

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA NUCLEARES
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

JÚLIA GUIMARÃES PEREIRA BARBOSA

**ANÁLISE DESCRITIVA E DIAGNÓSTICA MULTIFATORIAL DO MONITORAMENTO
DE EFLUENTES LIBERADOS PELA UNIDADE EM DESCOMISSIONAMENTO DE
CALDAS (UDC/INB) NO RIBEIRÃO DAS ANTAS – MG**

RIO DE JANEIRO
2023

JÚLIA GUIMARÃES PEREIRA BARBOSA

**ANÁLISE DESCRITIVA E DIAGNÓSTICA MULTIFATORIAL DO MONITORAMENTO
DE EFLUENTES LIBERADOS PELA UNIDADE EM DESCOMISSIONAMENTO DE
CALDAS (UDC/INB) NO RIBEIRÃO DAS ANTAS – MG**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Nucleares do Instituto de Engenharia Nuclear – Comissão Nacional de Energia Nuclear, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências e Tecnologia Nucleares – Mestrado Acadêmico em Ciências e Tecnologias Nucleares.

Orientadores:

Prof. Dr. Francisco Fernando Lamego
Simões Filho
(Orientador)

Prof. Dr. Wagner de Souza Pereira
(Coorientador)

RIO DE JANEIRO
2023

JÚLIA GUIMARÃES PEREIRA BARBOSA

**ANÁLISE DESCRITIVA E DIAGNÓSTICA MULTIFATORIAL DO MONITORAMENTO
DE EFLUENTES LIBERADOS PELA UNIDADE EM DESCOMISSIONAMENTO DE
CALDAS (UDC/INB) NO RIBEIRÃO DAS ANTAS – MG**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Nucleares do Instituto de Engenharia Nuclear – Comissão Nacional de Energia Nuclear, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências e Tecnologia Nucleares – Mestrado Acadêmico em Ciências e Tecnologias Nucleares.

Aprovada em: _____

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Francisco Fernando Lamego Simões Filho
(Orientador – IEN/CNEN)

Prof. Dr. Wagner de Souza Pereira
(Coorientador – INB/CNEN)

Prof. Dr. Daniel Palma
(Avaliador Interno – IEN/CNEN)

Prof. Dr. Alphonse Germaine Kelecom
(Avaliador Externo – UFF)

RIO DE JANEIRO

2023

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que auxiliaram, de alguma forma, na elaboração desse trabalho, seja com conhecimento técnico-teórico, seja com apoio emocional.

Agradeço à CAPES, pelo financiamento concedido, e à INB, pela disponibilização dos dados.

Aos meus orientadores, Fernando Lamego e Wagner Pereira, pela orientação e reuniões, por me apoiarem num período difícil e pela paciência que tiveram.

Aos funcionários do IEN, Carla, José, Malu, Dácio e César, pelas conversas, cafezinhos e motivação à conclusão do trabalho.

Aos meus pais, por me desculparem pelos dias em que deixei de responder mensagens ou encontrá-los por estar muito ocupada escrevendo pra pensar em qualquer outra coisa.

Às minhas amigas e amigos, especialmente ao Brunno, por me motivarem, ouvirem, abraçarem e darem bons conselhos, inclusive na elaboração dos mapas desse trabalho.

Ao Bruno, por segurar a barra em casa, me dar todo o apoio emocional que eu poderia precisar, garantir que eu comesse pelo menos uma vez por dia e por ouvir todas as minhas explicações sobre o meu trabalho, mesmo sem entender nada sobre o que eu estava falando.

À minha psicóloga, Joice, que garantiu minha sanidade mental para a conclusão desse trabalho.

À Alexandra Elbakyan, pois sem ela esse trabalho não teria sido possível.

Ao motorista de ônibus que me deixou entrar de graça no que talvez tenha sido o dia mais importante para que essa dissertação acontecesse, quando meu Bilhete Único não passou. Não sei seu nome, mas prometi que iria dedicar essa dissertação a ele também.

RESUMO

A prospecção do minério de urânio pode gerar degradação e passivos ambientais, e.g., pilhas de estéreis, cava da mina, rejeitos de processamento, etc. Em locais onde há abundância de minerais sulfetados, tal problema pode ser agravado com a geração de drenagem ácida de mina (DAM). A DAM é um percolado extremamente ácido e corrosivo gerado pela oxidação dos minerais sulfetados que pode impactar severamente o meio ambiente, especialmente bacias hidrográficas. Os efluentes de DAM precisam ser tratados e monitorados para garantir que, quando de sua liberação no meio, o pH e as concentrações de metais e radionuclídeos estejam dentro dos padrões delimitados por órgãos regulatórios. A mina Osamu Utsumi, no município de Caldas (MG), atualmente em processo de descomissionamento, apresenta geração de DAM em suas pilhas de estéreis. Uma delas, o Bota-Fora 8, gera efluentes extremamente ácidos e com altas concentrações de radionuclídeos e íons metálicos. Esses efluentes são tratados com cal hidratada, monitorados e liberados no Ribeirão das Antas, principal curso hídrico da bacia hidrográfica local. A INB Caldas, empresa responsável pela instalação, mantém um Programa de Monitoração Radiológica Ambiental (PMRA) para analisar todos os parâmetros relacionados à geração de DAM, avaliar a eficácia do gerenciamento de contaminantes e mitigar possíveis danos ambientais associados à unidade. O presente trabalho buscou avaliar estatisticamente os parâmetros monitorados pela instalação nos efluentes tratados de DAM liberados no Ribeirão das Antas. Foram analisados 17 parâmetros (físico-químicos, radionuclídeos e íons) e suas variações sazonais e interanuais em função da precipitação, além da análise de correlações e de Componentes Principais (PCA) para identificar os padrões de variação. Também foram calculados os coeficientes de distribuição (K_d) dos radionuclídeos U-nat, Pb-210, Th-232, Ra-226 e Ra-228. Observamos que, mesmo que a maioria das variáveis não apresente correlação direta com a precipitação, todas elas apresentam alguma variação em função da pluviometria ao longo do ano, com variações estatisticamente significativas entre os períodos de chuvas e estiagem. Os íons SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Mn^{2+} parecem ser os principais reguladores das concentrações dos demais íons no meio. Todos os radionuclídeos apresentaram correlações moderadas ou fortes entre si, com correlações negativas consistentes entre os radionuclídeos da série do U-238 e da série do Th-232. A PCA mostrou que a maior parte da variabilidade está na primeira componente, onde os íons e radionuclídeos estão em oposição ao Mn^{2+} , turbidez, massa de particulado em suspensão e pH. Os dados para o triênio (2016–2018) apresentaram valores dentro do limite de liberação de contaminantes em efluentes. Portanto, apesar das falhas identificadas no monitoramento, as análises realizadas nesse estudo indicam que seus resultados permitem avaliar, de modo significativo, a eficiência do tratamento dos efluentes de DAM liberados no Ribeirão das Antas.

Palavras-chave: Drenagem Ácida de Mina. Programa de Monitoração Radiológica Ambiental. Análise de Componentes Principais.

ABSTRACT

Uranium mining can degrade the environment and generate environmental liabilities, e.g., sterile tailings, mine pits, processing wastes, etc. In places rich with sulphide minerals, this issue may be intensified by Acid Mine Drainage (AMD) production. AMD is an extremely acidic and corrosive leachate resultant from sulphide mineral oxidation which can severely impact the environment, particularly watersheds. AMD effluents require treatment and monitoring to ensure that metals and radionuclides concentrations as well as pH are within regulatory limits when released to the environment. The Osamu Utsumi mine, in Caldas (MG), currently being decommissioned, generates AMD in its tailing piles, one of which (Tailing Pile 8) generates extremely acidic effluents permeated with large concentrations of radionuclides and metallic ions. These effluents are treated with hydrated lime, monitored, and released into the local watershed's main water body, Antas River. INB Caldas, the company responsible for the facility, carries out a Radiological Environmental Monitoring Program (PMRA) in order to analyze all parameters related to AMD generation, evaluate the contaminant management effectiveness, and minimize possible environmental impacts associated with the facility. The present work sought out to statistically evaluate the parameters monitored by the facility in the AMD effluents treated and released in the Antas River. Seventeen parameters (physicochemical, radionuclides, and metallic ions) were analyzed, as well as their seasonal and interannual variations as a function of precipitation. Principal Components Analysis (PCA) was carried out to identify variation patterns. The distribution coefficients (K_d) of the radionuclides U-nat, Pb-210, Th-232, Ra-226, and Ra-228 were also calculated. Even though most of the variables did not present a direct correlation with precipitation, they all present some variation related to rainfall throughout the year, with statistically significant variation between the rainy and dry seasons. SO_4^{2-} , Ca^{2+} , and Mn^{2+} seem to be the main regulators for other ions' concentrations in the solution. All radionuclides were moderately or strongly correlated to one another, with consistent negative correlations between radionuclides from the U-238 and Th-232 series. PCA showed that most of the parameters' variability resides within the first main component, with ions and radionuclides in opposition to Mn^{2+} , turbidity, suspended particulate matter, Th-232, and pH. Data values for the three-year period (2016–2018) were within the regulatory limits for contaminants released into the environment. Therefore, despite the flaws identified in the monitoring program, the analysis carried out in this study indicate that the PMRA results are able to evaluate the AMD treatment's efficiency for effluent release in the Antas River.

Keywords: Acid Mine Drainage. Radiological Environmental Monitoring Program. Principal Components Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa das instalações da INB Caldas, previamente CIPC. Fonte: De autoria própria. Dados: GOOGLE, 2023.	4
Figura 2: INB Caldas (triângulo vermelho) e trajetos para as cidades de Caldas (em azul) e Poços de Caldas (em verde). Fonte: De autoria própria. Dados: GOOGLE, 2023.	10
Figura 3: Mapa da área da INB Caldas referente ao trajeto dos efluentes do BF-8 até a liberação pela saída do extravasor. Fonte: De autoria própria. Dados: GOOGLE, 2023.	11
Figura 4: Trajeto Sul–Norte do Ribeirão das Antas desde a sua nascente (losango verde), passando pela INB Caldas (triângulo vermelho), seguindo pela Represa Bortolan, em Poços de Caldas (MG), até sua foz na Cascata das Antas (losango vermelho). Fonte: De autoria própria. Dados: GOOGLE, 2023.	12
Figura 5: Precipitação mensal acumulada mínima, média e máxima na região de Caldas – MG no período de 2000 a 2020. Fonte: De autoria própria. Dados: INMET, 2022.	14
Figura 6: Precipitação mensal (a) e anual (b) acumulada (mm) na região de Caldas (MG) no triênio 2016–2018. Fonte: De autoria própria. Dados: INMET, 2022.	22
Figura 7: Diagramas de caixa representativos da precipitação diária (mm) estratificada por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: INMET, 2022.	24
Figura 8: Distribuição de frequências da precipitação diária (mm) estratificadas por ano e período pluviométrico. A seta evidencia o ponto de semelhança entre os anos 2016 e 2018, e no qual 2017 se distingue de 2018. Fonte: De autoria própria. Dados: INMET, 2022.	25
Figura 9: Diagramas de caixa representativos do pH ($-\log[H^+]$) estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	27
Figura 10: Série histórica para as variações do pH ($-\log[H^+]$) no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Foram usados registros semanais do pH para auxiliar na visualização da variação. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	29
Figura 11: Diagramas de caixa representativos da turbidez (UTN) estratificados por ano e período pluviométrico. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	31
Figura 12: Série histórica para as variações da turbidez (UTN) no biênio 2017 (a) e 2018 (b) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	32
Figura 13: Diagramas de caixa representativos do MPS (mg/L) estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis	

para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	34
Figura 14: Série histórica para as variações do MPS (mg/L) no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	35
Figura 15: Diagramas de caixa representativos das concentrações de Ca^{2+} (a), Ba^{2+} (b), Mn^{2+} (c) e Al^{3+} (d) (mg/L) estratificados por ano e período pluviométrico. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	42
Figura 16: Diagramas de caixa representativos da concentração de Na^+ (mg/L) estratificados por ano e período pluviométrico e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	43
Figura 17: Diagramas de caixa representativos da concentração de K^+ (mg/L) estratificados por ano e período pluviométrico e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	44
Figura 18: Diagramas de caixa representativos da concentração de SO_4^{2-} (mg/L) estratificados por ano e período pluviométrico. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	45
Figura 19: Diagramas de caixa representativos da concentração de F^- (mg/L) estratificados por ano e período pluviométrico e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	47
Figura 20: Diagramas de caixa representativos da concentração de Cl^- (mg/L) estratificados por ano e período pluviométrico e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	48
Figura 21: Série histórica para as variações das concentrações do íon Ba^{2+} (mg/L) no biênio 2017 (a) e 2018 (b) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	49
Figura 22: Série histórica para as variações das concentrações dos íons Mn^{2+} e Al^{3+} (mg/L) no biênio 2017 (a) e 2018 (b) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	50
Figura 23: Série histórica para as variações das concentrações dos íons Na^+ e Cl^- (mg/L) no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	52
Figura 24: Série histórica para as variações das concentrações dos íons K^+ e F^- (mg/L) no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	54

Figura 25: Série histórica para as variações das concentrações dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} (mg/L) no biênio 2017 (a) e 2018 (b) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	56
Figura 26: Série radioativa parcial do U-238. Fonte: TAUHATA et al., 2013.....	58
Figura 27: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do U-nat (Bq/L) na fração particulada estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	61
Figura 28: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do U-nat (Bq/L) na fração particulada no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	62
Figura 29: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do U-nat (Bq/L) na fração solúvel estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	64
Figura 30: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do U-nat (Bq/L) na fração solúvel no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.....	65
Figura 31: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Pb-210 (Bq/L) na fração particulada estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	68
Figura 32: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Pb-210 (Bq/L) na fração particulada no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	70
Figura 33: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Pb-210 (Bq/L) na fração solúvel estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	72
Figura 34: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Pb-210 (Bq/L) na fração solúvel estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	73
Figura 35: Série radioativa do Th-232. Fonte: TAUHATA et al., 2013.....	74
Figura 36: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Th-232 (Bq/L) na fração particulada estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.....	77

Figura 37: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Th-tot (Bq/L) na fração particulada no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	78
Figura 38: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Th-232 (Bq/L) na fração solúvel estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	80
Figura 39: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Th-tot (Bq/L) na fração solúvel no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	81
Figura 40: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Ra-226 (Bq/L) na fração particulada estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	84
Figura 41: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Ra-226 (Bq/L) na fração particulada no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	86
Figura 42: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Ra-226 (Bq/L) na fração solúvel estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	88
Figura 43: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Ra-226 (Bq/L) na fração solúvel no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	89
Figura 44: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Ra-228 (Bq/L) na fração particulada estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	93
Figura 45: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Ra-228 (Bq/L) na fração particulada no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	94
Figura 46: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Ra-228 (Bq/L) na fração solúvel estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.	96
Figura 47: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Ra-228 (Bq/L) na fração solúvel no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.	97

Figura 48: Gráfico representativo dos autovetores das variáveis em função da contribuição da variável à variabilidade geral encontrada. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.....	104
Figura 49: Gráfico representativo dos autovetores das variáveis e observações. As coletas são representadas pelos pontos e estratificadas entre os períodos de chuva e estiagem e precipitação acumulada (mm) no dia anterior à coleta. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.....	107

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Força e direção da correlação de Spearman de acordo com o valor e sinal do coeficiente ρ .	20
Quadro 2: Força e direção da correlação de Spearman de acordo com o valor e sinal do coeficiente ρ , e cores correspondentes.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Medidas de tendência central e dispersão dos valores de precipitação diária (mm) na região de Caldas (MG) para o triênio 2016–2018 estratificada por mês.....	23
Tabela 2: Medidas de tendência central e dispersão relativas ao pH ($-\log[H^+]$) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	26
Tabela 3: Medidas de tendência central e dispersão relativas à turbidez (UTN) monitorada no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	30
Tabela 4: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de MPS (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	33
Tabela 5: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de Ca^{2+} (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	37
Tabela 6: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de Ba^{2+} (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	38
Tabela 7: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de Mn^{2+} (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	39
Tabela 8: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de Al^{3+} (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	40
Tabela 9: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de Na^+ (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	42
Tabela 10: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de K^+ (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	43
Tabela 11: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de SO_4^{2-} (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	45
Tabela 12: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de F^- (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	46
Tabela 13: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de Cl^- (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	47
Tabela 14: Valores de Kds (mL/g) do U-nat monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	59
Tabela 15: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de U-nat (Bq/L), fração particulada, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	59
Tabela 16: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de U-nat (Bq/L), fração solúvel, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	63
Tabela 17: Valores de Kds (mL/g) do Pb-210 monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	67
Tabela 18: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Pb-210 (Bq/L), fração particulada, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	67

