



## IV-04 - EMPREGO DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL NA OBTENÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE FERRO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DOCE.

### **Grazielle Rocha dos Santos<sup>(1)</sup>**

Doutora em Engenharia Ambiental na área de Recursos Hídricos/ Meio Ambiente pelo PROAMB/UFOP. Engenheira Ambiental pela mesma instituição. Atuando na área de monitoramento de bacias hidrográficas com aplicação de estatística multivariada. Docente da Universidade do Estado de Minas Gerais.

### **Meiriele Expedito Pinta Mendes**

Estudante de graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto. Membro do Programa de Educação Tutorial desde 2022.

### **Gabriela Mol Alvim Gomes**

Estudante de graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Ouro Preto. Membro do Programa de Educação Tutorial desde 2022.

### **Gilmare Antônia da Silva**

Graduada em Química (Licenciatura) pela Universidade Federal de São João del-Rei (2001), mestrado em Agroquímica pela Universidade Federal de Viçosa (2003) e doutorado em Ciências (área de concentração Química Analítica) pela Universidade Estadual de Campinas (2007). Atualmente é Professora Associada II da Universidade Federal de Viçosa/MG, tendo iniciado a carreira docente na Universidade Federal de Ouro Preto/MG, pelo período de 2008 a 2020. Atua em Química Analítica com ênfase em quimiometria, métodos de separação, preparo de amostras, análises ambientais e de traços e análise de alimentos.

### **Aníbal da Fonseca Santiago**

Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Civil da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa (2006), Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (2008) e Doutor em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Viçosa (2013). Tem experiência na área de tratamento simplificado de águas residuárias e produção de biomassa algal.

**Endereço** <sup>(1)</sup>: Campus Morro do Cruzeiro, Bauxita, Ouro Preto, MG. CEP:35400-000. Brasil. Tel (31) 999386287. Email: grazielle.santos@aluno.ufop.edu.br

## **RESUMO**

A presente pesquisa teve como principal objetivo aplicar ferramentas de inteligência artificial (IA) para avaliação da qualidade da água em corpos d'água no Alto rio Doce. Essa região é marcada pela intensa atividade minerária, principalmente exploração do ferro devido ao Quadrilátero Ferrífero e tornou-se mundialmente conhecida pelo rompimento da barragem de Fundão. Nesse contexto este estudo se estruturou pelo desenvolvimento de 10 campanhas de amostragem mensais, realizadas em quatro dias consecutivos. Foram estabelecidas sete estações em locais afetados e não afetados pelo rejeito, monitorando as concentrações de ferro. Os dados de monitoramento indicam que os valores elevados teores de ferro mensurados em algumas amostragens, ainda superiores aos estabelecidos pela legislação, oriundos dos rejeitos ainda estão presentes nas regiões impactadas. A IA se desenvolveu com a aplicação da *Partial Least Squares* (PLS) aos dados obtidos com as leituras de absorvância na região do UV-Vis e dados de concentração de ferro. Todos os modelos apresentaram um coeficiente de correlação acima de 0,9; sendo o modelo de melhor exatidão com coeficiente de calibração de 0,98 e validação de 0,94; indicando uma excelente exatidão nas predições.

**PALAVRAS-CHAVE:** bacia hidrográfica do rio Doce, concentrações de ferro, desastre de Fundão, inteligência artificial, recuperação ambiental, absorvância na região do UV-Vis.



A demanda pelo uso das águas doces do planeta acompanha o crescimento populacional, que, segundo as Nações Unidas, apresenta uma previsão de aumento de 30% até 2050. Concomitante ocorre o aumento da utilização desse recurso em atividades como agricultura, geração de energia e indústrias, sendo necessário proteção às fontes da água, para que todos os usuários possam acessá-la. Avaliações da qualidade da água são desafiadoras, tanto pela variabilidade espaço-temporal do recurso, quanto aos distintos padrões que cada uso múltiplo requer e, nesse contexto, o monitoramento se mostra como uma prática essencial (SENER et al., 2017).

A qualidade da água dos rios está atrelada a fatores naturais e antropogênicos recorrentes na sua área de drenagem. Para o primeiro grupo algumas características como topografia, variação da temperatura, índices pluviométricos e propriedades litológicas são quesitos de relevância. O escoamento superficial, por exemplo, pode intensificar a entrada de nutrientes nos ecossistemas fluviais, assim como as diferentes estações do ano são fatores que interferem na quantidade de calor da água; alguns parâmetros como potencial hidrogeniônico (pH), alcalinidade e condutividade podem estar associadas a ocorrências litológicas (CABRIA, BARQUÍN e PEÑAS, 2016).

No campo das investigações de cunho ambiental destacam-se as realizadas por meio da espectroscopia, campo do conhecimento que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. O desenvolvimento de tecnologias computacionais, em ótica e eletrônica auxiliaram na aplicação dessa técnica analítica como ferramenta de monitoramento ambiental. A avaliação e o controle da qualidade dos diferentes compartimentos ambientais como água, solo e ar são de extrema relevância em vários cenários, e a aplicação de técnicas analíticas instrumentais que auxiliem na determinação de substâncias que tragam informações do nível de poluição tem-se mostrado como práticas relevantes.

Sendo a água um recurso fundamental, pesquisas científicas que atuem na determinação da sua qualidade de forma rápida, confiável e com custo reduzido são sempre necessárias. Variáveis que informam sobre a qualidade da água, como demanda química de oxigênio, microcontaminantes, íons indicadores de poluição, demais contaminantes orgânicos e inorgânicos, entre outros, podem ser mensurados por diversas técnicas analíticas. As espectroscopias nas regiões do ultravioleta-visível (UV-Vis) tem se mostrado como técnicas promissoras para avaliação da qualidade da água, além de serem instrumentos que apresentam respostas rápidas, reduzindo o tempo e o custo das análises, e são eficientes e confiáveis (GUAN et al., 2018; COMINO et al., 2018). Nesse contexto, a utilização de técnicas analíticas espectroscópicas aliadas à inteligência artificial surge como uma proposta bastante promissora para avaliações de bacias hidrográficas.

A bacia hidrográfica do rio Doce (BHRD) é uma bacia de responsabilidade da união, presente nos estados de Minas Gerais (MG) e Espírito Santo (ES). Na porção mineira, para uma gestão mais descentralizada, o território hidrográfico é dividido em Unidades Estratégicas de Gestão (UEG), sendo a BHRD uma dessas unidades. Especificamente a UEG – Doce é dividida em cinco circunscrições hidrográficas, sendo esta pesquisa desenvolvida na circunscrição do rio Piranga (CHRP) (CBH DOCE, 2022). Nela estão localizadas as minas de Timbopeba e Alegria, pertencentes à Vale, e o complexo Minerário de Germano, de responsabilidade da empresa Samarco Mineração, sendo que neste último se localizava a barragem de Fundão, que se rompeu em novembro de 2015, liberando um volume da ordem de dezenas de milhões de m<sup>3</sup> de rejeitos na BHRD (REIS, 2019).

