy metals with a biochar. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5389–5400, ago. 2018.

NARAYANAN, N. et al. Optimization of isotherm models for pesticide sorption on biopolymer-nanoclay composite by error analysis. **Chemosphere**, v. 173, p. 502-511, 2017

NASCIMENTO, R. F., et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development: guidelines for testing of chemicals, adsorption-desorption using a batch equilibrium method, 106. OECD, Paris, France, p. 44, 2000.

OLIVEIRA JR, R. S. et al. Mecanismo de ação de herbicidas. In Oliveida RS et al. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, p. 141-192, 2011 **Part B**, v. 49, n. 5, p. 352-360, 2011

PATLE, G. T. et al. Estimation of infiltration rate from soil properties using regression model for cultivated land. **Geology, Ecology, and Landscapes**, v. 3, n. 1, p. 1-13, 2019.

PEIXOTO, M. M. et al. Study of the Stepwise Deprotonation Reactions of Glyphosate and the Corresponding pKa Values in Aqueous Solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 21, p. 5241-5249, 2015.

PICON, A. et al. Deep convolutional neural networks for mobile capture device-based crop disease classification in the wild. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 161, p. 280–290, 2019.

RODRÍGUEZ-CRUZ, M. et al. Influence of pine or oak wood on the degradation of alachlor and metalaxyl in soil. **Journal of environmental management**, v. 95, p. S228-S232, 2012.

SCHITTENKOPF, C.; DECO, G.; BRAUER, W. Two Strategies to Avoid Overfitting in Feedforward Networks. **Neural Networks**, v. 10, n. 3, p. 505–516, 1997.

SILVA, G. R. et al. Sorção do fomesafen em solos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 31, p. 971-977, 2013.

SILVA, I. N., SPATTI, D. H; FLAUZINO, R. A. Redes neurais artificiais para engenharia e ciências aplicadas. 2ª ed. São Paulo, 2016

SILVA, T. S. et al. Use of neural networks to estimate the sorption and desorption coefficients of herbicides: A case study of diuron, hexazinone, and sulfometuron-methyl in Brazil. **Chemosphere**, v. 236, p. 124333, 2019

.

SOARES, F.C., et al. Redes neurais artificiais na estimativa da retenção de água do solo. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.44, n.2, p.293-300, 2015

SOUSA-NETO, V. Modificação química da casca do coco bruto (*Cocos nucifera*) para remoção de cobre(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo. 2012. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - UFC, Fortaleza - CE, 2012.

SOUZA, M. F. et al. Machine learning models as an alternative to determine productivity losses caused by weeds. *Pest Management Science*, v. 77, n. 11, p. 5072–5085, 21 jul. 2021.

SUMAIYA THASEEN, I.; ASWANI KUMAR, C. Intrusion detection model using fusion of chi-square feature selection and multi class SVM. **Journal of King Saud University - Computer and Information Sciences**, v. 29, n. 4, p. 462–472, out. 2017.

TAKESHITA, V. et al. Effect of Organic Matter on the Behavior and Control Effectiveness of Herbicides in Soil. **Planta Daninha**, v. 37, 2019.

TENZA-ABRIL, A. J. et al. Prediction and sensitivity analysis of compressive strength in segregated lightweight concrete based on artificial neural network using ultrasonic pulse velocity. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 1173–1183, 2018.

TJUR, T. Coefficients of Determination in Logistic Regression Models—A New Proposal: The Coefficient of Discrimination. **The American Statistician**, v. 63, n. 4, p. 366–372, 2009.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. Metribuzin (Ref: DPX G2504). Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/469.htm>>. Acesso em: 15, 2022.

URSELER, Noelia et al. Atrazine behavior in an agricultural soil: adsorption–desorption, leaching, and bioaugmentation with *Arthrobacter* sp. strain AAC22. *Journal of Soils and Sediments*, v. 22, n. 1, p. 93-108, 2022.