Tabela 19: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Pb-210 (Bq/L), fração solúvel, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	71
Tabela 20: Valores de Kds (mL/g) do Th-232 monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	75
Tabela 21: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Th-232 (Bq/L), fração particulada, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	76
Tabela 22: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Th-232 (Bq/L), fração solúvel, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	79
Tabela 23: Valores de Kds (mL/g) do Ra-226 monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	83
Tabela 24: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Ra-226 (Bq/L), fração particulada, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	83
Tabela 25: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Ra-226 (Bq/L), fração solúvel, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	87
Tabela 26: Valores de Kds (mL/g) do Ra-228 monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	90
Tabela 27: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Ra-228 (Bq/L), fração particulada, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	91
Tabela 28: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Ra-228 (Bq/L), fração solúvel, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	95
Tabela 29: Matriz de correlações de Spearman entre a precipitação diária e os parâmetros físico-químicos (pH, turbidez e MPS) monitorados no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	98
Tabela 30: Tabela de correlações de Spearman entre a precipitação diária, parâmetros físico-químicos (pH, turbidez e MPS) e íons (Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , F^- e Cl^-) monitorados no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	99
Tabela 31: Tabela de correlações de Spearman entre a precipitação diária, parâmetros físico-químicos (pH, turbidez e MPS) e radionuclídeos (U-nat, Pb-210, Th-232, Ra-226 e Ra-228, nas frações particulada e solúvel) monitorados no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	100
Tabela 32: Matriz de correlações de Spearman entre os íons (Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , F^- e Cl^-) monitorados no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	101
Tabela 33: Tabela de correlações de Spearman entre os íons (Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , F^- e Cl^-) e radionuclídeos (U-nat, Pb-210, Th-232, Ra-226 e Ra-228, nas frações particulada e solúvel) monitorados no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	102
Tabela 34: Matriz de correlações de Spearman entre os radionuclídeos (U-nat, Pb-210, Th-232, Ra-226 e Ra-228, nas frações particulada e solúvel) monitorados no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.	103

LISTA DE ABREVIATURAS

BF	Bota-fora
BHRA	Bacia Hidrográfica do Ribeirão das Antas
CA	Concentração de atividade
CIPC	Complexo Mínero-Industrial do Planalto de Poços de Caldas
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAM	Drenagem ácida de mina
DUCA	Diuranato de cálcio
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais
INB	Indústrias Nucleares do Brasil
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
Kd	Coeficiente de distribuição
LD	Limite de detecção
MPS	Material particulado em suspensão
Nuclebrás	Empresas Nucleares Brasileiras
OD	Oxigênio dissolvido
PCA	Análise de Componentes Principais
PMRA	Programa de Monitoração Radiológica Ambiental
PPC	Planalto de Poços de Caldas
PRAD	Plano de Recuperação de Áreas Degradadas
UDC	Unidade em Descomissionamento de Caldas
UTM	Unidade de Tratamento de Minérios

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Fórmula para determinação de coeficientes de distribuição (K_d) de elementos em água..... 19

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 Mineração de urânio: Uma breve introdução.....	3
2.2 Indústrias Nucleares do Brasil (INB) – Unidade de Caldas	3
2.2.1 <i>Complexo Mínero-Industrial do Planalto de Poços de Caldas (CIPC)</i>	3
2.2.2 <i>Unidade de Tratamento de Minérios (UTM)</i>	5
2.2.3 <i>Unidade em Descomissionamento de Caldas (UDC)</i>	6
2.3 Drenagem ácida de mina (DAM)	6
2.4 Programa de Monitoração Radiológica Ambiental (PMRA) da UDC.....	7
3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	9
3.1 Justificativa.....	9
3.2 Objetivo geral	9
3.3 Objetivos específicos	9
4 METODOLOGIA	10
4.1 Caracterização da área de estudo	10
4.1.1 <i>Instalações da INB Caldas</i>	10
4.1.2 <i>Caracterização geológica do PPC</i>	12
4.1.3 <i>Caracterização hidrológica do Ribeirão das Antas</i>	13
4.1.4 <i>Clima, pluviometria e vegetação do PPC</i>	14
4.2 Coleta dos dados	15
4.2.1 <i>Dados do PMRA/INB</i>	15
4.2.2 <i>Dados pluviométricos</i>	15
4.3 Análises.....	16
4.3.1 <i>Métodos analíticos do PMA</i>	16
4.3.2 <i>Organização e preparação dos dados</i>	17
4.3.3 <i>Análises estatísticas descritivas</i>	17
4.3.4 <i>Cálculo dos coeficientes de distribuição (Kd) dos radionuclídeos</i>	19
4.3.5 <i>Análise da variação</i>	19
4.3.6 <i>Análise estatística inferencial: Teste de Correlação de Spearman</i>	20
4.3.7 <i>Análise estatística multivariada: Análise de Componentes Principais (PCA)</i>	21
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1 Análise exploratória de variação em função da precipitação	22
5.1.1 <i>Precipitação</i>	22

5.1.2 Parâmetros físico-químicos	25
5.1.3 Íons	36
5.1.4 Radionuclídeos	56
5.2 Testes de Correlação de Spearman	98
5.2.1 Precipitação e parâmetros físico-químicos.....	98
5.2.2 Íons	101
5.2.3 Radionuclídeos	102
5.2.2 Análise de Componentes Principais (PCA)	103
6 CONCLUSÃO	108
REFERÊNCIAS.....	110

1 INTRODUÇÃO

A lavra do minério de urânio possui histórico de geração de passivos ambientais, causando impactos potencialmente severos ao meio ambiente. Além de alterações paisagísticas, redução da cobertura vegetal e modificações nos ecossistemas locais, pode haver degradação da qualidade dos recursos hídricos, dado o seu potencial na liberação de poluentes (radioisótopos e metais pesados) em corpos d'água (FERRARI, 2017).

A mina Osamu Utsumi, no município de Caldas (MG), foi a primeira mina de extração e beneficiamento de urânio do Brasil, com operação entre 1982 e 1995 (MACULAN e ALBERTI, 2011; FERRARI, 2017; PEREIRA *et al.*, 2018). Nesse período, extraiu-se um total de 1.030 toneladas de urânio (FERRARI, 2017), gerando um montante de material estéril de $1,08 \cdot 10^8$ toneladas, alocado em pilhas de estéreis, onde ocorre geração de drenagem ácida de mina (DAM; PEREIRA *et al.*, 2018).

A DAM consiste numa solução aquosa ácida, gerada a partir da oxidação natural dos sulfetos metálicos expostos durante a extração do minério. Devido à sua dinâmica ambiental e persistência, é tida como um dos maiores impactos negativos da atividade mineradora (SANTOS e LADEIRA, 2011; *apud* FERRARI, 2017). A geração da DAM demanda constante vigilância para que a liberação de efluentes no meio ambiente tenha concentração de poluentes abaixo dos limites determinados pelos órgãos regulatórios (PEREIRA *et al.*, 2018).

Após a paralisação das atividades de mineração na Osamu Utsumi, a empresa responsável pela instalação, as Indústrias Nucleares do Brasil (INB), deve proceder o tratamento permanente da DAM até que a remediação do sítio tenha sido efetivamente alcançada. O tratamento químico inclui o ajuste do pH dos efluentes contaminados com uso de cal hidratada e a precipitação dos radioisótopos e hidróxidos metálicos em bacias de decantação. A liberação de efluentes, que é objeto de controle regulatório, ocorre em concentrações continuamente monitoradas pela INB.

Para este propósito, a INB promove um Programa de Monitoração Radiológica Ambiental (PMRA) na área (CNEN, 2011). O PMRA consiste num conjunto de procedimentos e análises que visam supervisionar o estado do meio ambiente em uma determinada área, identificando eventuais impactos ambientais negativos relacionados à lavra e tratamento do urânio. Durante a fase de descomissionamento, esses procedimentos são utilizados de maneira a prevenir a contaminação radioativa na área da instalação.

Ao todo, são 40 pontos de amostragem, com monitoramento de águas superficiais, sedimentos, aerossóis, solo, peixes e produtos agropecuários da região, e os parâmetros

analisados são os radionuclídeos, íons e parâmetros físico-químicos da água (INB, 2016). A maioria dos efluentes tratados retornam à bacia hidrográfica local a partir da Barragem de Águas Claras, que verte para o Ribeirão das Antas, imediatamente à jusante da instalação.

O presente trabalho se baseou na base de dados produzida pelo PMRA, referente ao período de 2016 a 2018, para produzir análises exploratórias e multifatoriais sobre os resultados do monitoramento dos efluentes liberados no Ribeirão das Antas. Essas análises buscaram alcançar um melhor entendimento sobre a variação sazonal dos parâmetros e suas correlações, assim como uma avaliação do monitoramento quanto à eficiência do tratamento da DAM. Para tanto, foram usados os dados de radionuclídeos em água (dissolvido, particulado e total), de parâmetros físico-químicos (pH, turbidez e material particulado em suspensão) e das concentrações de determinados íons nos efluentes monitorados no ponto de liberação da instalação (Ponto 014) para o Ribeirão das Antas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Mineração de urânio: Uma breve introdução

Embora a mineração de urânio tenha começado ainda no Século XIX nos Estados Unidos, foi apenas na década de 50 que começou a prospecção de jazidas de minério de urânio no Brasil. Buscando inserir o país na Corrida Nuclear, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico começou a analisar possíveis jazidas no território nacional, empreitada que seria posteriormente conduzida pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), criada em 1962 (MAJDALANI e TAVARES, 2001).

Como outros empreendimentos mineradores, a mineração do urânio pode levar a impactos significativos no meio ambiente, como a degradação de habitats naturais, ruptura de ecossistemas locais e a contaminação do solo e reservatórios de água (FERRARI, 2017; TARGA *et al.*, 2018). Existem diferentes métodos de mineração: a) a céu aberto, que envolve a remoção da camada superior do solo; b) subterrânea, que requer a perfuração de túneis; e c) por lixiviação *in-situ*, que envolve a dissolução do minério com soluções químicas. Cada método possui prós e contras, e cada um gera possíveis impactos ambientais distintos (DAHLKAMP, 1993).

A mineração a céu aberto é a mais utilizada nos procedimentos de mineração no Brasil, por se tratar de uma forma econômica e menos complexa para se extrair o urânio. Entretanto, uma vez que há a remoção da camada superficial do solo e produção de grande quantidade de rocha estéril, esse material precisa ser realocado, gerando passivos ambientais que precisam ser gerenciados e, possivelmente, remediados (NÓBREGA, 2007; ALBERTI, 2008).

2.2 Indústrias Nucleares do Brasil (INB) – Unidade de Caldas

2.2.1 Complexo Mínero-Industrial do Planalto de Poços de Caldas (CIPC)

Em 1970, foi descoberta a jazida de urânio do Campo do Cercado, em Poços de Caldas (MG). Em 1977, começou a construção do Complexo Mínero-Industrial do Planalto de Poços de Caldas (CIPC) pelas Empresas Nucleares Brasileiras (Nuclebrás), à época a empresa estatal titular da jazida. O CIPC foi oficialmente inaugurado em 1982, dando início à lavra, beneficiamento e tratamento químico do minério de urânio na região, para abastecimento da usina termonuclear de Angra dos Reis (CIPRIANI, 2002). A instalação constituiu não só a primeira mina nacional de extração de urânio, como também a primeira Planta de Concentração de urânio no país (INB, 2017a).

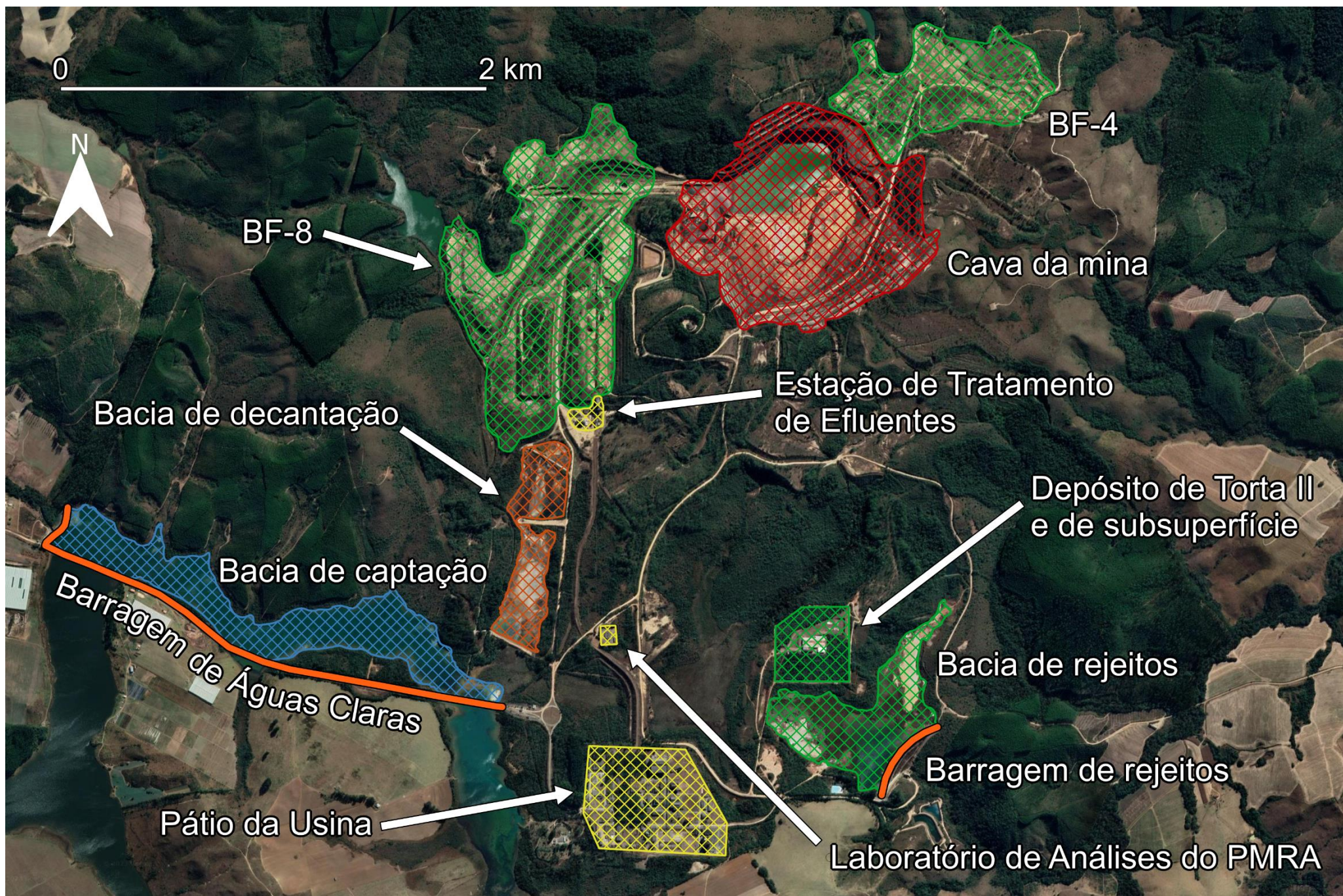


Figura 1: Mapa das instalações da INB Caldas, previamente CIPC. Fonte: De autoria própria. Dados: GOOGLE, 2023.

O CIPC está localizado no Planalto de Poços de Caldas (PPC), cuja especificidade de formação de mineralizações leva à área possuir jazidas de bauxita e argilas refratárias, além de ser um local com anomalias radioativas características, e grande concentração de elementos terras raras (ALMEIDA, 2019). As instalações compreendem uma mina a céu aberto – a mina do Campo do Cercado, também conhecida como mina Osamu Utsumi – e suas áreas de bota-fora (BF; rejeito estéril da mina, com baixo teor de radionuclídeos) e bacia de rejeitos (Figura 1). Também inclui prédios administrativos, depósitos de armazenamento de torta II e mesotório (realocados da Usina de Santo Amaro, em São Paulo), uma fábrica de ácido sulfúrico concentrado e instalações para o tratamento físico e químico do minério, com usinas de beneficiamento e concentração de urânio (CIPRIANI, 2002).

2.2.2 Unidade de Tratamento de Minérios (UTM)

Em 1988, após a reformulação do Programa Nuclear Brasileiro (BRASIL, 1988), a Nuclebrás foi extinta e substituída pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB), subsidiária da CNEN que passou a gerenciar o CIPC. Em 1995, por inviabilidade econômica e esgotamento da lavra no local, as atividades de lavra e tratamento de minério foram paralisadas no CIPC. Entretanto, havia interesse por parte da INB em manter as atividades industriais de tratamento químico de monazita, beneficiamento de torta II e reaproveitamento dos minérios com baixo teor de urânio que estavam armazenados na instalação (NÓBREGA, 2007; TARGA, 2020).

O complexo, renomeado para Unidade de Tratamento de Minérios (UTM), passou por uma adaptação das suas unidades industriais para possibilitar as novas atividades, e os resíduos gerados passaram a ser depositados na cava da antiga mina. Em 2002, a fim de formalizar o licenciamento ambiental referente às novas atividades da instalação e mitigar a geração de drenagem ácida de mina (DAM; esse assunto será abordado na Seção 2.3 Drenagem ácida de mina (DAM)) nos BFs, o Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) determinou que fosse elaborado um Plano de Recuperação de Áreas Degradadas (PRAD) para a UTM (TARGA, 2020).

O PRAD consiste em um conjunto de medidas destinadas a recuperar áreas degradadas por atividades humanas ou outros fatores (IBAMA, 2011). Esse plano inclui uma avaliação detalhada da área degradada, além de estabelecer objetivos para a sua recuperação, como a remoção de contaminantes, restauração de solos, reposição de vegetação e recuperação de habitats naturais. Além disso, também inclui um plano de monitoramento para garantir que essas metas sejam alcançadas.

Em 2005, entretanto, a INB decidiu encerrar as atividades industriais no local, visando o futuro descomissionamento da UTM. Durante os anos seguintes, a instalação foi

minuciosamente vistoriada e seus efluentes continuamente monitorados para dar início ao processo de descomissionamento e recuperação ambiental das áreas degradadas (INB, 2017b). Também foi instalado no local o Laboratório Ambiental de Análises Químicas e Radiológicas, onde são analisados os dados relativos ao monitoramento ambiental da unidade (esse assunto será explorado na Seção 2.4 Programa de Monitoração Radiológica Ambiental (PMRA) da UDC; INB, 2023).