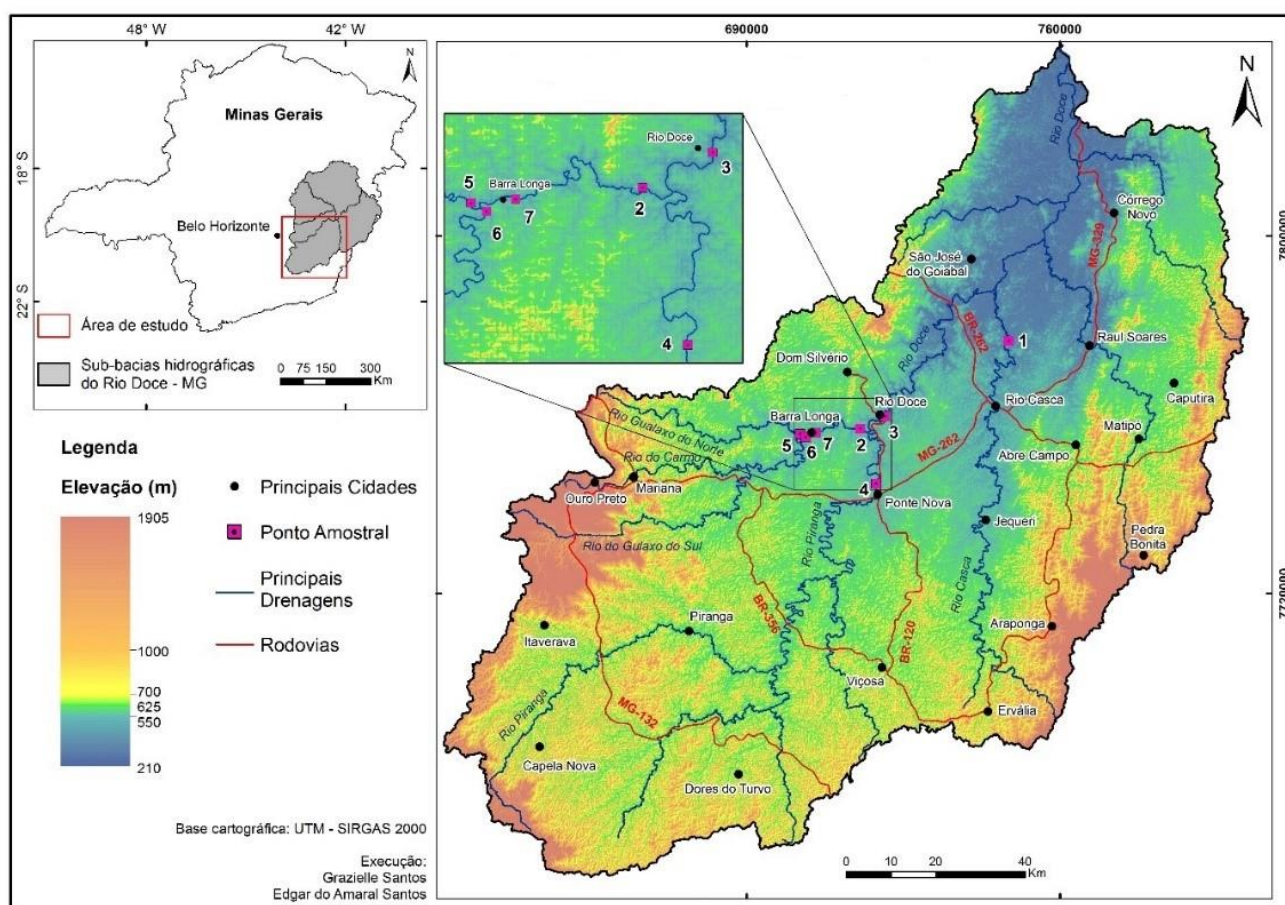
A Inteligência Artificial (IA) é definida como a ciência e a engenharia de fazer máquinas inteligentes. É uma área vasta e em expansão que está adentrando em todos os campos científicos, impulsionada principalmente pelo desenvolvimento tecnológico da computação e consequente elevada capacidade de geração de dados. Com a disponibilidade de ferramentas interativas é possível combinar algoritmos aprimorados que permitem treinar uma inteligência para que identifique padrões e faça inferências, considerando-se uma nova situação. Nesse contexto o objetivo desse projeto é avaliar a possível correlação entre concentrações de ferro e espectros obtidos nas regiões UV-Vis para amostras de água coletadas na CHRP - MG e desenvolver modelos matemáticos baseados na inteligência artificial para predição de ferro, por meio dos espectros UV-Vis em amostras futuras.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### 1. PONTOS DE AMOSTRAGENS

Esta pesquisa foi desenvolvida por meio de 10 campanhas de amostragem de água, realizadas mensalmente por quatro dias consecutivos, executadas de junho de 2019 a março de 2020. Foi estabelecido um total de sete pontos distribuídos (Figura 1) no Alto rio Doce; sendo que quatro destes estão localizados no exutório dos rios do Carmo, Casca, Gualaxo do Norte e Piranga; dois estão localizados no rio do Carmo, um antes e um após a confluência com o rio Gualaxo do Norte. O último ponto avaliado encontra-se no rio Doce, próximo a sua região de formação, caracterizada pela junção do rio do Carmo com o rio Piranga.

Figura 1 - Distribuição dos pontos de coleta na CHRP - MG



### 2. FERRO EM ÁGUA

Para a determinação dos metais realizou-se a filtração das amostras em membrana de celulose 0,45  $\mu\text{m}$ , sendo posteriormente transferidas para frascos de polietileno de 60 mL (previamente limpos com detergente neutro, água destilada e ultrapura), acidificadas com ácido nítrico 65% da marca Alphatec® em pH inferior a 2 para manter os metais em solução e preservadas a 4 °C. A determinação do ferro ( $\mu\text{g/L}$ ) foi realizada por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) no instrumento da marca Agilent 725.

### 3. ESTATÍSTICA DESCRITIVA



Os dados foram descritos usando o gráfico de violino. A avaliação foi realizada identificando o período sazonal a qual se refere; assim para cada ponto foram apresentados dois gráficos, um relacionado à estação seca e outro à chuvosa.

#### 4. ANÁLISE ESPECTRAL E ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS

As amostras das 10 campanhas foram filtradas em membrana de celulose para a obtenção dos espectros de varredura na região do UV-Vis, no qual foi utilizado um par de cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico, considerando água destilada para a leitura do branco. Afim de obter informações do comportamento das amostras e as leituras de absorbância, optou-se por aplicar a PCA aos dados de comprimentos de ondas das 10 campanhas realizadas.