UTHAYAKUMAR, H. et al. Growth of MWCNTs from *Azadirachta indica* oil for optimization of chromium(VI) removal efficiency using machine learning approach. **Environmental Science and Pollution Research**, 18, 2022.

VINTHER, F. P. et al. Field-Scale Variation in Microbial Activity and Soil Properties in Relation to Mineralization and Sorption of Pesticides in a Sandy Soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, n. 5, p. 1710–1718,. 2008.

YING, X. An Overview of Overfitting and its Solutions. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1168, n. 2, p. 022022, 2019.

YU, J. et al. Detection of broadleaf weeds growing in turfgrass with convolutional neural networks. **Pest Management Science**, v. 75, n. 8, p. 2211–2218, 2019.

YU, Z. et al. Importance of soil interparticle forces and organic matter for aggregate stability in a temperate soil and a subtropical soil. **Geoderma**, v. 362, p. 114088, mar. 2020

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho pretendeu selecionar variáveis de solos com diferentes atributos físicos e químicos capazes de prever a capacidade adsorptiva do metribuzin utilizando RNAs, a fim de permitir aos produtores a utilização de mecanismos eficazes e de fácil acesso, que irão auxiliá-los no controle de plantas daninhas, além de minimizar os impactos ambientais causados por essa molécula.

Os resultados obtidos nesse estudo mostram que o conhecimento empírico dos pesquisadores pode estar limitado devido as associações unilaterais entre a sorção e as propriedades do solo, pois, para o herbicida metribuzin as características dos solos tidas como mais relevantes, não foram capazes de gerar modelos de redes neurais artificiais (RNAs) que conseguissem estimar a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}), ocorrendo *overfitting* em todos os modelos.

Para sanar o problema do baixo desempenho das RNAs, a *feature selection* (FS) se mostrou uma ótima ferramenta, esse procedimento matemático encontrou padrões entre as variáveis dependentes e independentes, com isso, a capacidade de predição das redes foi melhorada, obtendo dois modelos com bom desempenho, especialmente a RNAs com 3 entradas.

O problema de *overfitting* foi resolvido pela FS, porém é necessário fazer mais estudo para aprimorar os modelos obtidos e aumentar sua eficiência de predição. Uma forma de fazer isso seria testando como variáveis de entradas, as propriedades do solo e as propriedades do herbicida, isso provavelmente aumentaria a capacidade de generalização das RNAs.

APÊNDICE I

Resultados obtidos pela RNA com duas entradas (SFS)						Resultados obtidos pela RNA com duas entradas (CFS)					
Treino	Q_{max} (obs)	Q_{max} (pre)	Teste	Q_{max} (obs)	Q_{max} (pre)	Treino	Q_{max} (obs)	Q_{max} (pre)	Teste	Q_{max} (obs)	Q_{max} (pre)