2.2.3 Unidade em Descomissionamento de Caldas (UDC)

Em 2012, o projeto conceitual do PRAD visando o descomissionamento da UTM foi entregue pela INB à CNEN e ao IBAMA para avaliação e, em janeiro de 2016, um plano de gerenciamento foi posto em vigor para a execução do PRAD. A UTM se tornou, a partir dessa data, a Unidade em Descomissionamento de Caldas (UDC), e foi dado início ao projeto de recuperação das áreas degradadas e remediação de passivos ambientais associados à instalação (OLIVEIRA, 2016; INB, 2017a).

O plano tem duração prevista para 30 anos a partir de 2017, e apresenta como meta não só a recuperação ambiental no entorno da instalação, mas também a restauração da área da cava da mina, a manutenção dos BFs e das barragens de rejeitos e captação e o tratamento da DAM (INB, 2017a). A monitoração ambiental permanente durante todo o período de descomissionamento também é uma exigência dos órgãos reguladores (e que será abordada na Seção 2.4 Programa de Monitoração Radiológica Ambiental (PMRA) da UDC), com elaboração de relatórios anuais para supervisão da CNEN (INB, 2022a).

2.3 Drenagem ácida de mina (DAM)

A DAM consiste numa solução aquosa ácida, gerada a partir da oxidação natural de sulfetos metálicos. A interação da água e do oxigênio com minerais sulfetados expostos pela atividade mineradora, como a pirita (FeS_2), leva à formação de uma solução de pH extremamente baixo e rica em ácido sulfúrico (H_2SO_4) e metais dissolvidos. Esse percolato ácido é extremamente danoso ao meio ambiente, levando ao aumento da erosão e assoreamento de rios e córregos e contaminação do sistema lacustre, podendo vir a causar danos ecológicos graves se não for controlado (NÓBREGA, 2007; CASAGRANDE e MOREIRA, 2018).

Atualmente, a geração de DAM é um dos maiores passivos ambientais relacionados à mineração. Há registros de DAM em jazidas de ouro, carvão, cobre, zinco ou urânio, entre outros, e pode ocorrer tanto em galerias subterrâneas quanto em cavas a céu aberto. Diversos fatores podem contribuir para a geração da DAM, como a presença dos minerais sulfetados, a técnica usada para a lavra (cavas a céu aberto, por exemplo, facilitam a oxidação do minério) e o

gerenciamento incorreto dos resíduos. Portanto, a disposição adequada dos resíduos de mineração é fundamental para a prevenção da ocorrência da DAM (TARGA, 2020).

Uma vez que ocorra, a remediação da DAM pode envolver várias técnicas diferentes, como tratamentos químicos para neutralizar a acidez da água, envolvendo calcário ou outros materiais, ou o uso de bactérias para degradar o ácido sulfúrico. Podem também ser usadas barreiras físicas para evitar que a água da chuva entre em contato com os resíduos da mina, ou a fitorremediação, em que plantas são usadas para extrair os metais pesados e outros poluentes da água (GODA, 2020).

No caso da UDC, o tratamento químico dos efluentes ácidos é realizado com cal hidratada (hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2) para que ocorra a neutralização do ácido sulfúrico, levando à precipitação de sulfato de cálcio (CaSO_4) misturado aos hidróxidos de metais componentes do minério (majoritariamente ferro, alumínio, manganês e radionuclídeos). Também é formada uma “lama” conhecida como DUCA (diuranato de cálcio, CaU_2O_7), que engloba todos os precipitados produzidos no tratamento de DAM, advindas do tratamento de água da chuva, da cava da mina e dos BF (GODA, 2020; TARGA, 2020).

Os efluentes da DAM são bombeados para a Estação de Tratamento de Efluentes, onde é adicionada a cal hidratada, que eleva o pH de 3 para algo entre 8 e 11. Dali, são lançados nas bacias de decantação para separação dos resíduos sólidos (o DUCA, sulfato de cálcio e hidróxidos metálicos), que são armazenados na bacia de rejeitos e dentro da cava da mina. Os efluentes líquidos com pH corrigido seguem para o represamento da bacia de captação (Barragem de Águas Claras), de onde são liberados no Ribeirão das Antas, à jusante da instalação (TARGA, 2020).

2.4 Programa de Monitoração Radiológica Ambiental (PMRA) da UDC

A UDC precede as legislações nacionais de licenciamento ambiental (PEREIRA *et al.*, 2020). Atualmente, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o responsável pelo estabelecimento das normas ambientais e limites aceitos para possíveis contaminantes liberados em efluentes (CONAMA, 2011). A fiscalização do cumprimento das normas do CONAMA é realizada pelo IBAMA.

Entretanto, tanto a formação da DAM quanto o DUCA advindo do seu tratamento são agravantes à visão da legislação ambiental, e devem ser fiscalizados rigorosamente. A monitoração ambiental de áreas e instalações nucleares é regida pela CNEN, sendo de caráter obrigatório antes e durante a operação da instalação, e intensificado quando da fase de descomissionamento (CNEN, 2002; CNEN, 2011).

A INB conta com o Programa de Monitoração Radiológica Ambiental (PMRA) para avaliar tanto os efluentes como o meio ambiente no entorno da UDC (CNEN, 2011). Para tanto, são coletadas amostras em cerca de 40 pontos relevantes ao tratamento e liberação dos efluentes, em um raio de 10 km da instalação. São monitoradas as concentrações de radionuclídeos em diferentes matrizes ambientais (água superficial: dissolvido, particulado e total; sedimentos, solos e minérios; aerossol; peixes e produtos agropecuários), além de parâmetros físico-químicos (pH, turbidez, material particulado em suspensão ou MPS, oxigênio dissolvido ou OD, demanda bioquímica de oxigênio, etc.) e íons dissolvidos nos efluentes liberados para o meio ambiente (INB, 2016; INB, 2022c).

Além da monitoração ambiental, as inspeções de segurança das barragens são realizadas quinzenalmente, e o monitoramento também inclui o registro do nível dos reservatórios, medidores de vazão da saída dos tapetes drenantes, controle de vazão da bacia de decantação e análises da qualidade da água (INB, 2021). Os relatórios de segurança são enviados mensalmente à CNEN, e anualmente à Agência Nacional de Águas (ANA) e à Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) de Minas Gerais.

Os dados do PMRA são parte do Relatório Ambiental Anual da INB, que é utilizado como parâmetro de qualidade para avaliar a eficiência da implementação do PRAD e do tratamento da DAM (INB, 2022a). O Laboratório Ambiental de Análises Químicas e Radiológicas, referência no setor nuclear e no qual são feitas as análises do PMRA (INB, 2022b), participa do Programa Nacional de Intercomparação de Resultados de Análise de Amostras Ambientais para Determinação de Radionuclídeos, em parceria com o Instituto de Radioproteção e Dosimetria e o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. O Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear também firmou parceria com a INB, visando acelerar o processo de descomissionamento da instalação (CDTN, 2022; GABAI, 2022).

3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

3.1 Justificativa

Podemos afirmar, a partir do embasamento teórico apresentado, que a liberação desregulamentada de efluentes de DAM altera as características ambientais e tem grande potencial em degradar o meio ambiente. Partindo dos dados do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018 e tendo o argumento de relevância como premissa geradora, foram escolhidos alguns parâmetros relacionados à liberação de efluentes no Ribeirão das Antas e monitorados no Ponto 014 para investigação quanto à eficácia do tratamento de DAM na instalação como forma de mitigação de impactos ambientais e adequação das concentrações de contaminantes à regulação pertinente.

3.2 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho é analisar os resultados do PMRA – mais especificamente o monitoramento dos radionuclídeos (na fração solúvel, particulada e total), íons e parâmetros físico-químicos da água (pH, MPS, turbidez) relativos à liberação de efluentes na Barragem de Águas Claras – realizado pela INB na UDC no triênio 2016–2018.

3.3 Objetivos específicos

- a) Avaliar se o monitoramento realizado é eficiente na identificação de possíveis falhas no tratamento da DAM previamente à liberação dos efluentes da UDC no Ribeirão das Antas.
- b) Identificar possíveis padrões sazonais de pluviometria que tenham influência sobre os parâmetros analisados;
- c) Realizar análise multiparamétrica dos resultados do monitoramento dos efluentes liberados no Ribeirão das Antas no período 2016-2018, investigando as relações entre os mesmos;
- d) Calcular os Kds dos radionuclídeos para analisar a adsorção desses ao sedimento.

4 METODOLOGIA

4.1 Caracterização da área de estudo

4.1.1 Instalações da INB Caldas

A INB Caldas se encontra no km 20,6 da Rodovia Poços-Andradas (nas coordenadas 21°56'58.0"S, 46°30'38.4"O), no município de Caldas, a aproximadamente 22 km de Poços de Caldas, a 18 km de Caldas (Figura 2) e a 350 km de Belo Horizonte – MG, na região sudeste do PPC.

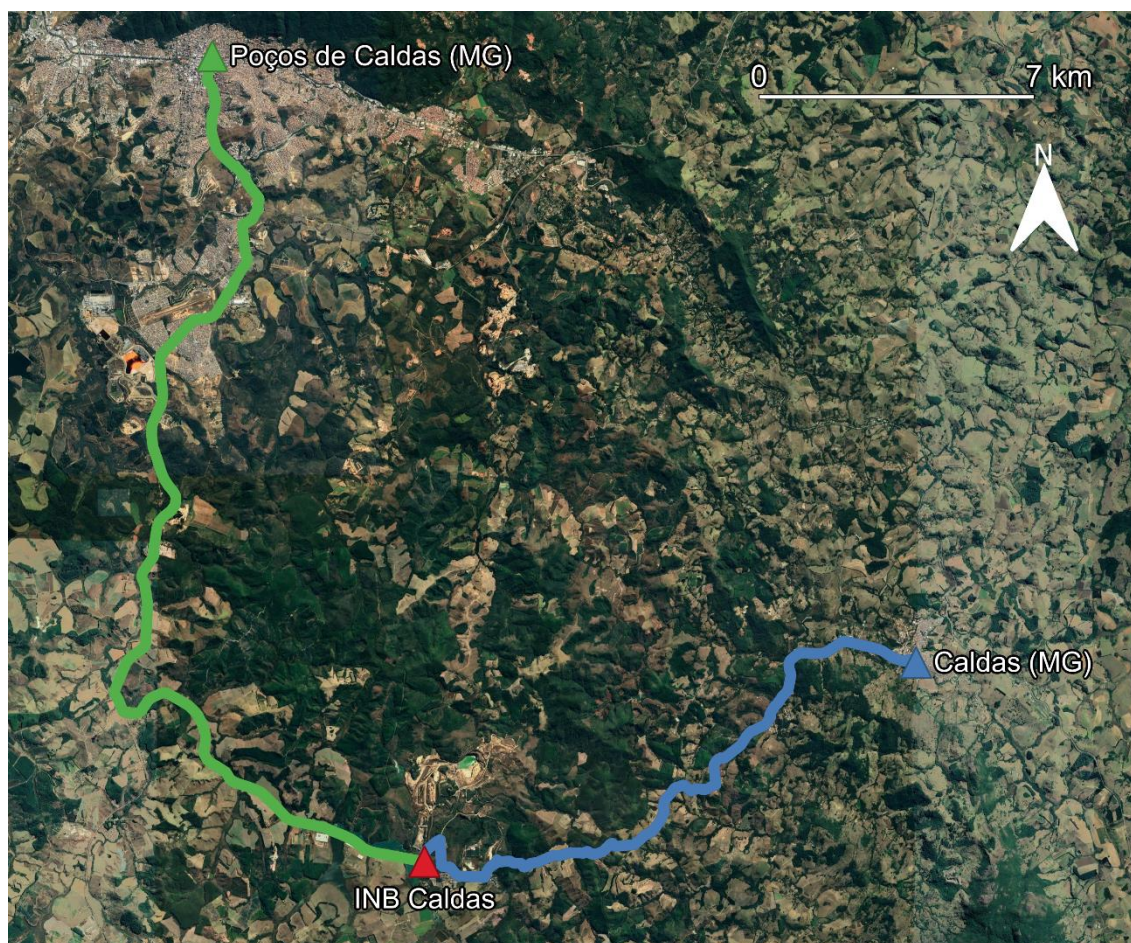


Figura 2: INB Caldas (triângulo vermelho) e trajetos para as cidades de Caldas (em azul) e Poços de Caldas (em verde). Fonte: De autoria própria. Dados: GOOGLE, 2023.

A UDC encontra-se num divisor de águas, com três corpos hídricos no seu entorno – o Ribeirão das Antas, o Ribeirão Soberbo e o Córrego da Consulta – e nos quais possui interfaces com o meio ambiente (locais de liberação de efluentes tratados; PEREIRA *et al.*, 2014). Todos os três corpos d'água pertencem à Bacia Hidrográfica do Ribeirão das Antas (BHRA), que cobre uma área de 455 km² e é responsável pela maior parte da drenagem do PPC (ALBERTI, 2008).

Os efluentes ácidos gerados no BF-8 são bombeados para a Estação de Tratamento de Efluentes, onde eles são alcalinizados pela cal hidratada. Dali, são liberados para a bacia de decantação, onde ocorre a precipitação do sulfato de cálcio e hidróxidos metálicos e formação do DUCA (Figura 3). Na saída da bacia de decantação para a bacia de captação está localizado o Ponto 041, para o monitoramento do tratamento da DAM do BF-8.

A saída da bacia de decantação para a bacia de captação associada ao Ribeirão das Antas constitui o principal ponto de liberação dos efluentes do BF-8. Os efluentes ali liberados são contidos pela Barragem de Águas Claras (Figura 3). Construída na década de 80 à margem esquerda do Ribeirão das Antas, essa estrutura de concreto possui altura máxima de 17 metros e se estende por uma área de 1,15 km², armazenando 3,9mi m³ de água (INB, 2020). Esse represamento auxilia na diluição dos efluentes e corresponde a uma microbacia dentro da BHRA (ALBERTI, 2008).



Figura 3: Mapa da área da INB Caldas referente ao trajeto dos efluentes do BF-8 até a liberação pela saída do extravasor. Fonte: De autoria própria. Dados: GOOGLE, 2023.

A partir da Barragem de Águas Claras, os efluentes, já diluídos, são liberados no Ribeirão das Antas pela saída do extravasor, na saída da bacia de captação, que representa uma das três interfaces da instalação com o meio ambiente. É ao lado da saída do extravasor que são coletados os dados referentes ao Ponto 014, cujos dados serão nosso objeto de estudo. O Ribeirão, cuja nascente se localiza em Andradadas, percorre 62 km ao longo do PPC até sofrer represamento na Represa Bortolan, em Poços de Caldas, e, por fim, desembocar na Cascata das Antas (Figura 4).

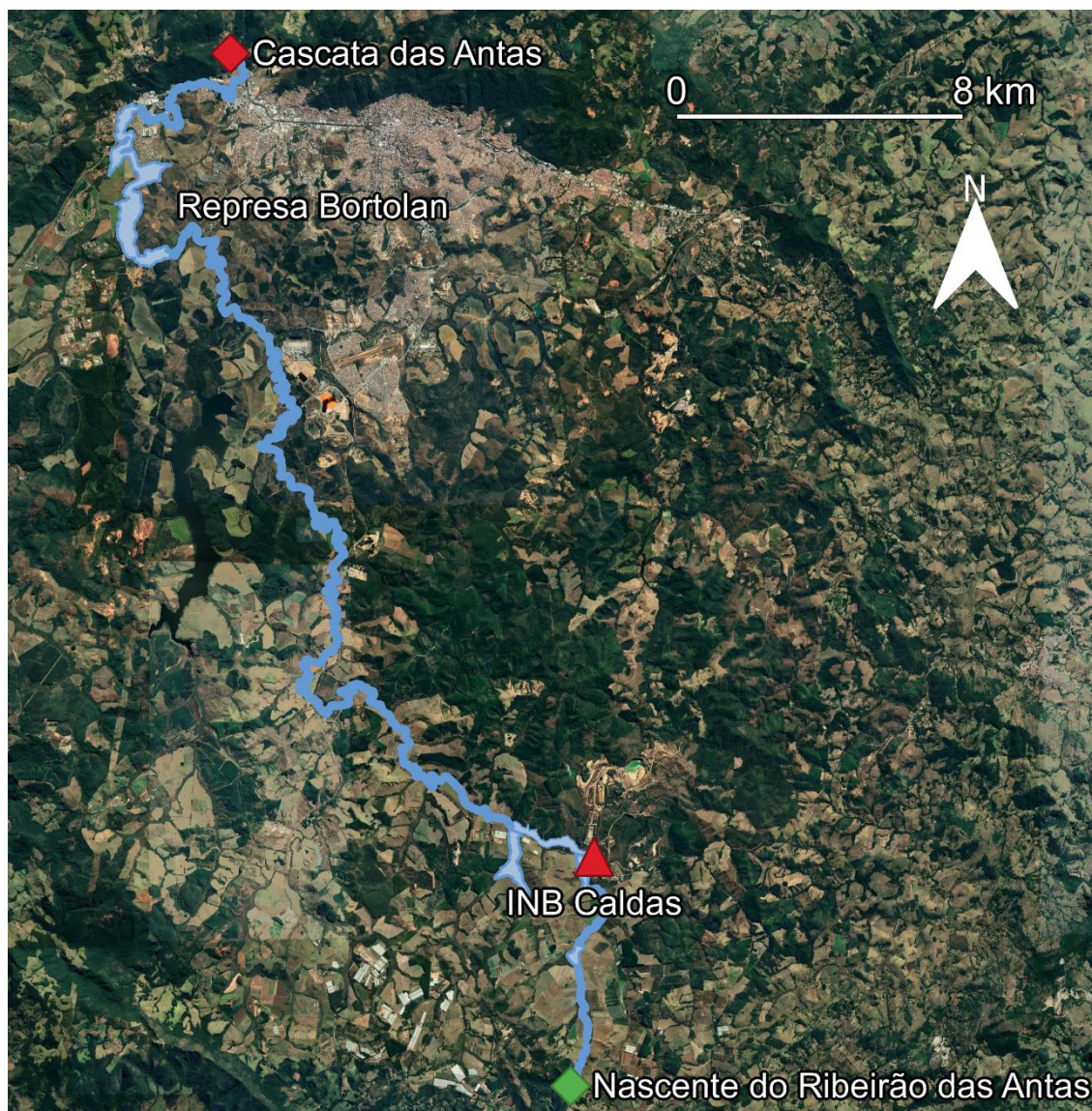


Figura 4: Trajeto Sul–Norte do Ribeirão das Antas desde a sua nascente (losango verde), passando pela INB Caldas (triângulo vermelho), seguindo pela Represa Bortolan, em Poços de Caldas (MG), até sua foz na Cascata das Antas (losango vermelho). Fonte: De autoria própria. Dados. GOOGLE, 2023.