#### 5. APLICAÇÃO DA IA PARA OBTENÇÃO DO FERRO

A ferramenta empregada neste trabalho foi a regressão parcial por mínimos quadrados, do inglês, *Partial Least Squares Regression* (PLS). Essa regressão é a mais simples e a mais utilizada das regressões multivariadas; é uma técnica que pode relacionar dados de espectrofotometria (matriz **X**) com dados de concentração (vetor **y**) (LIRA *et al.*, 2010). Com a aplicação da técnica exploratória (PCA) foi observada a nítida separação dos dados relacionada ao período sazonal, assim optou-se por realizar a calibração dividindo a matriz dos dados entre os períodos de estiagem e úmido. A construção do modelo foi composta por três etapas: calibração, validação e predição. A validação cruzada é uma etapa muito importante nas aplicações multivariadas porque ela fornece a estimativa do desempenho do modelo para dados não utilizados diretamente na calibração; nesse trabalho a validação aplicada foi *venetian blinds*. A predição é a etapa em que o analito de interesse é previsto em amostras novas, não utilizadas na construção do modelo. O desempenho do modelo foi avaliado de acordo com o coeficiente de determinação de calibração (Rcal) e de validação (Rval).

### RESULTADOS

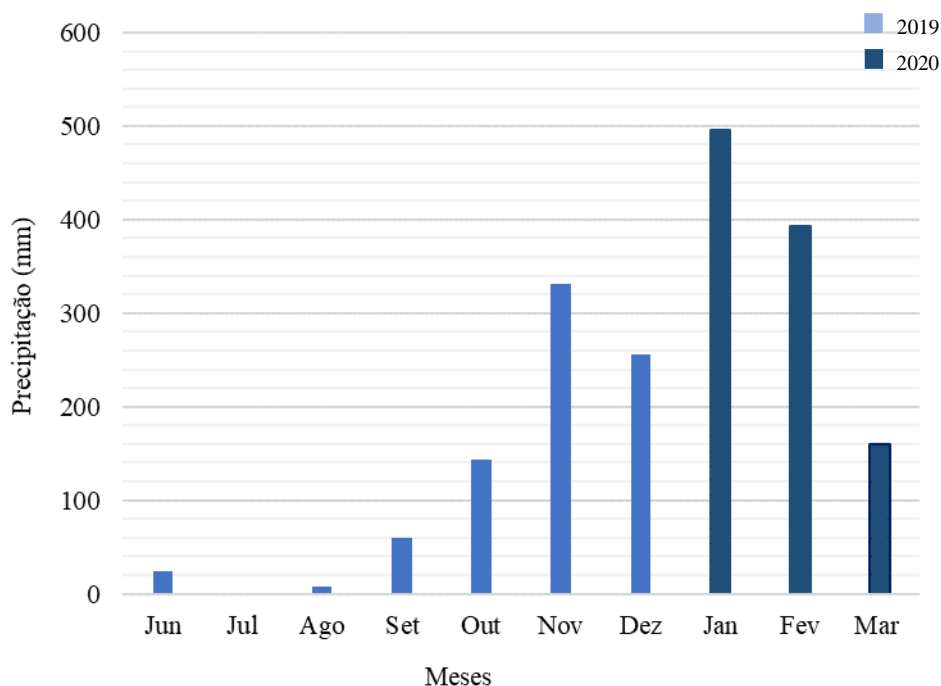
#### 1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A circunscrição hidrográfica do rio Piranga está inserida na bacia hidrográfica do rio Doce, totalmente localizada em território mineiro, e conta com uma área de cerca de 18.000 km<sup>2</sup>. É constituída principalmente pelos rios do Carmo, Casca, Matipó e Piranga, sendo esse último seu rio principal, possuindo uma extensão de 467,9 km. Abrange municípios na Zona da Mata e Campo das Vertentes, sendo a maior, com cerca de 70 municípios total ou parcialmente inseridos na bacia. Conta ainda com uma população de quase 700 mil pessoas que ocupam predominantemente ambientes urbanos (GUIMARÃES, 2018).

O Alto rio Doce apresenta um diverso leque de atividades econômicas, que por sua vez se relacionam aos usos permitidos do recurso dentro da bacia. As principais atividades se relacionam a indústria de laticínio, reflorestamento, lavouras de cana-de-açúcar, gado leiteiro, suinocultura, geração de energia elétrica e atividades de mineração (MIRANDA *et al.*, 2021). Em um levantamento realizado por Carneiro *et al.*, (2020) foram identificadas outorgas no Alto rio Doce relacionada abastecimento público; aquíicultura; consumo humano; criação animal; geração de energia; indústria; irrigação; mineração; paisagismo; recreação e serviços de manutenção no corpo d'água.

Litologicamente a bacia está incluída nas formações Dom Silvério, Complexo Mantiqueira, Barbacena, Suíte Ressaquinha, Complexo Acaiaca e Nova Lima. A vegetação original é a Mata Atlântica, bioma mais degradado do país, e na região avaliada o que se observa é a substituição da cobertura original por atividades agropecuárias. Entretanto em seu território existem 19 unidades de conservação na classe de Área de Proteção Ambiental (APA), com destaque para o Parque Estadual do Rio Doce. A classificação de Köppen, (1918) indica na região o clima tropical de altitude marcado por verões chuvosos e invernos secos. A variação anual da temperatura é de 19 °C, sendo a média das mínimas de 14 °C e das máximas de 26 °C (OLIVEIRA, 2016). A precipitação média anual da bacia, segundo IGAM (2010), é de 1221,4 mm; a Figura 2 mostra os valores pluviométricos na região durante o período avaliado nesta pesquisa.