S2	0,0986	0,0971	S1	0,0580	0,015	S2	0,0986	0,0799	S1	0,0580	0,0280
S3	0,0091	0,0092	S7	0,0064	0,0017	S3	0,0091	7,06E-09	S7	0,0064	0,0132
S4	0,0007	0,00054	S9	0,012	0,0154	S4	0,0007	1,81E-04	S9	0,0120	0,0339
S5	0	0,0033	S15	0,0301	0,0197	S5	0	1,50E-05	S15	0,0301	0,0315
S6	0	0,0019	S19	0,078	0,0469	S6	0	8,00E-06	S19	0,078	0,0552
S8	0,0079	0,0026	S23	0,0412	0,0476	S8	0,0079	0,0274	S23	0,0412	0,1297
S10	0,0038	0,0043	S27	0,0436	0,0425	S10	0,0038	7,56E-10	S27	0,0436	0,0090
S11	0,0049	0,0046	S29	0,0263	0,0235	S11	0,0049	0,033282	S29	0,0263	0,0003
S12	0,0127	0,0025	S33	0,0202	0,0096	S12	0,0127	1,82E-09	S33	0,0202	0,0233
S13	0,0151	0,0162	S40	0,0285	0,0244	S13	0,0151	1,60E-05	S40	0,0285	0,0114
S14	0,0656	0,0605	S43	0,0389	0,0225	S14	0,0656	0,0755	S43	0,0389	0,0273
S16	0,0327	0,0203	S44	0,0652	0,0652	S16	0,0327	7,00E-06	S44	0,0652	0,0305
S17	0,5031	0,4976				S17	0,5031	0,4881			
S18	0,0713	0,0713				S18	0,0713	0,0511			
S20	0,0055	0,0064				S20	0,0055	4,19E-10			
S21	0,0734	0,0745				S21	0,0734	3,25E-07			
S22	0,3041	0,3045				S22	0,3041	0,3010			
S24	0,02	0,0457				S24	0,02	0,0315			
S25	0,0236	0,0298				S25	0,0236	0,000034			
S26	0,0287	0,0116				S26	0,0287	8,64E-08			
S28	0,0768	0,0555				S28	0,0768	0,0813			
S30	0,0247	0,0378				S30	0,0247	0,0464			
S31	0,0848	0,0861				S31	0,0848	0,0743			
S32	0,0138	0,0014				S32	0,0138	0,0292			
S35	0,0026	0,0054				S35	0,0026	0,0255			
S36	0,0141	0,0122				S36	0,0141	0,0130			
S37	0,0328	0,0328				S37	0,0328	0,0246			
S38	0,0482	0,0481				S38	0,0482	0,0253			
S41	0,0962	0,0962				S41	0,0962	0,0627			
S42	0,0183	0,0194				S42	0,0183	2,53E-09			

Capacidade máxima de adsorção (Qmax), rede neural artificial (RNA), Observados (Obs), preditos (pre), análise sem feature selection (SFS), análise com feature selection (CFS)

APÊNDICE II

Resultados obtidos pela RNA com 3 entradas (SFS)						Resultados obtidos pela RNA com 3 entradas (CFS)					
Treino	Qmax (obs)	Qmax (pre)	Teste	Qmax (obs)	Qmax (pre)	Treino	Qmax (obs)	Qmax (pre)	Teste	Qmax (obs)	Qmax (pre)
S2	0,0986	0,0998	S1	0,0580	3,53E-07	S2	0,0986	0,1009	S1	0,058	0,0359
S3	0,0091	0,0086	S7	0,0064	0,0050	S3	0,0091	0,0101	S7	0,0064	0,0036
S4	0,0007	0,0271	S9	0,012	0,0239	S4	0,0007	0,0020	S9	0,012	1,13E-02
S5	0	0,0028	S15	0,0301	0,0389	S5	0	0,0012	S15	0,0301	0,0399
S6	0	0,0093	S19	0,078	0,0534	S6	0	1,30E-05	S19	0,078	0,0652
S8	0,0079	0,0077	S23	0,0412	0,0510	S8	0,0079	0,0118	S23	0,0412	0,0464
S10	0,0038	3,37E-07	S27	0,0436	0,0660	S10	0,0038	0,003452	S27	0,0436	0,0351
S11	0,0049	0,0239	S29	0,0263	0,0687	S11	0,0049	7,23E-10	S29	0,0263	0,0242
S12	0,0127	0,0239	S33	0,0202	0,0000	S12	0,0127	0,0114	S33	0,0202	0,0289
S13	0,0151	0,0060	S40	0,0285	0,0014	S13	0,0151	0,0149	S40	0,0285	0,0256
S14	0,0656	0,0537	S43	0,0389	0,0709	S14	0,0656	0,0606	S43	0,0389	0,0209
S16	0,0327	0,0313	S44	0,0652	0,0413	S16	0,0327	0,0300	S44	0,0652	0,0655
S17	0,5031	0,4992				S17	0,5031	0,4907			
S18	0,0713	0,0255				S18	0,0713	0,0711			
S20	0,0055	1,30E-05				S20	0,0055	0,0043			
S21	0,0734	0,0712				S21	0,0734	0,0739			
S22	0,3041	0,3031				S22	0,3041	0,3057			
S24	0,02	0,0305				S24	0,02	0,0437			
S25	0,0236	0,0177				S25	0,0236	0,0273			
S26	0,0287	0,0308				S26	0,0287	0,0188			
S28	0,0768	0,0781				S28	0,0768	0,0612			
S30	0,0247	0,0342				S30	0,0247	0,0254			
S31	0,0848	0,0583				S31	0,0848	0,0847			
S32	0,0138	4,60E-07				S32	0,0138	0,0163			
S35	0,0026	0,0215				S35	0,0026	0,0180			
S36	0,0141	0,0132				S36	0,0141	0,0138			
S37	0,0328	2,00E-05				S37	0,0328	0,0180			
S38	0,0482	0,0135				S38	0,0482	0,0455			
S41	0,0962	0,0692				S41	0,0962	0,0958			
S42	0,0183	0,0676				S42	0,0183	0,0172			