4.1.2 Caracterização geológica do PPC

A estrutura mineralógica do PPC apresenta grande concentração de rochas piroclásticas e fonolíticas, por tratar-se de uma formação de caldeira vulcânica (CIPRIANI, 2002; MOTOKI, VARGAS, *et al.*, 2004). Na região central do planalto, destacam-se grandes concentrações de pirolusita (dióxido de manganês, $Mn^{4+}O_2$; MONIZ, 1964) e rochas potássicas que, tendo sofrido intemperismo, apresentam quantidades exacerbadas de óxidos de potássio e sódio (K_2O e Na_2O ; COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS, 1972).

Além disso, o PPC também apresenta níveis elevados de argilas refratárias contendo óxidos de alumínio (Al_2O_3) e férrico (Fe_2O_3 ; BACHA *et al.*, 2020) e variantes de foiaíto ricos em

eudalita, apresentando concentrações naturalmente altas de Na^+ , Ca^+ e Mn^{2+} , além de ferro, urânio e tório (BOSSEW, SILVA e OLIVEIRA, 2015).

4.1.3 Caracterização hidrológica do Ribeirão das Antas

A INB Caldas está inserida na sub-bacia do Alto Antas, no ponto mais ao leste do curso do Ribeirão das Antas, em área caracterizada por litologia sub-vulcânica (tinguaítos e foiaítos). Devido à declividade dos canais fluviais nessa região, possui velocidade de escoamento superficial de 4,8 m/km, que é pequena quando comparada com as sub-bacias de Poços (10,9 m/km) e Vargens (13,0 m/km). Essa sub-bacia apresenta maior área de solo exposto, devido à agricultura, proeminente na região, e à vegetação, pouco densa (ALBERTI, 2008; ALMEIDA, 2019).

O balanço hídrico da BHRA realizado por Alberti (2008) levou em consideração a série histórica de 1986 a 2004. A precipitação média anual no Alto Antas, mais especificamente na área do entorno da INB Caldas, é relativamente baixa, entre 1525 e 1558 mm. Em comparação, a precipitação média anual no Baixo Antas, mais especificamente na área da cidade de Poços de Caldas, varia entre 1723 e 1756 mm, acima da média anual da bacia. Do total da precipitação média anual, a) a evapotranspiração representou 47,6% da restituição da água ao ciclo hídrico; b) 3,6% foi armazenado na bacia; e c) o deflúvio (ou vazão) apresentou contribuição de 48,8% (ALBERTI, 2008).

O Ribeirão das Antas apresenta grande amplitude nas vazões médias diárias. Entretanto, observa-se que, mesmo nas épocas de estiagem, a vazão é mantida pelo escoamento subterrâneo ocorrido durante o período chuvoso, que abastece a bacia através de infiltração em fraturas nas rochas do Planalto. A vazão média mensal nos meses de maior deflúvio (janeiro, fevereiro e março, após a época de chuvas) pode chegar a 38 m³/s, enquanto a vazão média mensal nos meses de estiagem (especialmente junho, julho e agosto) pode ficar estabelecida em não mais que 2 m³/s (*ibid.*).

O escoamento direto (superficial e subsuperficial) apresenta aumento considerável durante o período de chuvas, e de outubro a junho é a principal forma de manutenção do ciclo hidrológico da bacia. O volume médio anual escoado é de 831 mm, dos quais 476 mm (ou 57,3%) advêm de escoamento direto. O coeficiente de escoamento superficial (*run off*) da bacia, considerando a precipitação média anual, é de 29% (*ibid.*).

Em relação à análise da qualidade das águas superficiais da bacia, realizada pela CETEC/MG, o Ribeirão apresenta altos níveis de alumínio e manganês total, acima dos valores permitidos pela legislação vigente (COPAM, 1986; *apud* ALBERTI, 2008), o que pode ser

explicado pelas atividades de mineração da região. Há também níveis elevados de fosfatos, possivelmente devido à produção e uso de fertilizantes nas áreas cultivadas ao longo do rio (ALBERTI, 2008).

4.1.4 Clima, pluviometria e vegetação do PPC

A região do PPC apresenta clima tropical de altitude, com temperaturas médias que variam entre 16°C e 26°C no verão e 6°C e 20°C no inverno, com umidade prevalente durante todo o verão e início do outono. A precipitação apresenta uma variação sazonal bem definida, com dois períodos pluviométricos distintos: a) um período de chuvas, entre 19 de outubro e 2 de abril, com picos de pluviometria em dezembro e janeiro; e b) um período de estiagem, entre 2 de abril e 19 de outubro (ALBERTI, 2008; DIEBEL *et al.*, 2022).

A vegetação da área é composta predominantemente de um ecótono entre Floresta Tropical e Cerrado (PEREIRA *et al.*, 2020). A cobertura vegetal de plantas autóctones da região é influenciada pela altitude, que varia entre 1.100 m e 1.400 m, e apresenta uma sazonalidade bem marcada da pluviosidade (ALBERTI, 2008).

A Figura 5 apresenta algumas informações pluviométricas para o município de Caldas – MG para o vintênio 2000–2020 (INMET, 2022).

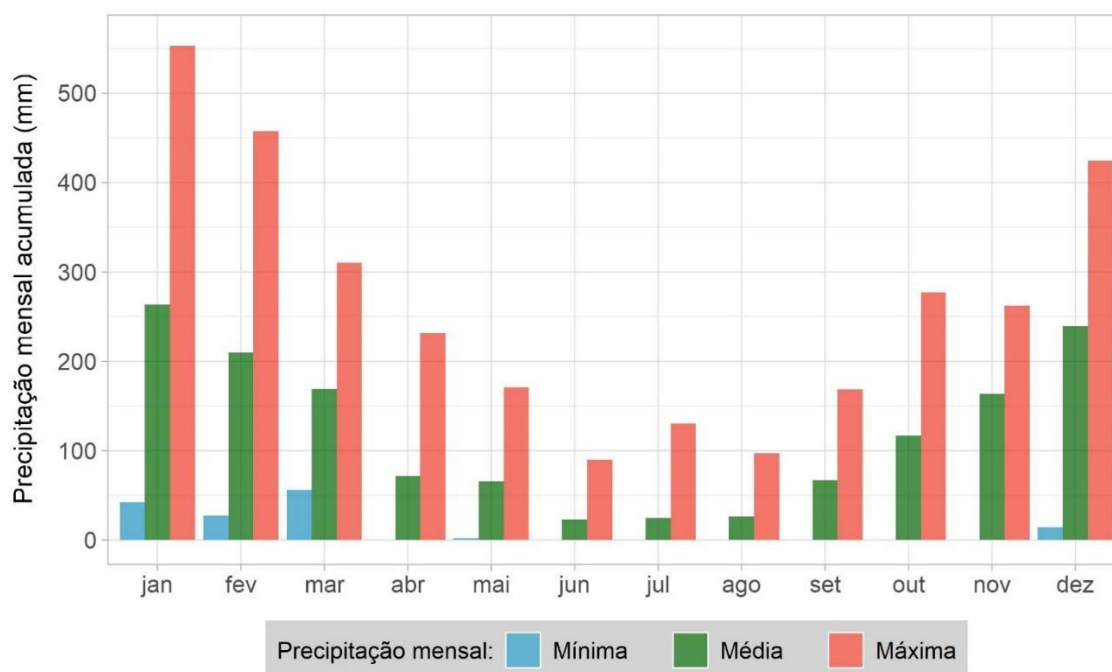


Figura 5: Precipitação mensal acumulada mínima, média e máxima na região de Caldas – MG no período de 2000 a 2020. Fonte: De autoria própria. Dados: INMET, 2022.

4.2 Coleta dos dados

4.2.1 Dados do PMRA/INB

No presente trabalho, foi realizada a análise estatística dos resultados da monitoração dos efluentes liberados no Ribeirão das Antas no triênio 2016-2018 a partir do banco de dados do PMRA, que nos foi disponibilizado pela INB. Foram selecionados para análise os parâmetros cuja amostragem ocorreu com frequência e duração suficientes para permitir a aplicação dos testes estatísticos selecionados.

4.2.1.1 Coleta das amostras

O ponto de amostragem que representa a liberação para o Ribeirão das Antas é assinalado na planta da INB Caldas como Ponto 014 (Figura 3), na saída da Bacia das Águas Claras. Neste ponto, ocorre coleta tanto de águas superficiais (semanal, mensal e eventualmente) como de sedimentos de fundo (semestralmente; INB, 2018). As amostras de águas superficiais são coletadas em frascos para as análises químicas e radiométricas, totalizando 10 L por coleta.

4.2.1.2 Preparação das amostras

Após as coletas, são separadas as alíquotas das amostras de água para a determinação das variáveis físico-químicas. Para análise dos radionuclídeos e íons, as amostras são acidificadas com 1mL de HNO_3 (14 mol/L) por litro de água coletada. Após a acidificação, a amostra é filtrada com filtro de acetato de celulose de 0,45 μm ; o filtrado representa a fração solúvel, e o resíduo constitui a fração particulada.

Os filtros e material particulado retido são digeridos com uma solução de 30:1 (v/v) de HNO_3 : H_3PO_4 à temperatura máxima de 90°C, fornecendo o peso seco da fração particulada, que equivale ao MPS. O processo de secagem também é realizado para os sedimentos, fornecendo valores de concentração de atividade (CA) dos radionuclídeos em Bq/Kg (INB, 2006a; PEREIRA, PY JR., *et al.*, 2014; PEREIRA, KELECOM, *et al.*, 2020).

4.2.2 Dados pluviométricos

Os dados pluviométricos da região para o período analisado (triênio 2016-2018) foram obtidos através do *síte* do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), que disponibiliza séries históricas de precipitação coletadas em diversas estações meteorológicas no Brasil (INMET, 2022). Optamos por utilizar os dados oriundos da estação meteorológica automática de Caldas

(de código A530, localizada nas coordenadas 21°55'12.0"S, 46°22'48.0"O), dada sua proximidade à UDC (cerca de 14 km de distância).

O INMET disponibiliza dados referentes à precipitação acumulada horária. Para analisarmos a correlação da pluviometria com os dados do PMRA, foi calculada a precipitação acumulada diária. Uma vez que as coletas do PMRA são realizadas entre as 9h e 11h45min, utilizamos uma janela de precipitação correspondente às 24 horas imediatamente anteriores.

Também verificamos a adequação dos testes a precipitações acumuladas distintas, nomeadamente as 24 horas referentes ao dia da coleta (da meia-noite anterior à meia noite seguinte) e as 48, 72, 96 e 120 horas anteriores à coleta (OLIVEIRA, 2021). Em todos os casos, a precipitação acumulada nas 24 horas anteriores mostrou uma correspondência maior aos dados de monitoramento e, portanto, essa foi a janela selecionada para a análise. Desta forma, dispomos de um total de 1096 dados pluviométricos para o período de interesse.

4.3 Análises

4.3.1 Métodos analíticos do PMA

São analisadas as CAs de U-nat, Th-232, Ra-226, Ra-228 e Pb-210 nas águas superficiais (em Bq/L, coleta semanal) e nos sedimentos (semestral). Também são analisadas as concentrações de íons (cátions Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} e ânions sulfato, fluoreto e cloreto), mensalmente, e parâmetros físico-químicos – pH e MPS (semanalmente) e turbidez (mensalmente; INB, 2018).

4.3.1.1 Análise de parâmetros físico-químicos

O pH e o MPS são determinados por potenciometria (INB, 2007a; INB, 2007b; *apud* PEREIRA *et al.*, 2014) e a turbidez é determinada por nefelometria (INB, 2007c; *apud* PEREIRA *et al.*, 2014).

4.3.1.2 Análise dos íons

As concentrações de fluoreto (F^-) e cloreto (Cl^-) são determinadas por potenciometria com eletrodo íon-seletivo (INB, 2007d; *apud* PEREIRA, PY JR., *et al.*, 2014). A análise das concentrações dos cátions Al^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} e íon sulfato (SO_4^{2-}) é realizada por espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado por indução (ICP-OES; INB, 2006b; *apud* PEREIRA, PY JR., *et al.*, 2014). Por fim, as concentrações dos cátions Na^+ e K^+ são determinadas por fotometria de chama (INB, 2004 *apud*; PEREIRA *et al.*, 2014).

4.3.1.3 Análise dos radionuclídeos

As amostras de Ra-226, Ra-228 e Pb-210 são separadas através de coprecipitação seletiva (ZHANG *et al.*, 2014; *apud* PEREIRA *et al.*, 2021). O rendimento químico é verificado por espectrometria de absorção atômica para o rádio e por gravimetria para o chumbo. As CAs para esses radionuclídeos são então determinadas por contagens alfa (no caso do Ra-226) e beta total (para o Ra-228 e Pb-210). É utilizado um detector proporcional anticoincidência com redução de background (Berthold, modelo LB770-1), seguindo metodologia de Godoy e colaboradores (GODOY *et al.*, 1994; *apud* PEREIRA *et al.*, 2021).

As CAs do U-nat e Th-232 são determinadas por espectrofotometria com Arsenazo III. É utilizado um espectrofotômetro PerkinElmer, conforme metodologia de Savvin (SAVVIN, 1961; *apud* PEREIRA *et al.*, 2021). A abundância isotópica de U-235 na amostra ambiental (de aproximadamente 0,720%) é muito pequena e não contribui significativamente à CA do U-nat. A abundância do U-234, embora ainda menor (aproximadamente 0,0055%), é mais significativa à amostra uma vez que este radionuclídeo se encontra em equilíbrio secular com o U-238 na série do urânio. Considera-se que a CA do U-nat é, portanto, composta por proporções idênticas das CAs de U-234 e U-238 (AIEA, 2016; *apud* PEREIRA *et al.*, 2020).

Os cálculos são realizados tanto para as frações particulada quanto solúvel. A soma aritmética das CAs das duas frações corresponde à CA da fração total, que é avaliada pelas agências regulatórias (PEREIRA *et al.*, 2021).

4.3.2 Organização e preparação dos dados

Após a triagem dos dados, a amostragem inicial consistiu de 2319 observações distribuídas entre 22 variáveis quantitativas contínuas, nomeadamente: parâmetros físico-químicos (pH, turbidez e MPS), íons (cátions Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} e ânions sulfato, fluoreto e cloreto) e radionuclídeos (U-nat, Pb-210, Ra-226, Ra-228 e Th-232 – frações particulada e solúvel).

4.3.3 Análises estatísticas descritivas

Todos os cálculos e análises estatísticas realizadas, bem como todos os gráficos produzidos, foram elaborados no *software* R 4.2.2 (R CORE TEAM, 2022). Todos os testes estatísticos foram realizados com nível de significância de 5% e intervalo de confiança de 95%. Os mapas foram todos elaborados no *software* QGIS 3.28.2 (QGIS.ORG).

4.3.3.1 Avaliação da normalidade e tratamento de outliers

Como as variáveis apresentam amplitudes diversas, empregamos múltiplas técnicas para a verificação da normalidade dos dados. Variáveis com tamanho amostral inferior a 30 foram automaticamente consideradas como apresentando distribuição não-normal, uma vez que possuem n insuficiente para supormos o contrário (BOEDEC, 2016).

Para testar a hipótese de que as demais variáveis apresentavam distribuição normal, realizamos os testes estatísticos de Shapiro-Wilk (ROYSTON, 1982) e Kolmogorov-Smirnov (SCHRÖER e TRENKLER, 1995), disponíveis no pacote *stats* (R CORE TEAM, 2022). Gráficos quantil-quantil (THODE, 2002; R CORE TEAM, 2022) e histogramas de frequência (SARKAR, 2008) também foram utilizados para avaliarmos visualmente a distribuição dos dados.