**Figura 2 – Precipitação mensal observada no período de junho de 2019 a março de 2020 CHRP - MG.**



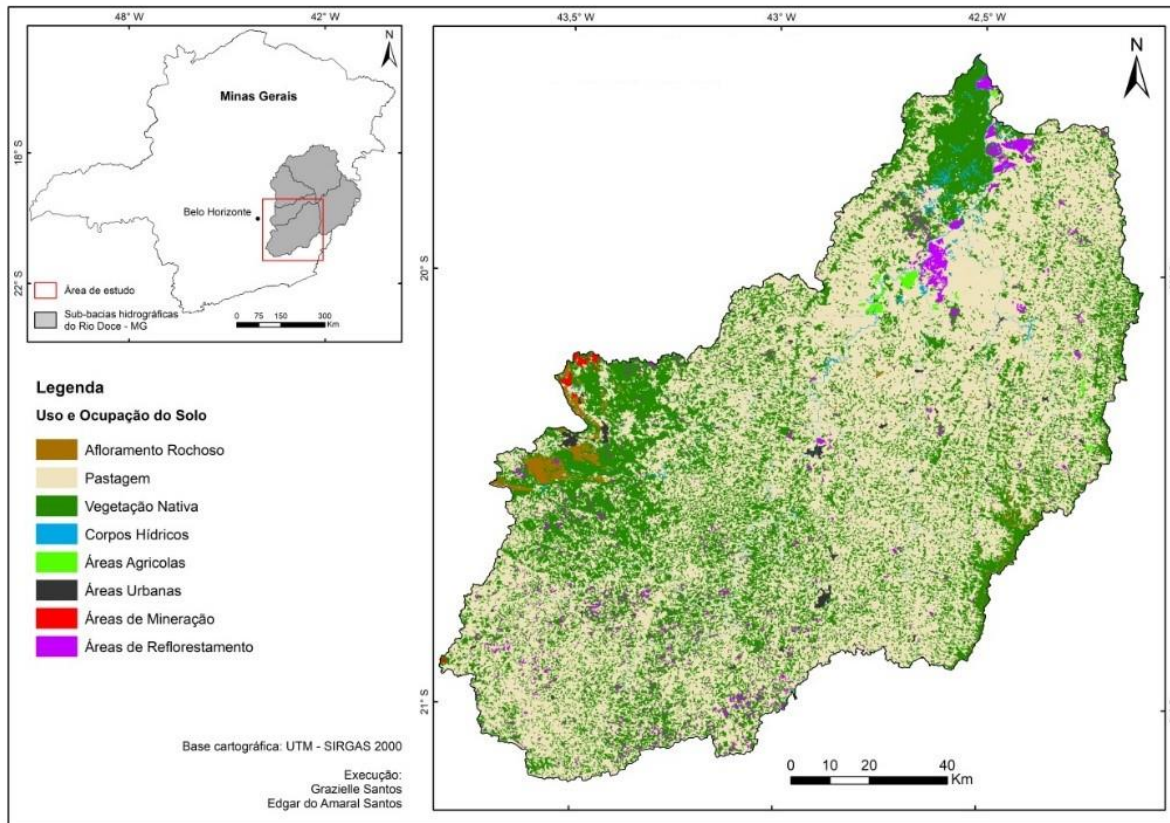
Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia, 2019/2020.

Legenda: Jan: janeiro, Fev: fevereiro, Mar: março, Jun: junho, Jul: julho, Ago: agosto, Set: setembro, Out: outubro, Nov: novembro, Dez: dezembro.

Um fator importante para avaliações integradas de bacias hidrográficas é a relação da qualidade de seu recurso com os padrões de uso do solo. Isso ocorre porque as distintas atividades representam diferentes riscos de poluição para as águas superficiais, além das características intrínsecas das áreas avaliadas. No caso das bacias brasileiras áreas urbanas e agrícolas são as práticas que mais degradam os recursos, e os efluentes agrícolas as maiores fontes de poluição difusa (MELLO *et al.*, 2020). A Figura 3 apresenta o mapa de uso do solo da CHRP - MG.


**Figura 3 – Mapa de uso do solo da circunscrição hidrográfica do rio Piranga - MG.**

Fonte: Autora, 2023.



Analisando a Figura 3 é notório que o território apresenta grandes extensões de pastagens. No Brasil este é o principal uso do solo, uma vez que o país é mundialmente o maior exportador de carne bovina. Camargo (2012) avaliando o uso do solo da CHRP – MG demonstrou que de 2001 a 2010 as áreas de pastagens aumentaram cerca de 6%. Levando em consideração que a área da bacia é de aproximadamente 18.000 km<sup>2</sup>, isso reflete um aumento de 1080 km<sup>2</sup>. Entre os impactos negativos das pastagens degradadas para os recursos hídricos cita-se o aumento da erosão e conseqüentemente maior aporte de nutrientes e sedimentos aos ecossistemas aquáticos, além do incremento da temperatura dos corpos d'água diminuindo o oxigênio dissolvido (MELLO *et al.*, 2020).

As áreas de reflorestamento presentes na bacia são principalmente para suprir a produção de carvão vegetal e celulose. Segundo Oliveira (2016) indústrias de celulose, aço e ferro, presentes na bacia, contribuem de forma significativa nas exportações do país. A Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF) estima que no estado de Minas Gerais as áreas de plantação de eucalipto chegam a  $1,5 \times 10^6$  hectares e, segundo Borges, Leite e Leite (2018) o vale do rio Doce possui cerca de  $1,5 \times 10^5$ .

Na atividade agrícola o destaque é para o cultivo da cana-de-açúcar, que no país representa a terceira maior cultura agrícola em área plantada e ocupava na Zona da Mata Mineira, em 2017, cerca de 8.000 hectares (DIAS, 2019). Na região avaliada as lavouras estão situadas nos municípios de Rio Casca, Ponte Nova, Piedade de Ponte Nova e Santo Antônio do Gramma, todos inseridos na CHRP - MG. As safras colhidas são utilizadas principalmente pela Usina Jatiboca Açúcar e Álcool, situada na cidade de Urucânia - MG. Em 2018, a usina produziu cerca de 6 milhões de litros de álcool hidratado, cerca de um bilhão de sacas de 50 kg de açúcar, 8,5 milhões de álcool anidro, e 22 mil toneladas de melaço (JATIBOCA, 2019).

Segundo Oliveira (2016) a CHRP - MG abriga uma população de 686 mil pessoas, estabelecida em 69 municípios, sendo a grande maioria vivendo em zonas urbanas. Camargo (2012) afirma que o crescimento da



população da região é pequeno, 1,5%, ao avaliar os habitantes dos municípios totalmente inseridos na bacia na década de 2010. As atividades de mineração também são destacadas no mapa de uso do solo e na CHRP - MG a principal prática é a mineração de ferro, uma vez que está localizada ao sul do Quadrilátero Ferrífero.

De forma sintética na bacia é observado um aumento significativo das zonas de pastagens, ao mesmo tempo que atividades de agricultura e reflorestamento, na última década, apresentaram uma queda. Essa variação indica um aumento das atividades antrópicas, na medida em que as pastagens estão relacionadas ao incremento das práticas de pecuária. Nos pontos avaliados nesta pesquisa aqueles distribuídos no rio do Carmo (pontos 2, 6 e 7) representam regiões de maior atividade relacionada à criação de bovinos.

Valle Junior *et al.*, (2014) afirmam que a criação de gado a pasto é uma alternativa fácil e econômica para produção de carne e leite. No Brasil 95% das criações são realizadas com a utilização de pastagens e segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) 32 milhões de hectares estão com qualidade inferior ao esperado. Isso pode ser decorrente da elevada densidade de animais e a inexistência de manejo adequado do uso do solo.

Dessa forma, para avaliar a CHRP - MG foram estabelecidos nesta pesquisa sete pontos distribuídos nos rios Casca, do Carmo, Doce, Gualaxo do Norte e Piranga. A principal premissa para a escolhas dos pontos avaliados no Alto rio Doce foi identificar as fontes antrópicas de poluição levando em consideração que essa é uma região que possui um histórico de degradação, que foi intensificada pelo rompimento da barragem de Fundão; evidenciando que embora as atividades de mineração ocorram em uma região específica da bacia, esta localiza-se na sua cabeceira, e qualquer ocorrência com essa atividade pode causar danos para a bacia como um todo.