Capacidade máxima de adsorção (Qmax), rede neural artificial (RNA), Observados (Obs), preditos (pre), análise sem feature selection (SFS), análise com feature selection (CFS)

APÊNDICE III

Resultados obtidos pela RNA com 4 entradas (SFS)						Resultados obtidos pela RNA com 4 entradas (CFS)					
Treino	Qmax (obs)	Qmax (pre)	Teste	Qmax (obs)	Qmax (pre)	Treino	Qmax (obs)	Qmax (pre)	Teste	Qmax (obs)	Qmax (pre)
S2	0,0986	0,0990	S1	0,058	0,0376	S2	0,0986	0,0303	S1	0,058	0,0590
S3	0,0091	0,0090	S7	0,0064	7,00E-06	S3	0,0091	2,00E-06	S7	0,0064	0,0001
S4	0,0007	0,0045	S9	0,012	4,00E-06	S4	0,0007	0,0007	S9	0,012	0,0007
S5	0	3,04E-07	S15	0,0301	0,0040	S5	0	0,0303	S15	0,0301	0,0303
S6	0	1,00E-05	S19	0,078	0,0679	S6	0	2,79E-08	S19	0,078	0,0545
S8	0,0079	0,0047	S23	0,0412	0,0194	S8	0,0079	0,0007	S23	0,0412	0,0303
S10	0,0038	2,72E-07	S27	0,0436	0,0185	S10	0,0038	0,0001	S27	0,0436	0,0303
S11	0,0049	1,00E-06	S29	0,0263	0,0245	S11	0,0049	0,0007	S29	0,0263	0,0205
S12	0,0127	0,0125	S33	0,0202	0,0001	S12	0,0127	0,0007	S33	0,0202	0,0291
S13	0,0151	0,0005	S40	0,0285	0,0090	S13	0,0151	0,0299	S40	0,0285	0,0108
S14	0,0656	0,0669	S43	0,0389	0,0001	S14	0,0656	0,0491	S43	0,0389	0,0427
S16	0,0327	0,0216	S44	0,0652	0,0385	S16	0,0327	0,0303	S44	0,0652	0,0602
S17	0,5031	0,4988				S17	0,5031	0,4547			
S18	0,0713	0,0828				S18	0,0713	0,0742			
S20	0,0055	8,94E-03				S20	0,0055	0,0050			
S21	0,0734	0,0757				S21	0,0734	0,0740			
S22	0,3041	0,3038				S22	0,3041	0,3047			
S24	0,02	0,0206				S24	0,02	0,0373			
S25	0,0236	0,0211				S25	0,0236	0,0315			
S26	0,0287	0,0305				S26	0,0287	0,0478			
S28	0,0768	0,0750				S28	0,0768	0,0681			
S30	0,0247	0,0300				S30	0,0247	0,0305			
S31	0,0848	0,0827				S31	0,0848	0,0837			
S32	0,0138	8,73E-03				S32	0,0138	0,0027			
S35	0,0026	0,0035				S35	0,0026	0,0005			
S36	0,0141	0,0165				S36	0,0141	0,0427			
S37	0,0328	2,10E-05				S37	0,0328	0,0003			
S38	0,0482	0,0455				S38	0,0482	3,60E-05			
S41	0,0962	0,0870				S41	0,0962	0,0426			
S42	0,0183	0,0189				S42	0,0183	0,0427			