Todas as variáveis apresentaram distribuição que foge à hipótese de normalidade. Verificamos, portanto, se haveria possibilidade de normalização através das transformações logarítmica (CURRAN-EVERETT, 2018), por raiz quadrada ou raiz cúbica (MANIKANDAN, 2010), com e sem a remoção de *outliers*. Ao final, optamos por não realizar a normalização dos dados e aplicar testes estatísticos não-paramétricos no conjunto de variáveis (FROST, 2020).

A fim de padronizar o tratamento dos *outliers*, utilizamos o pacote *Repliscope* (BATRAKOU, 2022), que permite customização da técnica empregada para detecção de valores discrepantes. Utilizamos tanto o valor do intervalo interquartil (também conhecido como Método de Tukey) quanto o desvio absoluto da mediana para determinar quais valores correspondem a *outliers* dentro de cada variável, e comparamos os resultados para identificar qual técnica seria a mais adequada (ROUSSEEUW e HUBERT, 2011; KANNAN, MANOJ e ARUMUGAM, 2015).

As técnicas levaram à remoção excessiva de observações, um erro comum que acreditamos estar relacionado à distribuição assimétrica dos dados (TEMPL, GUSSENBAUER e FILZMOSER, 2019). Portanto, optamos por fazer a verificação e remoção arbitrária de valores que parecessem incorretos (e.g., valores negativos ou iguais a zero) ou extremamente discrepantes (e.g., variações acima de duas ordens de grandeza entre coletas). Os possíveis vieses causados pela remoção de *outliers* foram avaliados através das alterações na estatística descritiva das variáveis e análise dos diagramas de caixa.

4.3.3.2 Medidas descritivas

Após o tratamento dos dados, foram extraídas as estatísticas descritivas apropriadas, estabelecendo as medidas de tendência central e dispersão (média, mediana, desvio padrão, coeficiente de variação, variância e amplitude) de cada variável. Também foram calculadas as

porcentagens dos dados que apresentaram valores abaixo dos limites de detecção determinados pelo laboratório da INB.

4.3.4 Cálculo dos coeficientes de distribuição (K_d) dos radionuclídeos

O coeficiente de partição ou distribuição (K_d) é uma medida da afinidade de um radionuclídeo pelo meio em que está presente. É um parâmetro importante na estimativa da adsorção de contaminantes em contato com o solo (KRUPKA *et al.*, 1999). No contexto de estudos hidrogeoquímicos, o K_d pode ser usado para avaliar quanto do radionuclídeo se dissolve em água e a quantidade adsorvida pelo sedimento (CUFFROY, DURRIEU e GARNIER, 2009).

A análise contínua do K_d em locais específicos da bacia hidrográfica pode servir à modelagem e predição do comportamento e migração dos radionuclídeos após a liberação dos efluentes tratados. Isso significa que o K_d pode ser usado para avaliar a eficiência do PMRA, e servir de alerta quanto a possíveis riscos de contaminação (CARVALHO *et al.*, 2007; KUMAR *et al.*, 2014; MISHRA *et al.*, 2014).

O K_d (mL/g) de cada radionuclídeo foi calculado a partir da Equação 1:

Equação 1: Fórmula para determinação de coeficientes de distribuição (K_d) de elementos em água.

$$K_d = \frac{R_S}{R_D}$$

Fonte: U.S. EPA, 1999a.

Na qual R_S e R_D são, respectivamente, as concentrações de atividade do radionuclídeo no sedimento e fração dissolvida (em g/mL e Bq/mL; U.S. EPA, 1999a).

4.3.5 Análise da variação

4.3.5.1 Testes de variância e análise de distribuição

Para analisar se houve variação interanual e em função da sazonalidade da precipitação, os dados foram estratificados em função do ano e do período pluviométrico (período de chuvas ou de estiagem). No caso de variáveis com 12 ou menos coletas anuais, a estratificação se deu apenas por período pluviométrico, uma vez que o tamanho amostral de cada estrato seria insuficiente para uma análise precisa.

Foram elaborados diagramas de caixa para análise gráfica da distribuição, e aplicados testes de comparação de médias e análise de distribuição dentro das estratificações geradas. Utilizamos o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney (BAUER, 1972; HOLLANDER, WOLFE e

CHICKEN, 2014a) para comparar a distribuição e medianas dos estratos em pares e o teste de Kruskal-Wallis (HOLLANDER, WOLFE e CHICKEN, 2014b) para avaliar as diferenças entre conjuntos com três estratos (ao comparar a variação interanual). Tanto os diagramas quanto os testes estatísticos foram executados com o pacote *ggpubr* (KASSAMBARA, 2022).

O teste Wilcoxon-Mann-Whitney, também conhecido como teste de soma de postos, é uma alternativa não-paramétrica ao teste T de Student. O Wilcoxon-Mann-Whitney é tido como um método simples para comparação de medianas; em realidade, esse teste analisa a distribuição e formato dos dados, avaliando as variâncias em conjunto com as medidas de dispersão das populações (HART, 2001). Similarmente, o teste Kruskal-Wallis é uma alternativa não-paramétrica à Análise de Variância (ANOVA) que compara a distribuição de três ou mais amostras populacionais.

4.3.5.2 Séries históricas em função da precipitação diária registrada

Foram elaborados gráficos de pontos e linhas para visualizarmos a variação de cada parâmetro entre coletas e ao longo do tempo. Esses gráficos foram sobrepostos a gráficos de colunas representativos da precipitação diária acumulada no triênio de interesse (WICKHAM, 2016). Utilizamos essa série histórica para determinar se há um padrão de variação dos dados em função da precipitação e ao longo dos anos que possa ser percebido visualmente (CRYER e CHAN, 2008).

4.3.6 Análise estatística inferencial: Teste de Correlação de Spearman

Foi elaborada uma matriz de correlação para todas as variáveis com base na correlação de postos de Spearman (HOLLANDER, WOLFE e CHICKEN, 2014c; WICKHAM, 2016; R CORE TEAM, 2022). Por se tratarem de muitas variáveis, essa matriz foi dividida em tabelas para facilitar a visualização e análise dos resultados. O valor e sinal do coeficiente ρ indicam, respectivamente, a força e a direção da correlação entre as variáveis (Quadro 1). O nível de significância utilizado foi de 5%.

Quadro 1: Força e direção da correlação de Spearman de acordo com o valor e sinal do coeficiente ρ .

Força da correlação entre as variáveis	Correlação direta	Correlação inversa
Correlação fraca	$0,00 < \rho < 0,30$	$0,00 > \rho > -0,30$
Correlação moderada	$0,30 < \rho < 0,70$	$-0,30 > \rho > -0,70$
Correlação forte	$0,70 < \rho < 1,00$	$-0,70 > \rho > -1,00$
Correlação perfeita	1,00	-1,00

Fonte: Adaptado de HOLLANDER, WOLFE e CHICKEN, 2014c.

4.3.7 Análise estatística multivariada: Análise de Componentes Principais (PCA)

Por fim, utilizamos a Análise de Componentes Principais (do Inglês, *Principal Component Analysis*, ou PCA) para examinar simultaneamente as relações entre todas as variáveis. A PCA é uma técnica que, baseada numa matriz de variância-covariância, gera combinações lineares entre as variáveis a fim de tentar explicar a estrutura do conjunto de dados (BRO e SMILDE, 2014).

A partir da decomposição da matriz em autovalores e autovetores – conceitos que serão melhor explorados na Seção 5.3 Análise de Componentes Principais (PCA) –, são criadas novas variáveis, as componentes principais. Essas componentes contêm o máximo possível da variância existente nos dados originais com perda mínima de informação. Por consequência, a dimensionalidade dos dados diminui, reduzindo o número de variáveis ou características do conjunto de observações, a fim de facilitar sua análise e permitindo a identificação de padrões e tendências (CHAVES NETO, 2010).

A PCA não depende da suposição inicial de normalidade; entretanto, sua precisão pode ser afetada quando há muitos dados faltantes – os chamados NAs: “*not available*”, ou “não disponível” (JOSSE e HUSSON, 2013). Dada a grande variedade de amplitudes e tamanhos amostrais entre as variáveis, existem muitos NAs, uma vez que os dados foram unificados em uma matriz para aplicação da PCA.

Para atenuar essa situação, utilizamos a função *imputePCA* do pacote *missMDA*, que consiste num algoritmo iterativo para corrigir a ausência de dados através dos seus valores mais próximos. Essa função também usa um componente de regularização para evitar sobreajuste, e considera a variação de todas as demais variáveis no cálculo (JOSSE e HUSSON, 2011; JOSSE e HUSSON, 2016).

A fim de determinar o número adequado de componentes principais de interesse para interpretar nossos resultados, utilizamos tanto o *scree plot* quanto o modelo *Broken stick*. O *scree plot* consiste num gráfico que apresenta a variação explicada por cada componente principal, em ordem decrescente. O modelo *Broken stick* assume que a variância total observada é dividida entre os componentes criados, e se ajusta ao *scree plot* em uma curva de probabilidades calculada a partir da variância e quantidade de componentes (FERRÉ, 1995). Ele define, então, uma variância mínima para cada componente para que este seja considerado significativo à análise.

A PCA foi realizada através da função *prcomp* do pacote *stats* (R CORE TEAM, 2022), e os resultados foram visualizados através da plotagem de gráficos elaborados no conjunto de funções *fviz_pca* do pacote *factoextra* (KASSAMBARA e MUNDT, 2020).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise exploratória de variação em função da precipitação

Nesta seção, analisaremos as medidas descritivas de tendência central e dispersão para todos os parâmetros avaliados e os testes analíticos das medidas de dispersão, além das séries históricas da variação das concentrações associadas às precipitações diárias para o triênio.

5.1.1 Precipitação

A Figura 6 apresenta as precipitações acumuladas em Caldas (MG) para o triênio 2016–2018. Embora tenha ocorrido certa variação interanual da precipitação, com redução das chuvas a partir de 2017 (Figura 6b), é possível verificar o padrão esperado para o regime pluviométrico local, com redução da precipitação entre maio e setembro, e retomada das chuvas entre outubro e março (Figura 6a).

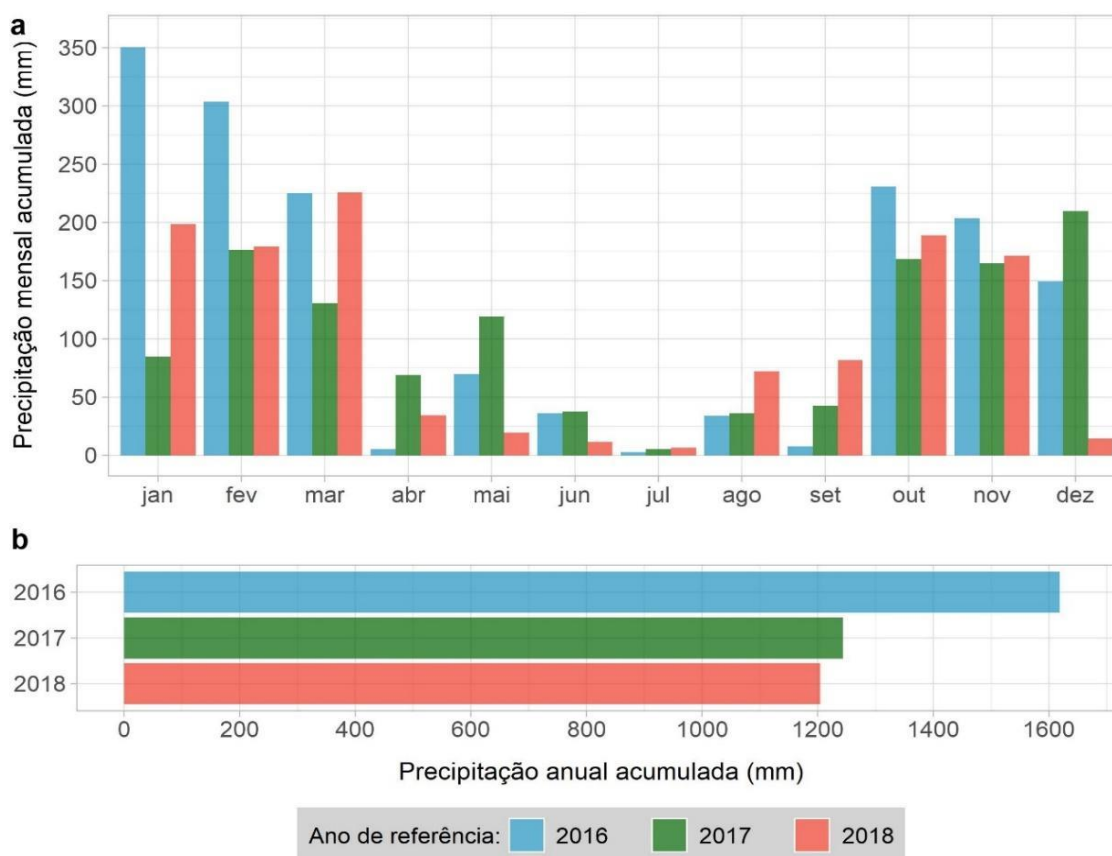


Figura 6: Precipitação mensal (a) e anual (b) acumulada (mm) na região de Caldas (MG) no triênio 2016–2018. Fonte: De autoria própria. Dados: INMET, 2022.

As medidas descritivas de tendência central e dispersão para a precipitação diária do triênio são apresentadas na Tabela 1. As médias mensais são representativas do regime de chuvas local; entretanto, a comparação entre as médias, medianas e amplitudes evidencia a

assimetria na distribuição dos dados. Mesmo nos meses chuvosos, a grande maioria de dias com pouca ou nenhuma chuva registrada gera uma assimetria positiva em todos os estratos. Os altos coeficientes de variação confirmam a grande dispersão dos dados.

Tabela 1: Medidas de tendência central e dispersão dos valores de precipitação diária (mm) na região de Caldas (MG) para o triênio 2016–2018 estratificada por mês.

Precipitação diária (mm)	Medidas descritivas	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio	Junho
	Média ± desvio padrão	6,81 ± 11,30	7,82 ± 12,93	6,18 ± 12,77	1,21 ± 3,44	2,24 ± 6,98	0,95 ± 4,00
	Mediana	2,20	1,20	0,40	0,20	0,20	0,20
	Coeficiente de variação	165,75%	165,35%	206,51%	285,49%	311,80%	422,90%
	Variância	127,61	167,25	163,03	11,87	48,73	16,03
	Amplitude	58,60	59,80	69,00	16,60	36,80	29,60
		Julho	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro
	Média ± desvio padrão	0,16 ± 0,42	1,56 ± 5,05	1,51 ± 4,96	6,28 ± 11,27	6,07 ± 10,01	3,92 ± 8,89
	Mediana	0,00	0,00	0,00	0,40	0,80	0,20
	Coeficiente de variação	262,42%	323,56%	328,19%	179,35%	164,85%	226,57%
	Variância	0,17	25,52	24,59	126,92	100,23	78,99
	Amplitude	2,80	42,00	27,60	49,20	47,60	47,00

Dados: INMET, 2022.

Os diagramas de caixa foram utilizados para a análise da distribuição das precipitações diárias estratificadas por ano e período pluviométrico (Figura 7). Os resultados nos mostram que, nos períodos de chuva, os dados se concentram nos dois primeiros quartis, com médias deslocadas à direita da mediana, próximas ao limite superior do terceiro quartil. No caso dos períodos de estiagem, todos os quartis se concentram em torno da mediana. Todos os estratos apresentaram grande quantidade de *outliers* acima do limite superior, o que pode ser esperado em distribuições assimétricas positivas.

O teste de Wilcoxon-Mann-Whitney evidenciou que há diferenças estatisticamente significativas entre os períodos de chuva e estiagem para o triênio ($p = 2,2 \cdot 10^{-12}$, $8,5 \cdot 10^{-4}$ e $5,4 \cdot 10^{-8}$, respectivamente; Figura 7a). Esses resultados indicam que as distribuições das precipitações diárias podem ser consideradas estatisticamente diferentes entre os períodos pluviométricos para todos os anos.