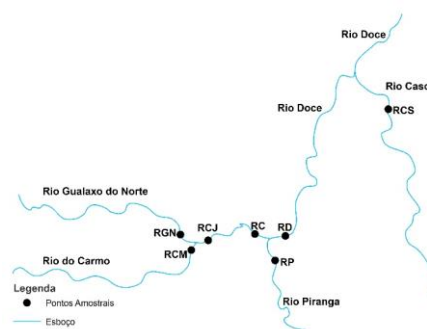
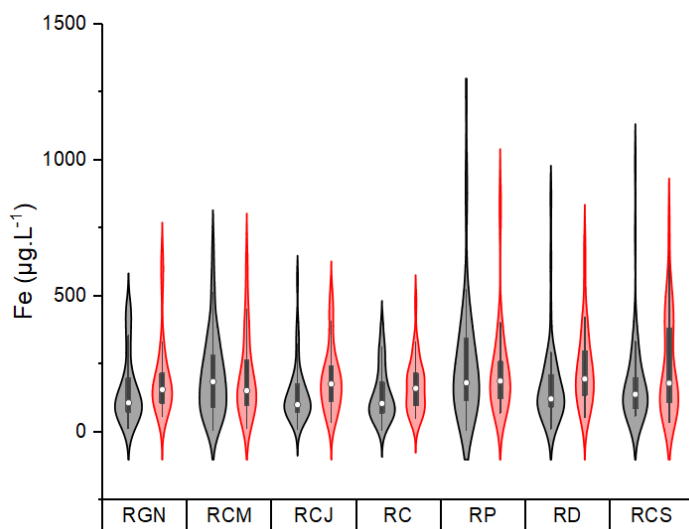
## 2. Concentrações de Ferro

A Figura 4 mostra os valores obtidos para o metal ferro (Fe). Todos os pontos apresentaram maiores distribuições no período seco, com os pontos RCM e RP exprimindo as concentrações mais elevadas. Todas as medianas apresentaram valores inferiores a 250 µg/L, ao passo que os interquartis ficaram abaixo de 500 µg/L. A cabeceira da bacia hidrográfica do rio Doce está localizada no Quadrilátero Ferrífero, polo de exploração mundial de minério de ferro, sendo sua presença justificada pelas formações geológicas. Hatje *et al.*, (2017) avaliaram o comportamento de diversos elementos químicos na trajetória do rejeito na bacia hidrográfica do rio Doce, isto é, desde o rio Gualaxo do Norte até a foz do rio Doce, no estado do Espírito Santos. Dos diversos metais avaliados, um dos mais transportados pela passagem do rejeito foi o ferro, atingindo a foz do rio Doce com uma concentração de 58,8 µg/L.

O estado de Minas Gerais, por meio do IGAM, realiza o monitoramento contínuo da bacia hidrográfica do rio Doce, e se tratando especificamente do Fe, os resultados têm mostrado uma elevação da concentração desse metal desde 2018, levando inclusive à violação dos padrões estabelecidos para águas de Classe 2. A rede de monitoramento é dividida em quatro trechos, sendo o primeiro na cabeceira do rio Doce, concernente à área de estudo desta pesquisa. Em 2020, dos 65 pontos monitorados, 52 apresentaram valores superiores a 300 µg/L (limite legal), representando um total de 80% de amostras em desconformidade.

O ferro proveniente do rejeito se apresenta no estado ferroso (Fe<sup>2+</sup>), que se liga principalmente a hidróxidos, formando compostos solúveis. Quando se encontra em ambiente oxidante, como é o caso dos rios, essa espécie é oxidada a Fe<sup>3+</sup> pouco solúvel em água e, portanto, espera-se que sua ocorrência esteja associada ao material em suspensão. Contudo, a elevação do teor de ferro dissolvido pode estar relacionada a presença do rejeito na calha do rio, que funciona como um aporte contínuo do elemento para a água, justificando suas crescentes concentrações (IGAM, 2020).

**Figura 4 - Variação da concentração de ferro nos sete pontos avaliados na CHRP - MG.**

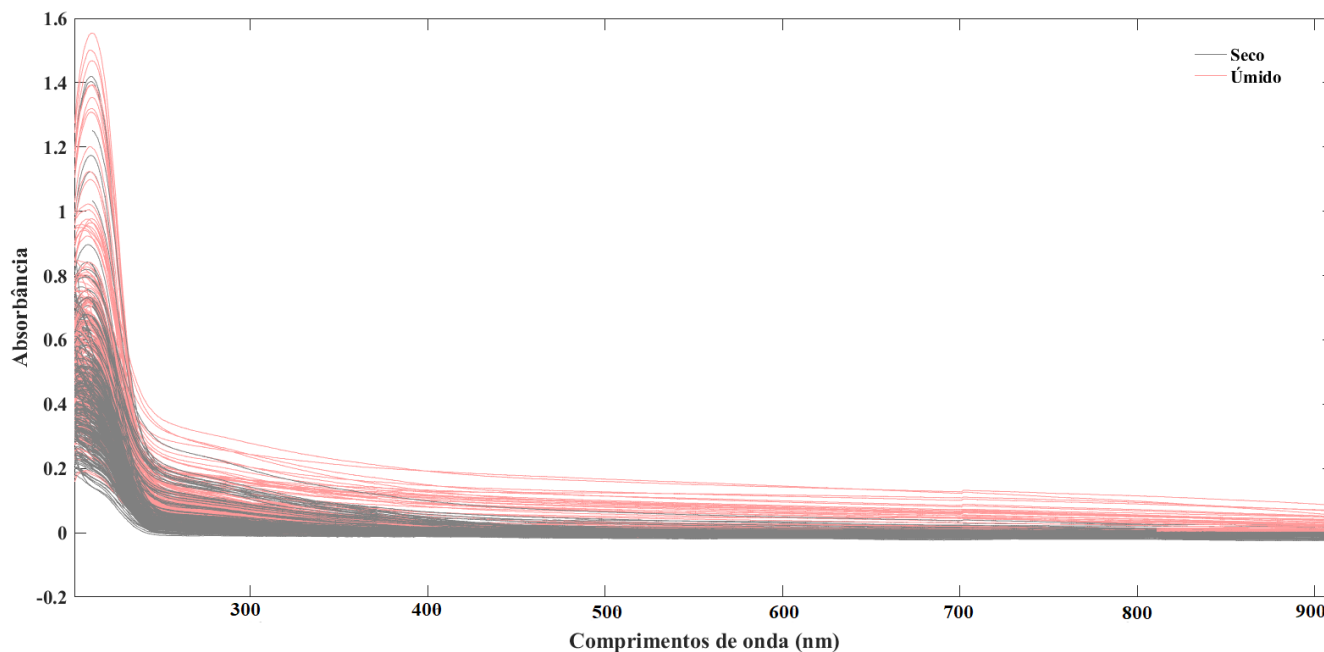


### 3. ANÁLISE ESPECTRAL

A Figura 5 mostra os espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de água coletadas nas 10 primeiras campanhas realizadas neste trabalho (junho de 2019 a março de 2020).