Capacidade máxima de adsorção (Qmax), rede neural artificial (RNA), Observados (Obs), preditos (pre), análise sem feature selection (SFS), análise com feature selection (CFS)

APÊNDICE IV

Resultados obtidos pela RNA com 5 entradas (SFS)						Resultados obtidos pela RNA com 5 entradas (CFS)					
Treino	Qmax (obs)	Qmax (pre)	Teste	Qmax (obs)	Qmax (pre)	Treino	Qmax (obs)	Qmax (pre)	Teste	Qmax (obs)	Qmax (pre)
S2	0,0986	0,0985	S1	0,058	0,0007	S2	0,0986	0,0929	S1	0,058	0,0649
S3	0,0091	0,0018	S7	0,0064	1,68E-04	S3	0,0091	0,0099	S7	0,0064	0,0099
S4	0,0007	2,60E-05	S9	0,012	8,00E-06	S4	0,0007	8,62E-08	S9	0,012	0,0082
S5	0	4,60E-05	S15	0,0301	0,0325	S5	0	0,0003	S15	0,0301	0,0257
S6	0	0,0027	S19	0,078	0,0239	S6	0	7,90E-05	S19	0,078	0,0550
S8	0,0079	1,00E-05	S23	0,0412	0,0300	S8	0,0079	9,90E-05	S23	0,0412	0,02595
S10	0,0038	0,0036	S27	0,0436	0,0292	S10	0,0038	0,0057	S27	0,0436	0,02652
S11	0,0049	0,0060	S29	0,0263	0,0373	S11	0,0049	0,0073	S29	0,0263	0,02835
S12	0,0127	0,0019	S33	0,0202	0,0202	S12	0,0127	0,0116	S33	0,0202	0,0083
S13	0,0151	0,0149	S40	0,0285	0,0019	S13	0,0151	0,0154	S40	0,0285	0,0039
S14	0,0656	0,0652	S43	0,0389	0,1375	S14	0,0656	0,0660	S43	0,0389	0,03348
S16	0,0327	0,0371	S44	0,0652	0,0295	S16	0,0327	0,0261	S44	0,0652	0,0642
S17	0,5031	0,4984				S17	0,5031	0,3885			
S18	0,0713	0,0716				S18	0,0713	0,0711			
S20	0,0055	1,00E-05				S20	0,0055	0,0042			
S21	0,0734	0,0738				S21	0,0734	0,0731			
S22	0,3041	0,3041				S22	0,3041	0,3504			
S24	0,02	0,0357				S24	0,02	0,0282			
S25	0,0236	0,0253				S25	0,0236	0,0265			
S26	0,0287	0,0283				S26	0,0287	0,0262			
S28	0,0768	0,0768				S28	0,0768	0,0757			
S30	0,0247	0,0372				S30	0,0247	0,0238			
S31	0,0848	0,0370				S31	0,0848	0,0850			
S32	0,0138	0,0152				S32	0,0138	0,0143			
S35	0,0026	0,0033				S35	0,0026	0,0002			
S36	0,0141	0,0138				S36	0,0141	0,0147			
S37	0,0328	4,00E-06				S37	0,0328	1,12E-04			
S38	0,0482	0,0475				S38	0,0482	0,0011			
S41	0,0962	0,0961				S41	0,0962	0,0970			
S42	0,0183	0,0358				S42	0,0183	0,0183			

Capacidade máxima de adsorção (Qmax), rede neural artificial (RNA), Observados (Obs), preditos (pre), análise sem feature selection (SFS), análise com feature selection (CFS)