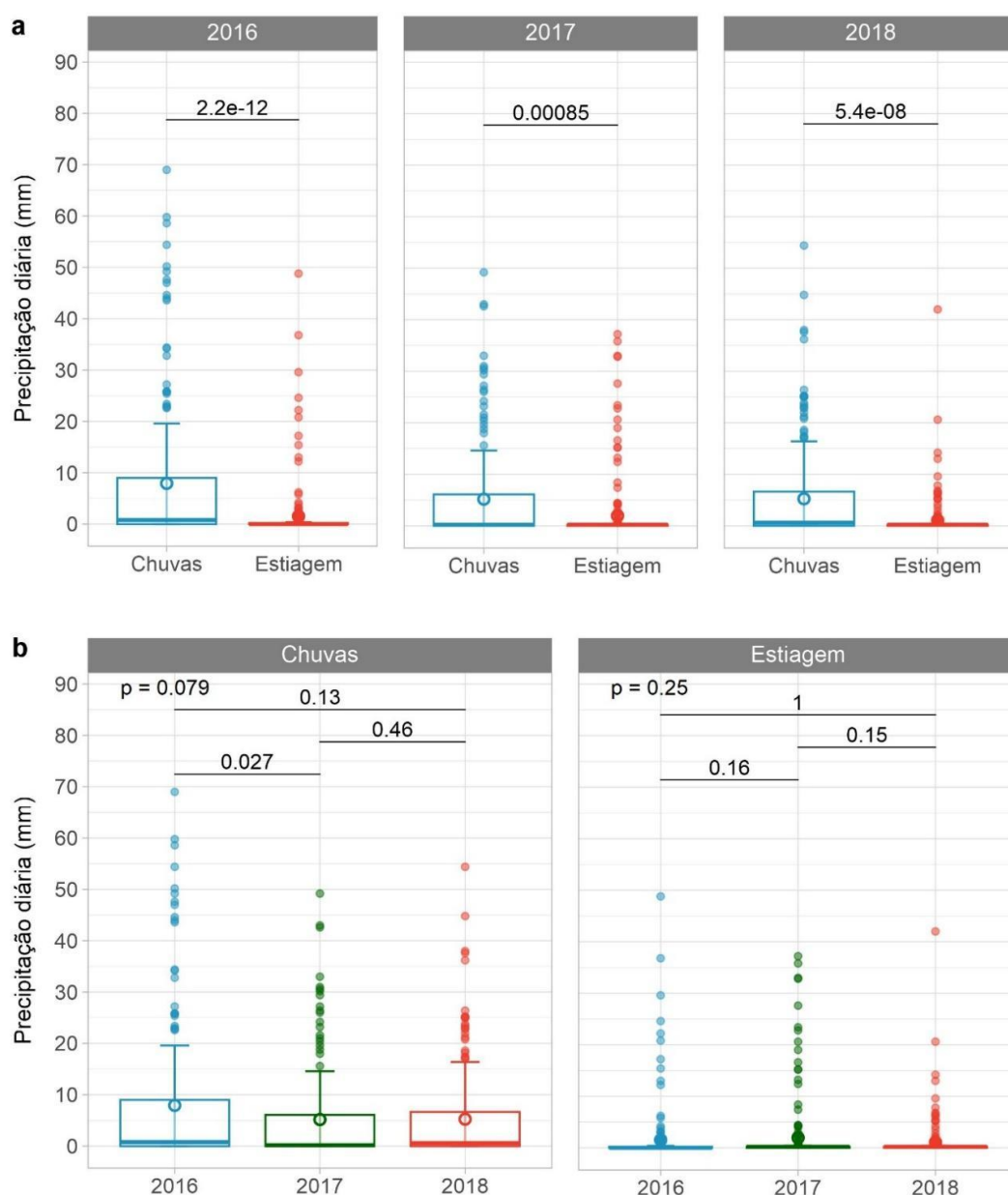


Figura 7: Diagramas de caixa representativos da precipitação diária (mm) estratificada por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: INMET, 2022.

Quando comparados os períodos pluviométricos interanualmente, não houve diferenças significativas na maioria dos pares (no período de chuvas, $p = 0,46$ e $0,13$; no período de estiagem, $p = 0,16$, $0,15$ e $1,0$), exceto quando comparados os períodos de chuva dos anos 2016 e 2017 ($p = 0,027$; Figura 7b). Esse resultado merece uma discussão: pela análise visual dos diagramas de caixas, a distribuição dos dados dos períodos de chuvas de 2017 e 2018 parece extremamente similar. Podemos nos perguntar, então, por que 2016 é estatisticamente diferente de 2017, mas não de 2018.

É preciso pontuar que, embora os quartis e medidas de tendência central de 2017 e 2018 pareçam iguais, o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney avalia a distribuição e variação dos dados como um todo. Quando avaliada a distribuição de frequências de cada estrato, os anos de 2016 e 2018 apresentam frequências parecidas de precipitação na faixa entre 2 e 3,5 mm diários, o que não ocorre em 2017 (Figura 8). Concomitantemente, os anos de 2017 e 2018 apresentaram mais dias sem chuva que 2016 nesse período, e a frequência dos *outliers* de 2016 e 2018 se assemelham entre si, o que também pode justificar a semelhança estatística entre esses pares.

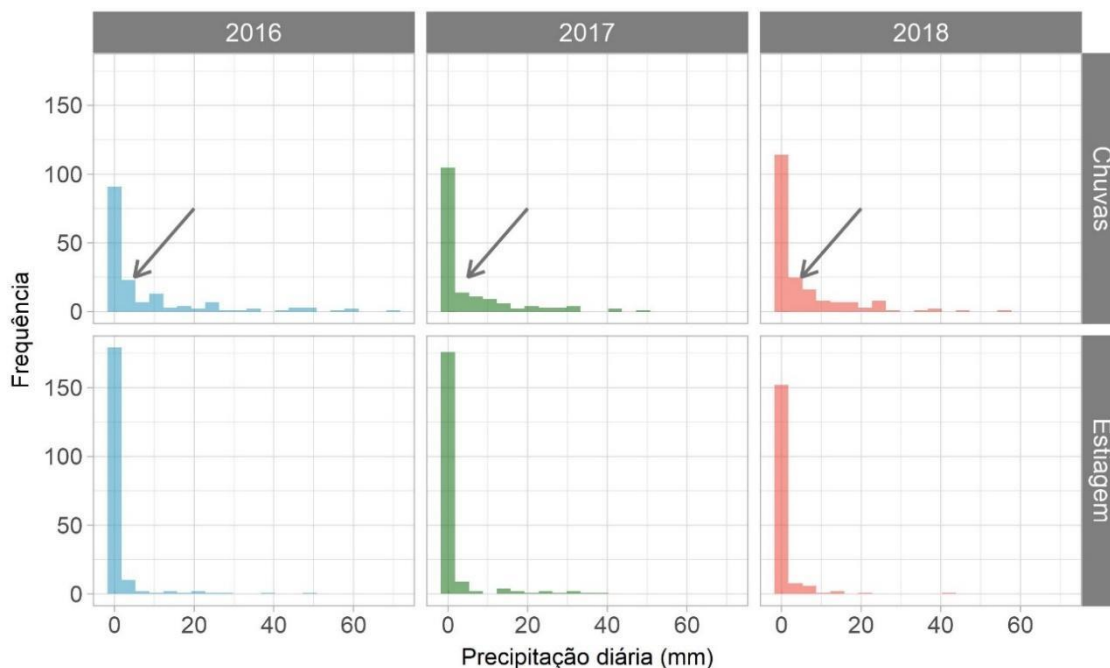


Figura 8: Distribuição de frequências da precipitação diária (mm) estratificada por ano e período pluviométrico. A seta evidencia o ponto de semelhança entre os anos 2016 e 2018, e no qual 2017 se distingue de 2018. Fonte: De autoria própria. Dados: INMET, 2022.

Os resultados da análise de Kruskal-Wallis mostraram que não há diferenças significativas quando comparadas as precipitações diárias por período pluviométrico interanualmente ($p = 0,079$ e $0,25$; Figura 8b). Isso sugere que a distribuição por período pluviométrico não foi influenciada pelo ano.

5.1.2 Parâmetros físico-químicos

5.1.2.1 pH

O potencial hidrogeniônico (pH) é uma medida da presença de íons hidrogênio (H^+) em escala antilogarítmica. A abundância de íons H^+ influencia a distribuição de elementos químicos no meio, particularmente quando em forma ionizada, e na solubilidade de compostos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006). O valor médio de pH registrado nos efluentes de DAM gerados

na INB Caldas – antes do tratamento por neutralização – é de 2,7 (LADEIRA e GONÇALVES, 2008).

As medidas descritivas dos dados de pH são apresentadas na Tabela 2. O pH foi analisado diariamente durante 2016 (somente em dias úteis), mas passou a ser monitorado semanalmente a partir de 2017. Durante todo o período avaliado, os valores mantiveram-se dentro do limite de liberação – entre 5 e 9, determinado pela Resolução CONAMA nº 430/2011 (CONAMA, 2011) – e apresentaram pouca variação, com distribuição simétrica em torno da média.

Tabela 2: Medidas de tendência central e dispersão relativas ao pH ($-\log[H^+]$) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
pH ($-\log[H^+]$)	Tamanho amostral	244	52	51
	Média \pm desvio padrão	7,21 \pm 0,31	6,96 \pm 0,33	6,66 \pm 0,25
	Mediana	7,18	6,91	6,62
	Coeficiente de variação	4,32%	4,78%	3,74%
	Variância	0,097	0,11	0,062
	Amplitude	1,99	1,33	1,08

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

No caso dos testes de variância, o Wilcoxon-Mann-Whitney mostrou diferenças sazonais estatisticamente significativas para os anos de 2016 e 2018 ($p = 0,013$ e $0,015$), porém não para o ano de 2017 ($p = 0,7$; Figura 9a). As diferenças também foram estatisticamente significativas nas comparações interanuais entre estações chuvosas e secas para todos os anos e grupos analisados (no período de chuvas, $p = 0,015$, $1,6 \cdot 10^{-4}$ e $2,2 \cdot 10^{-11}$ nos pares e $p = 4,9 \cdot 10^{-11}$ para o grupo; no período de estiagem, $p = 1,3 \cdot 10^{-6}$, $0,015$ e $6 \cdot 10^{-11}$ entre os pares e $p = 2,1 \cdot 10^{-13}$ para o grupo; Figura 9b).

Esse valor de significância pode ser decorrente da menor quantidade de observações quando da estratificação sazonal dos dados, concentração de dados em torno da mediana ou frequências similares de valores próximos. Parece haver um leve deslocamento na distribuição das frequências para a direita na época de estiagem, o que poderia indicar uma relação inversamente proporcional entre a precipitação e o pH. Entretanto, podemos verificar que há uma redução no pH entre os anos, embora a precipitação também tenha diminuído ao longo do triênio.

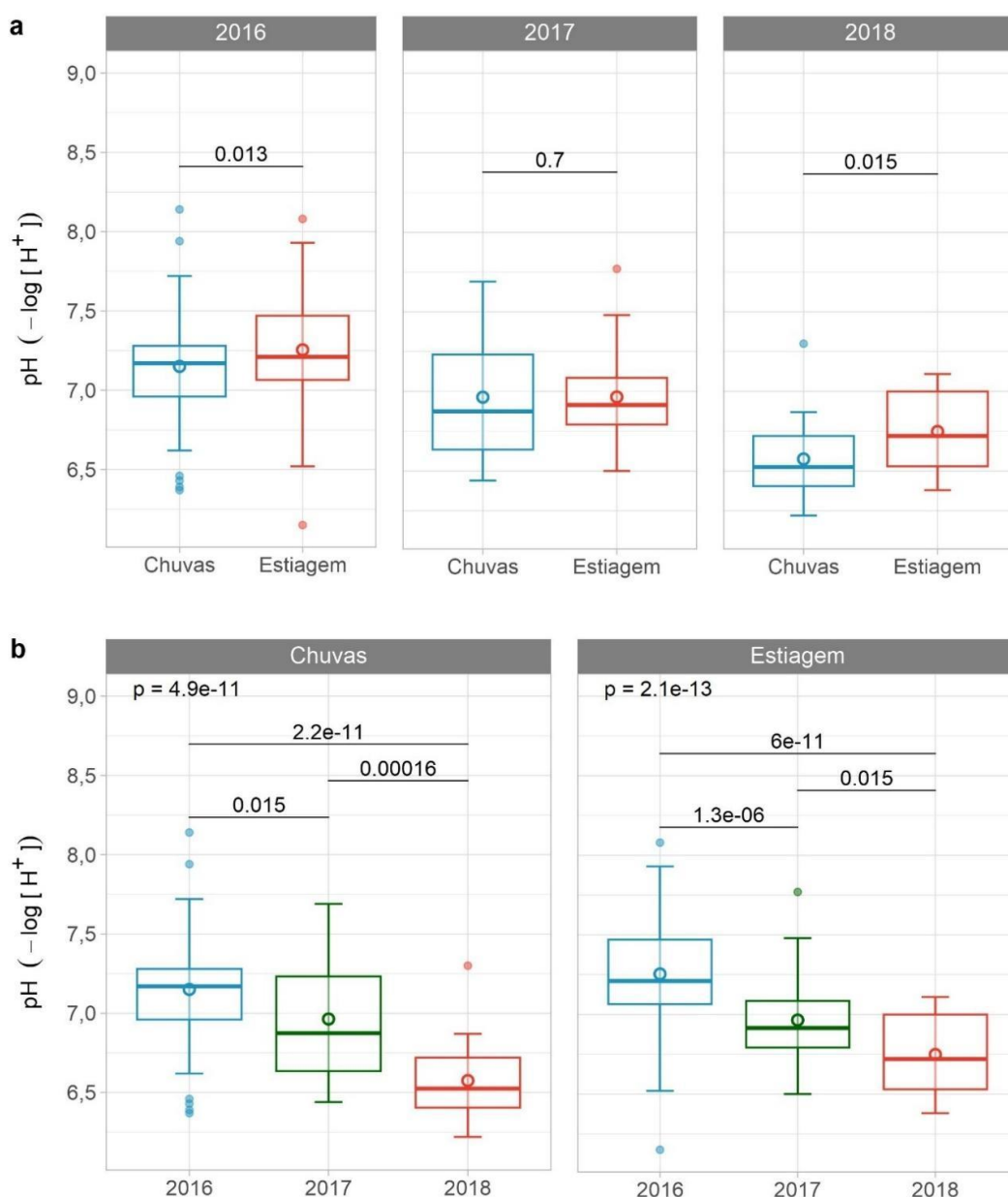


Figura 9: Diagramas de caixa representativos do pH ($-\log[H^+]$) estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

A Figura 10 ilustra as variações intra-anuais do pH em função da precipitação diária registrada. O pH, embora mantenha-se em torno da média esperada, varia bastante ao longo do período registrado. Porém, é possível notar um aumento progressivo durante períodos de chuvas prolongadas (em março/2016 e fevereiro e dezembro/2017) e picos repentinos após chuvas isoladas (em abril, junho e dezembro/2016, março, agosto e outubro/2017 e janeiro e agosto/2018).

Também parece haver quedas nos valores do pH após os períodos de chuva intensa, embora essas variações também ocorram ao longo do período de estiagem, com alternância de picos positivos e negativos em torno da média, especialmente quando há registro contínuo de chuvas com baixa precipitação, como foi o caso de 2018.

A geração da DAM se inicia pela oxidação de minerais sulfetados pelo oxigênio atmosférico e OD na água, que está associado tanto ao escoamento superficial como ao sub-superficial. No caso particular do PPC, este último pode ser o principal contribuinte para a manutenção da geração de DAM durante o período de estiagem (FERNANDES, FRANKLIN e VEIGA, 1997; FAGUNDES *et al.*, 2008; CASAGRANDE e MOREIRA, 2018).

A redução progressiva do pH ao longo do início do período de chuvas – o que pode ser observado em todos os anos – e seu subsequente aumento pode indicar que a primeira lixiviação, com a retomada das chuvas, produz um enriquecimento em OD com aumento transiente de geração de drenagens ácidas, que acabam sendo diluídas quanto mais intensa e prolongada é a precipitação, fato também verificado por Sarmiento e colaboradores (SARMIENTO, NIETO, *et al.*, 2008).

Não é possível determinar uma relação de causa-efeito entre a precipitação e a variação do pH causada pela DAM, pois múltiplos outros fatores incidem sobre esse parâmetro. A formação de DAM atua em um sistema de *feedback* positivo, no sentido em que a oxidação leva à dissolução do minério, gerando o percolado ácido; o baixo pH corrói o minério, expondo mais pirita, que é oxidada, levando ao consequente aumento da formação de efluentes ácidos (ABRAHÃO, 2002; OLIVEIRA, 2016).

Nesse sentido, o aumento da precipitação pode tanto diminuir o pH – com a resultante oxigenação que leva à oxidação dos sulfetos, ao aumento da percolação ácida e dos processos cinéticos de formação de ácido sulfúrico (GALATTO, 2006) – quanto aumentá-lo – se a precipitação for contínua e em grandes quantidades, provocando sua diluição, assim como a dissolução de carbonatos e o tamponamento do pH que resulta na redução da cinética de dissolução dos minérios sulfetados (KRUMBEIN e MONK, 1942; apud MELLO e ABRAHÃO, 1998; ABRAHÃO, 2002).