**Figura 5- Espectros de varredura na região do UV-Vis obtidos das amostras de água coletadas nas dez primeiras campanhas (junho de 2019 a março de 2020) realizadas na CHRP – MG.**





A varredura na região do UV-Vis, ou em outras regiões do espectro, traz informações referentes ao comportamento em termos de absorção do analito que está sendo avaliado. Assim em um gráfico de absorção é possível verificar em qual comprimento de onda ocorre uma maior interação da matéria com a radiação eletromagnética, uma vez que cada composto tem sua estrutura química e, conseqüentemente, capacidade de absorção relacionada a uma determinada região do espectro. Uma das matrizes que pode ser avaliada com a utilização da varredura na região do UV-Vis é a água superficial.

Especificamente falando da água superficial, dois grupos distintos e importantes são responsáveis pela variação da absorção na região do UV-Vis: nitrato, que está presente na maior parte dos corpos d'água, entre as formas de nitrogênio é a mais estável e sua presença é facilmente detectável na região de 205 nm a 220 nm; e o da matéria orgânica que, apesar de apresentar absorção em um vasto intervalo de comprimento de onda, descreve uma forma convexa acentuada entre 260 nm a 270 nm, podendo ser influenciado por valores de pH ácidos e entre 200 nm e 220 nm, mesma região das substâncias nitrogenadas (MRKVA, 1975; THOMAS; BURGESS, 2017). Um metal importante que tem sido observado também na região UV-Vis é o ferro (MALONEY *et al.*, 2005), podendo estar associado ou não a matéria orgânica dissolvida (ZHU *et al.*, 2021). Observando a Figura 22 é possível inferir que as águas avaliadas apresentaram expressiva absorção nas regiões que representam a presença de matéria orgânica e nitrato. Levando em consideração todos os parâmetros de qualidade da água avaliados, as suas variações aqui descritas e todas as atividades de uso e ocupação presentes na bacia, é sabido a presença de matéria orgânica e nitrato, o que é coerente com os espectros obtidos.

#### 4 AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS DE VARREDURA UV POR MEIO DA ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS

Assim como para os dados de monitoramento foi aplicada também a análise das componentes principais aos dados espectrais obtidos e segundo Ríos-Reina e Azcarate (2022) a PCA é uma técnica exploratória aplicada na maioria das pesquisas em que a espectroscopia UV-Vis é utilizada, tanto como a aplicação principal quanto como o primeiro passo para outras aplicações quimiométricas como a calibração multivariada. Assim a Figura



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO  
DE ENGENHARIA SANITÁRIA  
E AMBIENTAL

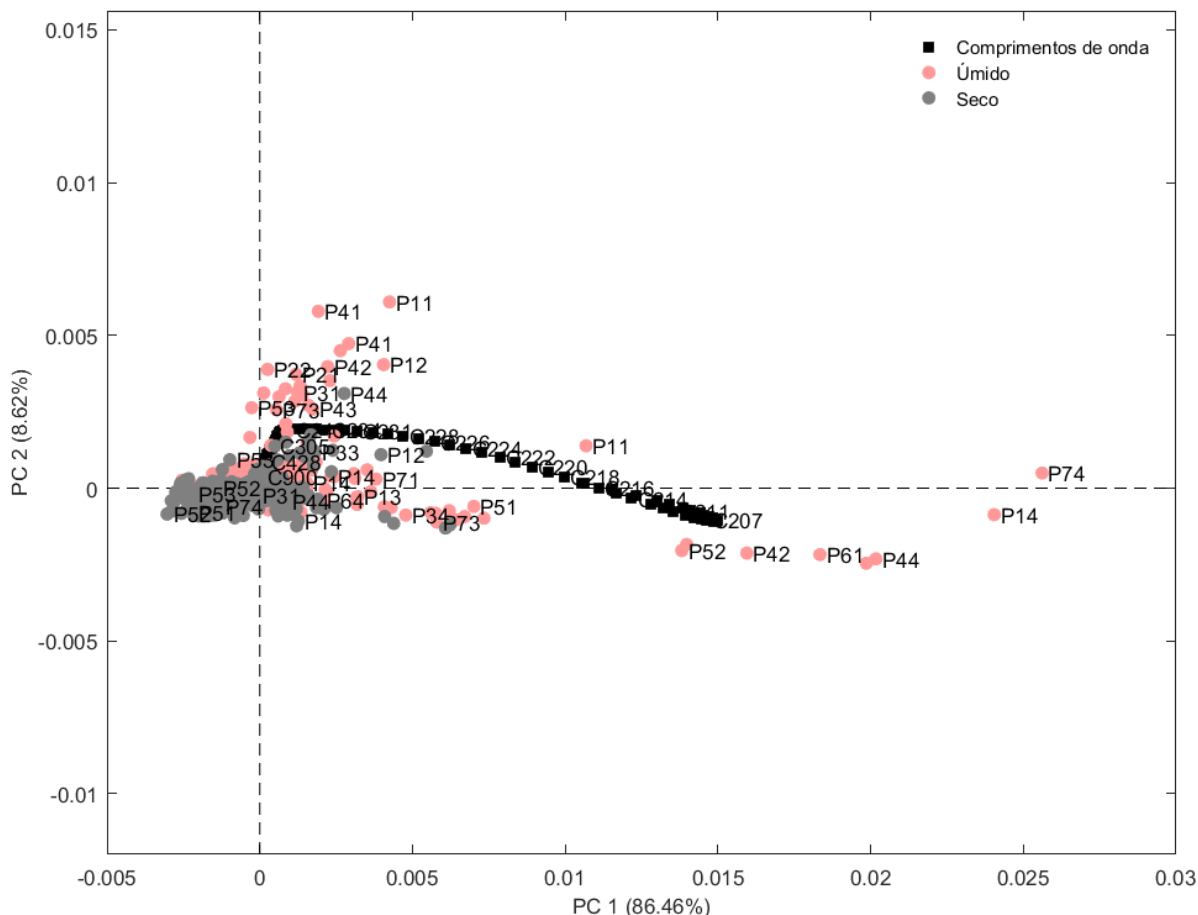


6 mostra a distribuição das amostras em relação ao comprimento de onda, considerando as 10 campanhas realizadas (junho de 2019 a março de 2020) e identificando-se as mesmas de acordo com o período sazonal.