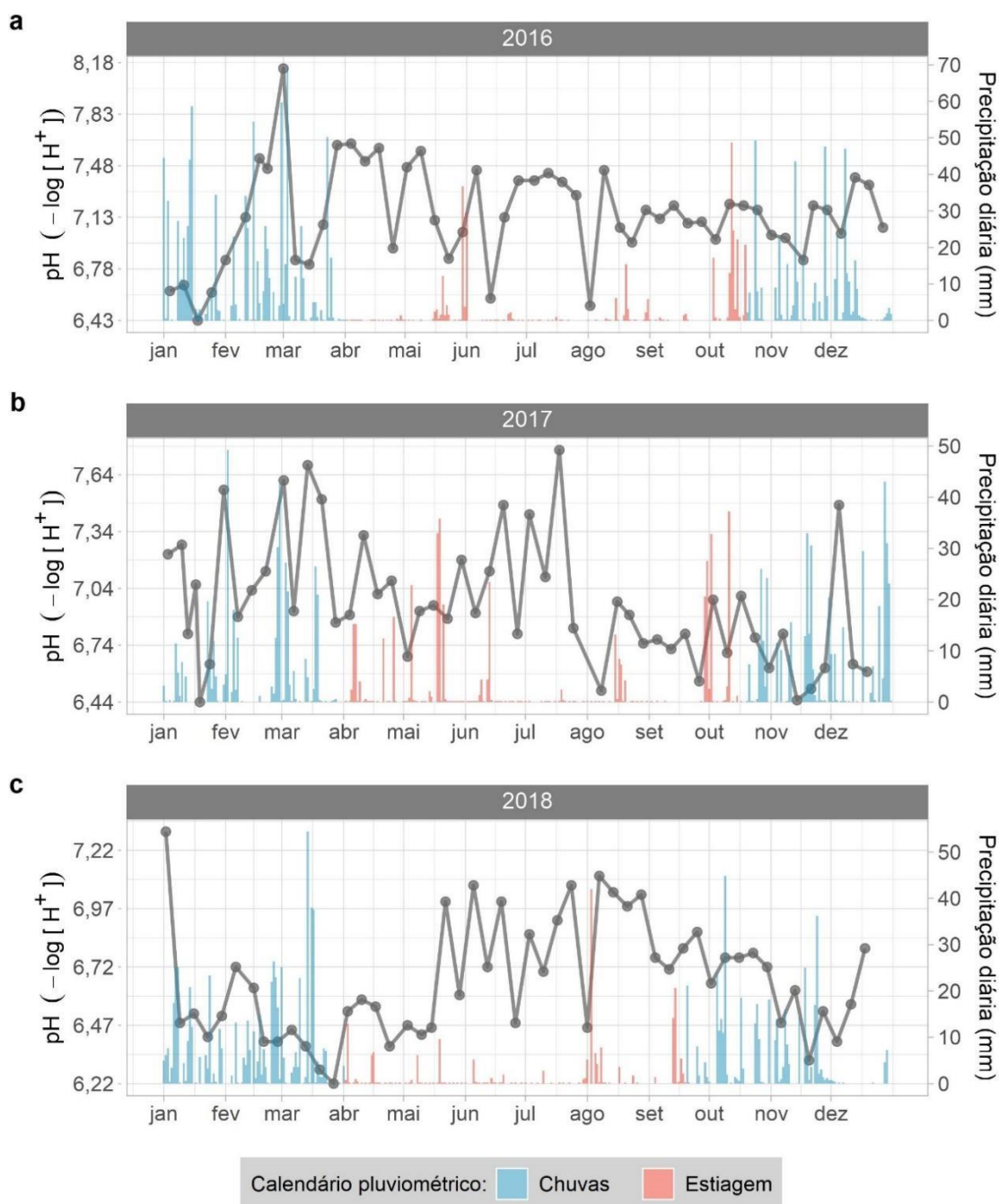


Figura 10: Série histórica para as variações do pH ($-\log[H^+]$) no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Foram usados registros semanais do pH para auxiliar na visualização da variação. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

De maneira análoga, a ausência de precipitação por períodos prolongados pode diminuir o pH, pois o efluente de DAM que já está no local tem mais tempo para agir no minério sem perturbações mecânicas ou diluições. Por outro lado, se o pH estiver em faixa alcalina ou neutra (entre 8,0 e 7,0), a redução de OD no percolado ácido após longos períodos sem chuvas pode estacionar a taxa de oxidação da pirita (BARNES e ROMBERGER, 1968).

Contudo, se a DAM produzir efluentes com pH abaixo de 3, o Ferro férrico (Fe^{3+}) – formado pela oxidação da pirita e do Ferro ferroso (Fe^{2+}) – se torna o principal mecanismo de oxidação e formação de DAM, num ciclo contínuo de retroalimentação que não depende do oxigênio, seja atmosférico ou dissolvido (ABRAHÃO, 2002). Nesse caso, a ausência de chuvas pode favorecer ainda mais a redução do pH.

5.1.2.2 Turbidez

A turbidez é uma medida do grau de atenuação e dispersão da luz incidente, estando intimamente relacionada à quantidade de partículas, organismos e outros materiais em suspensão na coluna d'água (MOREIRA, 2017). A Tabela 3 apresenta as medidas descritivas desse parâmetro para o triênio 2016–2018. No caso da turbidez, as diferenças entre os coeficientes de variação e variâncias entre os anos denotam que os dados estão bastante dispersos, mas que 2017 apresenta uma simetria maior do que 2018, embora isso possa estar relacionado ao relativamente pequeno tamanho amostral.

Tabela 3: Medidas de tendência central e dispersão relativas à turbidez (UTN) monitorada no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
Turbidez (UTN)	Tamanho amostral	0	11	12
	Média \pm desvio padrão	–	5,74 \pm 4,52	2,24 \pm 3,27
	Mediana	–	4,13	0,30
	Coefficiente de variação	–	78,81%	145,95%
	Variância	–	20,46	10,70
	Amplitude	–	13,70	10,50

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

A pequena quantidade de dados da turbidez impossibilitou a aplicação dos testes estatísticos para comparação da distribuição dos dados, em quaisquer estratos utilizados. Dessa forma, foi feita a plotagem dos dados estratificados por ano e período pluviométrico apenas para conferência visual, sem análises estatísticas associadas (Figura 11).

Podemos verificar não só uma aparente redução da turbidez entre 2017 e 2018, o que já havia sido evidenciado pelas medidas de tendência central apresentadas, como também uma grande diferença entre os períodos de chuva e estiagem. Isso é esperado, uma vez que o aumento da precipitação promove o carreamento de matéria orgânica e material particulado, prejudicando a deposição no fundo do curso do rio.

Quando a intensidade de chuvas é alta ou repentina o suficiente, a movimentação mecânica dos sedimentos previamente depositados também contribui para que retornem à

coluna d'água (GÖRANSSON, LARSON e BENDZ, 2013). Adicionalmente, no contexto da geração de DAM na UDC, a turbidez também pode estar relacionada à DUCA e ao carreamento de contaminantes ao Ribeirão das Antas.

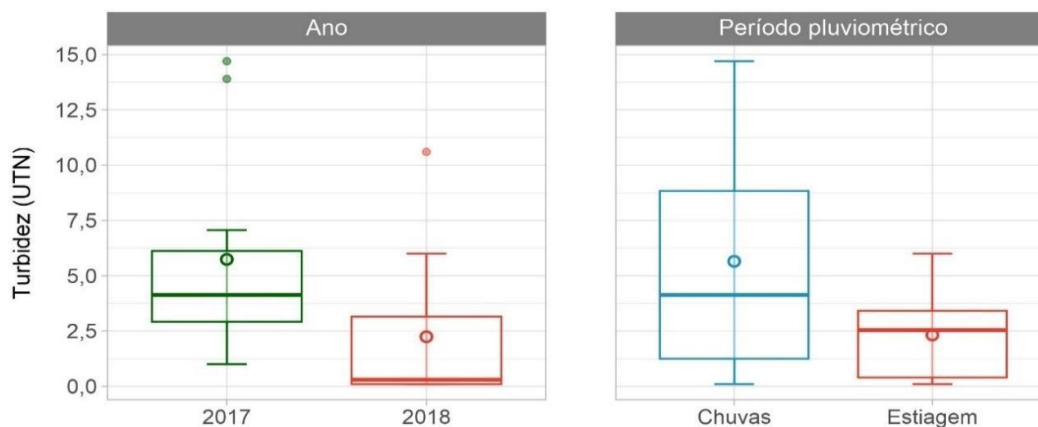


Figura 11: Diagramas de caixa representativos da turbidez (UTN) estratificados por ano e período pluviométrico. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

A variação pelo calendário pluviométrico fica evidente quando avaliada na série histórica e em função da precipitação diária (Figura 12). A turbidez se mantém baixa ao longo da estiagem, aumentando gradativamente a partir do início do período de chuvas, porém tornando a reduzir quando as chuvas se mantêm, como pode ser visto entre dezembro/2017 e janeiro/2018, e entre fevereiro e março/2018. Esse pico duplo dentro do período de chuvas (aumento em dezembro/fevereiro seguido de queda em janeiro/março) é uma tendência já verificada, tendo sido descrita anteriormente (MATSUNAGA *et al.*, 2014; *apud* LE MEUR *et al.*, 2015).

O pico em abril/2018 parece ocorrer devido à alta pluviométrica das últimas semanas de março, que é menos marcada em 2017. Outros estudos verificaram a tendência de aumento da turbidez no dia seguinte ao registro de precipitação, especialmente após chuvas intensas (HAMILTON e LUFFMAN, 2009; *apud* GÖRANSSON, LARSON e BENDZ, 2013), o que parece ser o caso na maior parte da série história dos dados do PMRA.

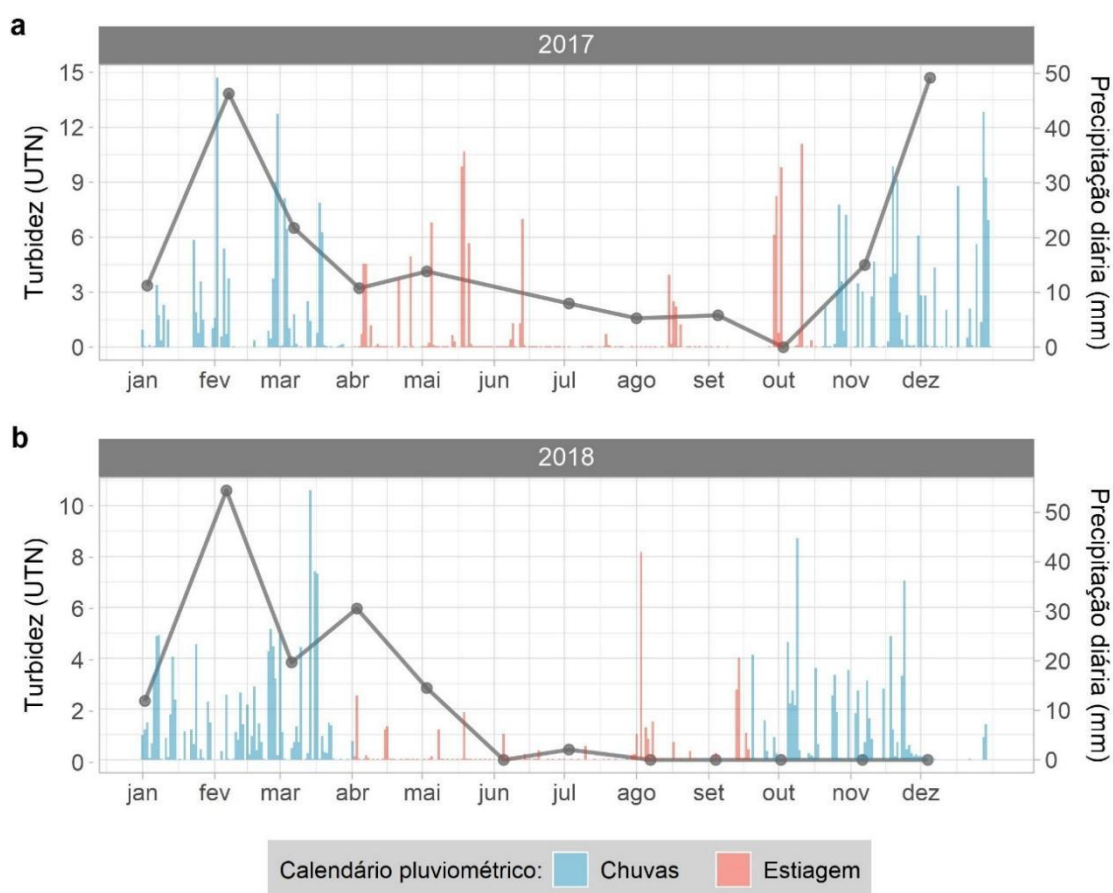


Figura 12: Série histórica para as variações da turbidez (UTN) no biênio 2017 (a) e 2018 (b) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

A variação parece estacionar a partir de junho/2018, mesmo com registros de chuvas intensas em agosto e a partir de outubro, o que impossibilita uma interpretação mais acurada da relação entre turbidez e precipitação. Não podemos afirmar quanto ao que causou a estagnação dos valores. Todas as análises de turbidez até então permaneceram abaixo do menor limite estabelecido pelo CONAMA para liberação de efluentes (40 UTN; CONAMA, 2011).

5.1.2.3 MPS

O material particulado em suspensão (MPS) compreende todas as partículas que são retidas durante processo de filtração, com diâmetro superior a $0,45 \mu\text{m}$; o particulado com diâmetro inferior a esse valor constitui o sólido total dissolvido (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006). A análise do MPS é essencial no estudo de elementos-traço em água, particularmente elementos que têm potencial para se transportar no meio aquoso por adsorção e formação de complexos, como é o caso da maioria dos cátions metálicos (HOROWITZ, 1991).

As medidas de tendência central e dispersão para o MPS na INB Caldas no triênio avaliado são apresentadas na Tabela 4. O MPS apresentou grande dispersão dos dados ao longo do período avaliado, particularmente no ano de 2016; também houve a gradativa redução dos valores registrados, o que pode estar relacionado à redução da pluviosidade no período. O MPS manteve-se por todo o triênio dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA (500 mg/L; CONAMA, 2011).

Tabela 4: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de MPS (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
MPS (mg/L)	Tamanho amostral	51	51	50
	Média ± desvio padrão	0,56 ± 0,62	0,38 ± 0,37	0,31 ± 0,20
	Mediana	0,30	0,26	0,26
	Coefficiente de variação	112,28%	97,30%	63,81%
	Variancia	0,39	0,14	0,039
	Amplitude	3,43	1,95	0,96

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Em relação à estratificação, foram observadas diferenças estatisticamente significativas entre períodos pluviométricos para todos os anos ($p = 1,5 \cdot 10^{-8}$, 0,022 e 0,026; Figura 13a). No período de chuvas, 2016 apresentou diferenças significativas em relação aos demais anos ($p = 9,7 \cdot 10^{-4}$ e $4,0 \cdot 10^{-5}$), que não diferiram entre si ($p = 0,62$), embora o grupo como um todo tenha sido considerado estatisticamente diverso ($p = 8,2 \cdot 10^{-5}$; Figura 13b). Para o período de estiagem, todos os pares e o grupo foram considerados similares entre si ($p = 0,099$, 0,36 e 0,46 entre os pares, e $p = 0,24$ para o grupo).

O MPS é influenciado por processos de intemperismo e erosão, turbulência causada por dragagem ou movimentação mecânica, alterações na vazão e deposição ou sedimentação no fundo (HOROWITZ, 1991). O MPS também está relacionado à turbidez e à precipitação no sentido em que o aumento de partículas em suspensão na coluna d'água devido à incidência de chuvas impede a dispersão da luz, aumentando a turbidez (GÖRANSSON, LARSON e BENDZ, 2013). É esperado, portanto, que observemos uma variação similar entre esses dois parâmetros em relação à precipitação.

Entretanto, o tamanho das partículas pode levar a diferenças significativas entre a turbidez e o MPS. Partículas com diâmetro muito elevado podem aumentar o MPS sem que impactem proporcionalmente a turbidez, por exemplo, o que deve ser levado em consideração na análise (HOROWITZ, 1991).

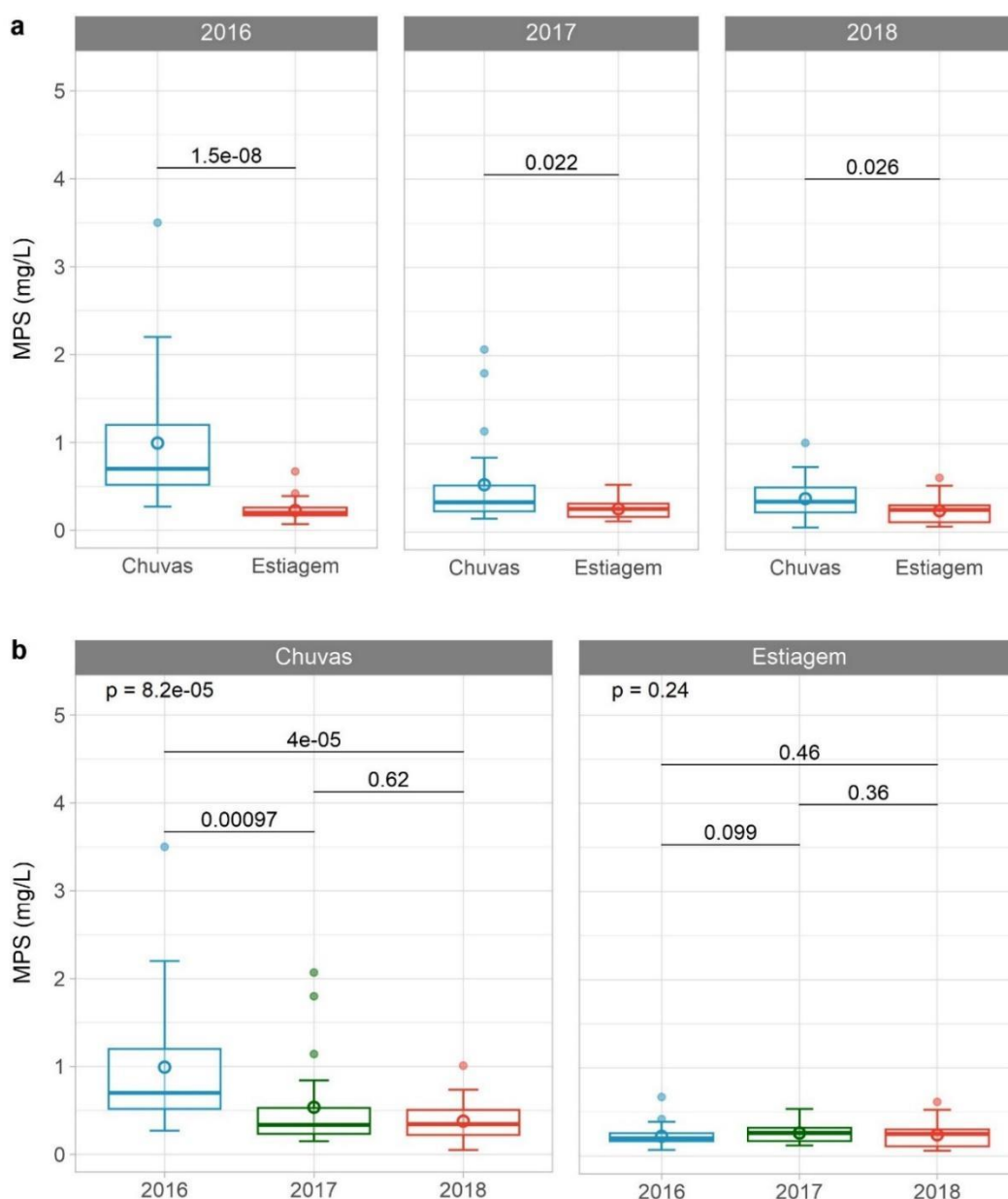


Figura 13: Diagramas de caixa representativos do MPS (mg/L) estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Por termos dados do triênio inteiro para o MPS, foi possível verificar uma tendência ao aumento gradativo dos valores no início do período de chuvas, entre outubro e dezembro, seguido de picos contínuos entre janeiro e março, como observado na turbidez (Figura 14). Em dezembro/2016, com grande quantidade de chuvas intensas, isso acontece antes mesmo do pico de chuvas de janeiro. Esses picos são seguidos por quedas bruscas, mesmo quando ainda há continuidade das chuvas.