As duas primeiras componentes principais (Figura 6) explicaram juntas cerca de 95% da variância original dos dados, com destaque para a PC1 que sozinha conteve 86% da informação contida na matriz. As amostras tiveram uma clara distribuição em relação às estações seca e úmida, assim como ocorreu quando as variáveis consideradas foram os parâmetros físico-químicos de qualidade da água (Figura 13). Radzevičius *et al* (2020) ao desenvolverem uma pesquisa na qual o objetivo foi aplicar técnicas espectrofotométricas UV-Vis para o rápido monitoramento da qualidade da água, utilizaram a PCA como método exploratório e obtiveram as duas primeiras componentes principais explicando juntas cerca de 80% da informação da matriz original, indicando que as componentes extraídas possuem boa representação das variáveis.

Plaza-Nossa *et al.*, (2017) propuseram metodologia para a previsão de dados on-line de qualidade da água fornecidos utilizando espectrofotometria UV-Vis. Utilizaram uma a PCA, para reduzir a dimensionalidade dos dados e redes neurais artificiais (RNAs) para fins de previsão dos parâmetros de interesse. A aplicação da PCA como uma técnica exploratória alcançou 97.6% da variância total dos dados explicadas pelas duas primeiras componentes principais, obtendo a redução da dimensionalidade dos dados, com uma perda mínima de informação original. Avaliando-se a Figura 5 (espectros de absorvância) e a Figura 6 (*biplot*) das amostras e os comprimentos de onda) é possível inferir que as leituras de absorvância das campanhas realizadas apresentam comportamentos distintos em relação ao período seco e úmido, e dessa forma para a obtenção de modelos mais preditivos optou-se por calibrar os dados pelos períodos sazonais especificados.

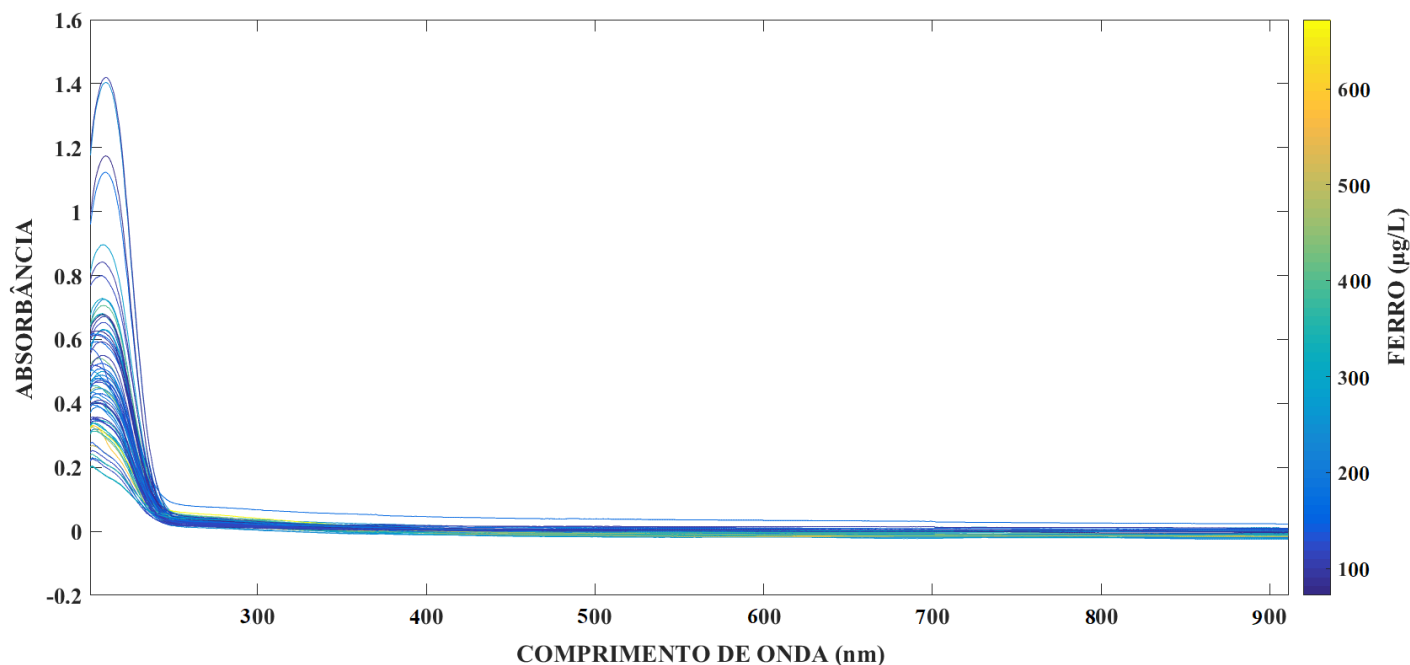
**Figura 6 - Distribuição das amostras coletadas na CHRP - MG em relação aos comprimentos de onda na região do UV-Vis.**



##### 5. MODELOS OBTIDOS COM APLICAÇÃO DA IA

A Figura 7 mostra a variação dos valores de concentração do ferro em relação aos comprimentos de onda na região do UV-Vis para o período seco. É possível observar que os maiores valores de absorvância ficaram próximos de 1,4 e as concentrações variaram de 100 a 600  $\mu\text{g/L}$ . A região de estudo dessa pesquisa apresenta uma parte da sua área inserida no Quadrilátero Ferrífero, que possui grandes jazidas de minério de ferro, caracterizada por intensa atividade minerária, e além desse, também possui elevada ocorrência de manganês e ouro. Também foi uma região que ficou marcada em 2015 devido ao rompimento da barragem de Fundão, que comportava rejeito da produção de minério de ferro da mineradora Samarco, tornando-se conhecida mundialmente e alvo de intensas pesquisas.

**Figura 7 - Relação da absorbância e as concentrações de ferro.**



As concentrações mensuradas apresentaram maiores valores no período seco, e embora as medianas tenham resultado em valores inferiores a 250 µg/L, os interquartis superiores ficaram abaixo do 500 µg/L, violando os valores estabelecidos pela legislação para águas de classe 2, de 300 µg/L. Nesse sentido, a variação da concentração do elemento mostrado na Figura 4 indica que muitos locais monitorados ainda apresentam valores acima do permitido pela legislação. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para os modelos de calibração multivariada na região do UV-Vis para o ferro. Além do espectro bruto foram avaliadas diferentes formas de pré-processamento: centrado na média e derivada Savitzky-Golay (SG), variando o número de pontos de janela entre 7, 11, 15 e 21.

**Tabela 1 - Desempenho dos modelos multivariados desenvolvidos com aplicação do PLS para a predição do ferro com diferentes formas de pré-processamento.**

	CALIBRAÇÃO		VALIDAÇÃO	
	R <sup>2</sup>	RMSEC	R <sup>2</sup>	RMSECV
Espectro bruto	0,98	0,13	0,80	0,74
Centrado na média	0,99	0,13	0,86	0,73
SG 1ª derivada (7)	0,99	0,11	0,63	0,73
SG 1ª derivada (11)	0,99	0,11	0,85	0,76
SG 1ª derivada (15)	0,98	0,13	0,93	0,76
SG 1ª derivada (21)	0,98	0,17	0,94	0,86

Os coeficientes de correlação das curvas de calibração e validação apresentados na Tabela 1 indicam melhores modelos relacionados à SG 1ª derivada com tamanho de janelas 15 e 21. O uso de ferramentas de pré-processamento contribuiu para uma significativa melhora dos coeficientes de calibração e validação dos modelos desenvolvidos. Saha *et al.*, (2017) afirmam que coeficientes de correlação entre 0,50 e 0,65 contêm cerca de 50% da variância da matriz Y explicada. Valores na faixa de 0,66 e 0,81 alcançam previsões quantitativas aproximadas; já o intervalo de 0,82 a 0,90 indicam boas previsões, ao passo que acima de 0,91 o modelo é tido como excelente. A calibração do modelo para previsão do ferro obteve uma regressão de 0,98, o que indica uma excelente previsão e a validação do mesmo atingiu um R<sup>2</sup> de 0,94.



## CONCLUSÕES

Os resultados descritos demonstram que os modelos desenvolvidos com a aplicação do PLS para a predição de parâmetros de qualidade da água a partir da espectrofotometria na região do UV-Vis apresentaram bons desempenhos, sendo, portanto, aplicáveis. A determinação de parâmetros de qualidade da água em bacias hidrográficas é uma ação necessária e importante para determinar os níveis de poluição e degradação dos recursos hídricos. Nesse sentido, a aplicação da IA se apresenta como uma possibilidade de mensurar tais parâmetros pelo cerne da técnica, que em suma, encontra relações entre as medidas realizadas em laboratório, muitas vezes dispendiosas, de modo que essas possam ser previstas por métodos matemáticos. Dessa forma os modelos desenvolvidos são propostos como ferramentas eficientes para avaliação de qualidade da água, de forma que possam ser utilizados tanto na predição de variáveis de interesse, quanto no auxílio para o entendimento das tendências de poluição dos corpos hídricos monitorados. A aplicação da técnica para quantificar concentrações de interesse pode ser visto como uma promissora alternativa às metodologias desenvolvidas nos laboratórios.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COSTA, E. R. H. Estudo de Polímeros Naturais como Auxiliares de Flocculação com Base no Diagrama de Coagulação do Sulfato de Alumínio. São Carlos. 1992. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, 1992.
2. COSTA, E. R. H. Metodologia para o uso combinado de polímeros naturais como auxiliares de coagulação. XVII CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA. 1993. Anais. Natal, RN, 1993.
3. COSTA, E. R. H. Aumento da capacidade de estações de tratamento de água através da seleção de coagulantes e auxiliares de flocculação especiais. XVIII CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL 1995. Anais. Salvador, BA, 1995.
4. DI BERNARDO, L. Métodos e Técnicas de tratamento de Água - V. I e II. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, Brasil, 1993.
5. DI BERNARDO, L. Comparação da Eficiência da Coagulação com Sulfato de Alumínio e com Cloreto Férrico - Estudo de Caso - VI SIMPÓSIO LUSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 1994. Anais. Florianópolis, 1994.
6. DI BERNARDO, L. Comunicação pessoal sobre Técnicas de Tratabilidade. 1993/1995.
7. GRIEVE, I. Determination of dissolved organic matter in streamwater using visible spectrophotometry: A reply. **Earth Surface Processes and Landforms**, v. 11, n. 4, p. 461-462, 1986.
8. GUAN L.; TONG, Y.; LI, J.; LI, D. WU, S. Research on ultraviolet-visible absorption spectrum preprocessing for water quality contamination detection. **Optik**, vol. 164, p. 277 – 288, 2018.
9. GUIMARÃES, J. I. Impacto do rompimento de uma barragem de rejeitos de minério de ferro sobre a qualidade das águas superficiais. Estudo de caso: Bacia do rio Doce. Programa de Pós graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
10. HAJIGHOLIZADEH, M.; MELESSE, A. M. Assortment and spatiotemporal analysis of surface water quality using cluster and discriminant analyses. **Catena**, v. 151, p. 247-258, 2017.
11. HATJE, V.; PEDREIRA, R. M. A.; DE REZENDE, C. E.; SCHETTINI, C. A. F.; DE SOUZA, G. C.; MARIN, D. C.; HACKSPACHER, P. C. The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 10706, 2017.
12. HATVANI, I. G.; JÓZSEF K.; ILONA S. K.; PÁL, J.; KORPONAI, J. Analysis of long-term water quality changes in the Kis-Balaton Water Protection System with time series cluster analysis and Wilks' lambda distribution. **Ecological Engineering**, v. 37, n. 4, p. 629-635, 2011.
13. HUEBSCH, M.; GRIMMEISEN, F.; ZEMANN, M.; FENTON, O.; RICHARDS, K. G.; JORDAN, P.; GOLDSCHIEDER, N. Technical Note: Field experiences using UV/VIS sensors for high-resolution monitoring of nitrate in groundwater. *Hydrology and Earth System Sciences*, v. 19, n. 4, p. 1589-1598, 2 abr. 2015.



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO  
DE ENGENHARIA SANITÁRIA  
E AMBIENTAL



14. IBAMA. Termo de Transação e de Ajustamento de Conduta Relativo ao Rompimento da Barragem de Fundão em Mariana/MG: Componente: Programas socioambientais. Brasília. 101 p. Nota técnica N° 001/2016 - PRESID/IBAMA, 2016.
15. IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas (2010). **Monitoramento da Qualidade das Águas Superficiais da Bacia do Rio Doce** – Relatório Anual 2010.
16. IGAM, Instituto de Gestão de Águas Mineiras. Acompanhamento da Qualidade das Águas do Rio Doce Após o Rompimento da Barragem da Samarco no distrito de Bento Rodrigues – Mariana/MG. Disponível em [www.igam.mg.gov.br](http://www.igam.mg.gov.br); 2017.
17. INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. Ministério da Agricultura, pecuária e abastecimento. Acesso em 10 de dezembro de 2022, 2022.
18. JATIBOCA. [www.jatiboca.com.br](http://www.jatiboca.com.br), acessado em setembro de 2020, 2020
19. JIAO, L.; ZHONG, N.; ZHAO, X.; MA, S.; FU, X.; DONG, D. Recent advances in fiber-optic evanescent wave sensors for monitoring organic and inorganic pollutants in water. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 127, p. 115892, 2020.
20. JIMÉNEZ-CARVELO, A. M., GONZÁLEZ-CASADO, A., BAGUR-GONZÁLEZ, M. G., & CUADROS-RODRÍGUEZ, L. Alternative data mining/machine learning methods for the analytical evaluation of food quality and authenticity—A review. **Food research international**, v. 122, p. 25-39, 2019.