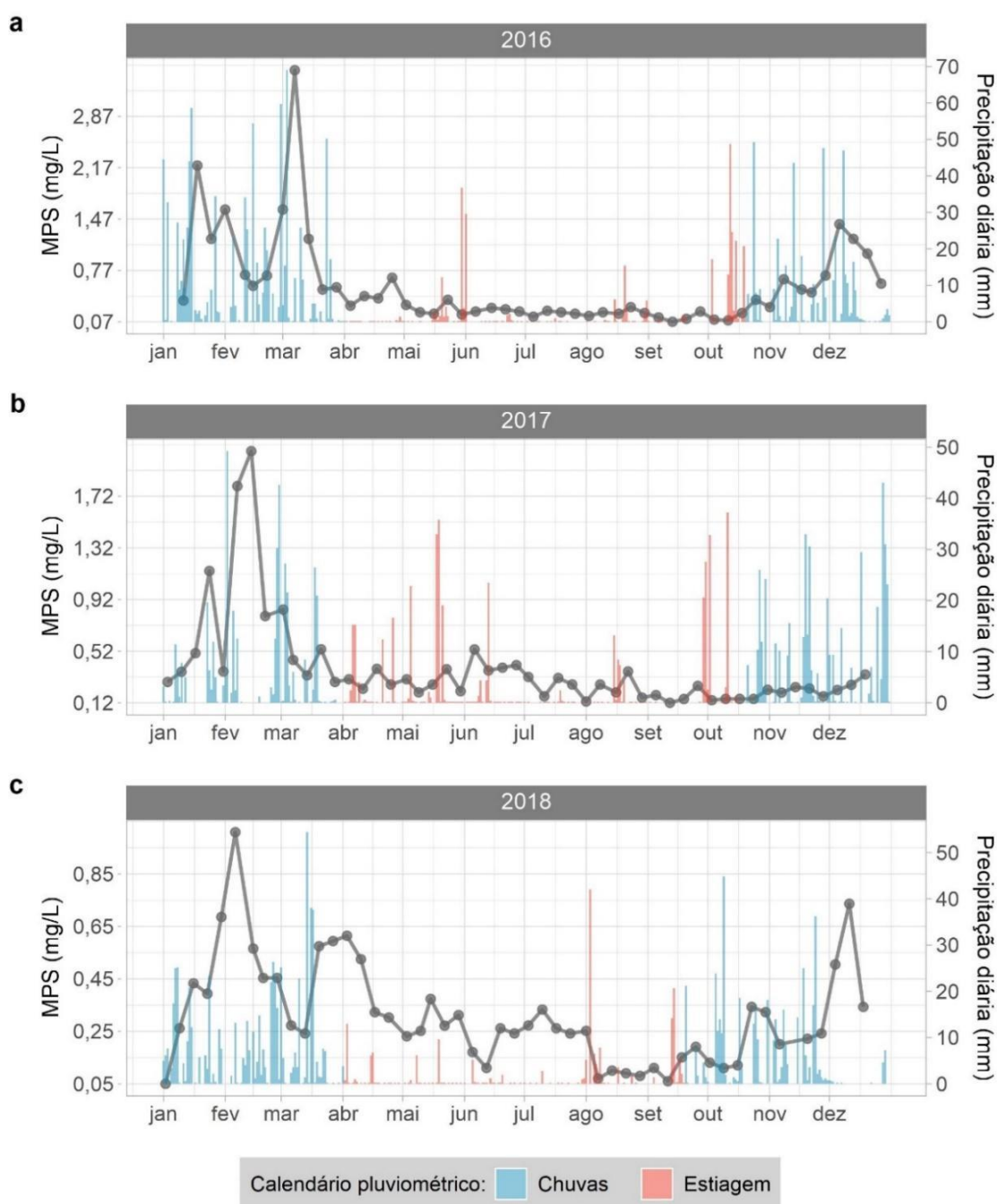


Figura 14: Série histórica para as variações do MPS (mg/L) no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

Isso ocorre porque as chuvas intensas atuam, num primeiro momento, removendo aerossóis, erodindo o solo, levando à ressuspensão de sedimento e carreando partículas maiores para o Ribeirão das Antas, saturando a coluna d'água. Entretanto, essas chuvas também diluem o material particulado na bacia de captação, e após um período longo suficiente de chuvas contínuas, as partículas de maior tamanho foram levadas pela intensa vazão, o que causa a brusca redução de material em suspensão na coluna d'água. A continuidade das chuvas nesse

período leva ao segundo aumento do MPS, dessa vez contendo particulado fino (LE MEUR *et al.*, 2015).

5.1.3 Íons

Alguns dos elementos analisados apresentam valores abaixo do limite de detecção (LD) da técnica utilizada; para esses elementos, foi adicionada a porcentagem dos dados de cada ano que se encontra abaixo desse limite ($\%N < LD$). As tabelas de tendência central e dispersão dos íons são apresentadas para cada elemento individualmente (Tabelas 5 a 13). A distribuição de todos em função da precipitação será analisada conjuntamente na Seção 5.1.3.3 Séries históricas, onde são apresentadas as séries históricas comparadas.

5.1.3.1 Cátions

Não foi possível aplicar os testes estatísticos de análise de variância para os cátions Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} , uma vez que não há dados para esses elementos para o ano de 2016 e os tamanhos amostrais seriam insuficientes em qualquer estratificação escolhida. Dessa forma, os diagramas de caixa para esses íons foram plotados apenas para análise visual, sem estatística associada.

Tanto o Na^+ quanto o K^+ apresentaram valores até duas ordens de grandeza maiores que os demais cátions, com exceção ao Ca^{2+} . Como esses elementos apresentam dados para o ano de 2016, as variações entre os anos e períodos pluviométricos puderam ser analisadas estatisticamente. Entretanto, não foi possível estratificar os períodos dentro de cada ano; optamos, portanto, por comparar os períodos pluviométricos do triênio.

Todos os elementos apresentaram variação em torno da média e dispersão consistente entre os anos, com coeficientes de variação entre 25 e 50% e variâncias menores que a média, com exceção ao Ca^{2+} e o Al^{3+} (Tabela 5 e Tabela 8). Antes da análise da variação de cada íon, foi feita uma breve introdução das características físico-químicas de cada um, bem como suas interações com os demais íons em meio aquoso, para contextualizar a discussão.

a) Ca^{2+}

O cálcio é um metal alcalino-terroso divalente que forma compostos iônicos. É encontrado com abundância na natureza associado a óxidos, carbonatos, sulfatos ou fluoretos, havendo uma correlação comumente verificada entre o último e o cálcio em águas naturais (BRUNO, DURO, *et al.*, 1998). Adicionalmente, no PPC, há ocorrência de jazidas de fluorita, minério composto por fluoreto de cálcio (CaF_2 ; ELLERT, 1959).

Tanto a cal hidratada (hidróxido de cálcio, $Ca(OH)_2$) quanto o calcário (carbonato de cálcio, $CaCO_3$) podem agir como agentes precipitantes ao sulfato nos efluentes ácidos de DAM.

Após a adição da cal para precipitação do sulfato, o calcário também pode ser usado para amplificar a remoção do sulfato de manganês (embora apenas em pequenas concentrações) por adsorção, mitigando de uma só vez dois dos grandes problemas relacionados à DAM (SILVA, 2012). O cálcio também pode ser usado como agente redutor para o tório e urânio durante o processo de produção do *yellowcake* (HAYNES, LIDE e BRUNO, 2014).

Tabela 5: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de Ca^{2+} (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
Conc. (mg/L)	Tamanho amostral	0	13	12
	Média \pm desvio padrão	–	29,12 \pm 16,97	27,99 \pm 12,99
	Mediana	–	23,10	26,27
	Coefficiente de variação	–	58,27%	46,42%
	Variância	–	287,95	168,87
	Amplitude	–	48,25	37,94

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

O Ca^{2+} apresentou valores até três ordens de grandeza mais altos que os demais cátions (Tabela 5; Figura 15a). As concentrações desse íon nos efluentes de DAM gerados na INB Caldas chegam a 158 mg/L antes do tratamento (LADEIRA e GONÇALVES, 2008). A adição do hidróxido de cálcio para mitigação da DAM contribui para a manutenção das concentrações elevadas de Ca^{2+} . Não existe um limite máximo para sua liberação em corpos d'água (SEQUINEL, ARRÚA e COSTA, 2011).

b) Ba^{2+}

O bário é um metal alcalino-terroso, bastante reativo e com configuração eletrônica que o leva a formar compostos iônicos divalentes. É facilmente oxidado, geralmente presente no meio ambiente em combinação com outros elementos, formando compostos insolúveis, ou em substituição isomórfica, como no feldspato, no qual toma o lugar do potássio. Também é comumente encontrado associado ao sulfato como barita (BaSO_4), que pode solubilizar quando em meio ácido (BIONDI *et al.*, 2011; TAVARES, 2013). Em meios com abundância de carbonatos, o bário pode formar complexos com a calcita (CaCO_3 ; BRUNO *et al.*, 1998).

O bário se assemelha quimicamente ao cálcio e ao rádio, com os quais interage por meio de trocas iônicas, embora também possa interagir dessa forma com íons. No caso do rádio, o bário tem ainda o potencial de formar soluções sólidas num processo de co-precipitação envolvendo o sulfato (GRANDIA, MERINO e AMPHOS, 2008).

Por esse motivo, soluções contendo cloreto de bário (BaCl_2) podem ser adicionadas aos efluentes de DAM para tratamento do sobrenadante e remoção do Ra-226, tratamento que já foi

implementado na INB Caldas (SEQUEIRA, 2008), mas que não é feito atualmente dado seu custo elevado. O bário também pode formar sais de baixa solubilidade com cloreto e fluoreto. Em meios com abundância de sulfato, cátions Ba^{2+} livres ou associados a outros elementos podem preferir precipitar novamente em barita (BIONDI *et al.*, 2011).

Tabela 6: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de Ba^{2+} (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
Conc. (mg/L)	Tamanho amostral	0	13	12
	Média \pm desvio padrão	–	0,031 \pm 0,0069	0,034 \pm 0,0059
	Mediana	–	0,030	0,034
	Coeficiente de variação	–	22,26%	17,37%
	Variância	–	0,000047	0,000034
	Amplitude	–	0,02	0,02

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

O Ba^{2+} apresentou baixa dispersão, com coeficiente de variação menor que 20% no biênio registrado (Tabela 6; Figura 15b). Esse cátion se manteve muito abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA, de 5,0 mg/L, e não aparenta diferir entre os períodos chuvoso e de estiagem (CONAMA, 2011).

c) Mn^{2+}

O manganês é um metal de transição muito reativo, com cinco diferentes estados de oxidação. Sua remoção do meio aquoso é particularmente difícil pois este cátion apresenta alta solubilidade em diversas faixas de pH e oxidação cineticamente lenta (LADEIRA e GONÇALVES, 2008). Por ser muito quimicamente ativo, consegue reagir com muitos elementos, e é dissolvido espontaneamente em meio ácido. É encontrado amplamente no meio ambiente, normalmente associado a óxidos (como no caso da pirolusita, MnO_2), silicatos ou carbonatos. O Mn^{2+} também forma com facilidade sais com o sulfato, e pode formar compostos e co-precipitados (HAYNES, LIDE e BRUNO, 2014).

O MnO_2 , particularmente, é um componente comum em sedimentos ou revestindo diferentes tipos de minério, agindo frequentemente como sorvente de cátions em solução e, através de processos de troca iônica, liberando quantidades equivalentes de Mn^{2+} . A pirolusita apresenta, portanto, um papel relevante na captura de elementos-traço em sistemas aquáticos, concentrando, por exemplo, o Ba^{2+} (HOROWITZ, 1991).

As propriedades físicas e químicas do manganês o tornam muito semelhante ao Ferro, fazendo com que sejam frequentemente encontrados associados ou em substituição isomérica

um ao outro. Esses elementos costumam apresentar teores naturalmente elevados em bacias de drenagem, particularmente no Estado de Minas Gerais (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006). O Mn^{2+} também forma haletos estáveis com os ânions Cl^- e F^- (HAYNES, LIDE e BRUNO, 2014).

Esse cátion costuma ser abundante em efluentes de DAM, o que foi verificado também na INB Caldas, onde foi quantificado em 173,0 mg/L previamente ao tratamento por neutralização (NÓBREGA, 2007; LADEIRA e GONÇALVES, 2008). Além dos níveis elevados de minérios de manganês no PPC, a britagem do minério de urânio, à época da operação do CIPC, envolvia a adição da pirolusita para que ocorresse a oxidação do U^{+4} para U^{+6} (TARGA, 2018).

Tabela 7: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de Mn^{2+} (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
Conc. (mg/L)	Tamanho amostral	0	13	12
	Média \pm desvio padrão	–	0,26 \pm 0,093	0,25 \pm 0,088
	Mediana	–	0,28	0,24
	Coefficiente de variação	–	36,29%	34,65%
	Variância	–	0,0088	0,0078
	Amplitude	–	0,32	0,27

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

O Mn^{2+} apresentou distribuição similar entre os anos analisados, com uma pequena redução durante o período de estiagem (Tabela 7; Figura 15c). Em que pese sua abundância natural, além da fração adicionada durante o processamento do minério, as concentrações mantiveram-se dentro dos limites estabelecidos pela CONAMA para liberação de efluentes em águas doces de Classe 3 (1,0 mg/L; CONAMA, 2011) durante o biênio analisado.

d) Al^{3+}

O alumínio é um metal do grupo do Boro que forma compostos trivalentes e minerais de aluminossilicato e argila com propriedades sorventes (HOROWITZ, 1991). Apresenta abundância em pH menor do que 5 dada a solubilização de argilas sílico-alumínicas em solo devido ao intemperismo ácido, tornando-se extremamente ativo quimicamente. Em pHs baixos, o alumínio também apresenta adsorção competitiva e antagônica com o manganês e, sendo mais reativo, controla a concentração do manganês no meio (PATERSON, GOODMAN e FARMER, 1991). O alumínio também pode formar compostos covalentes com o cloro (HOROWITZ, 1991).

Após o tratamento de neutralização da DAM com adição de cal hidratada, a dissolução do hidróxido de cálcio pode levar à formação da etringita, um mineral composto de sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e hidróxido de alumínio hidratado ($Al(OH)_3 \cdot 3H_2O$). A formação desse precipitado,

que fica retido no DUCA, auxilia na remoção tanto do Al^{3+} quanto do sulfato e Ca^{2+} dos efluentes que são liberados à bacia hidrográfica (SIMATE e NDLOVU, 2014).

Tabela 8: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de Al^{3+} (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
Conc. (mg/L)	Tamanho amostral	0	13	12
	Média \pm desvio padrão	–	0,068 \pm 0,074	0,082 \pm 0,060
	Mediana	–	0,049	0,082
	Coefficiente de variação	–	108,99%	73,57%
	Variância	–	0,0055	0,0036
	Amplitude	–	0,26	0,18
	%N < LD	–	15,38%	0%

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

O Al^{3+} apresentou um *outlier* em 2017 (Tabela 8; Figura 15d) que ultrapassou o limite de 0,2 mg/L estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para liberação de efluentes em águas doces de Classe 3 (destinadas para abastecimento humano após tratamento, irrigação de lavouras, pesca e dessedentação de animais; CONAMA, 2005). Entretanto, a partir da Resolução CONAMA nº 430/2011, o alumínio não consta mais como possuindo um limite estabelecido para liberação em águas doces dessa classe. Podemos, portanto, considerar que esse elemento se manteve abaixo do limite durante o período analisado.

Ao contrário dos demais cátions, o Al^{3+} pareceu apresentar redução nas chuvas em comparação à estiagem. Estudos com os efluentes de DAM gerados na INB Caldas mostraram que a concentração desse cátion na drenagem ácida previamente ao tratamento pode atingir valores de 170,4 mg/L (LADEIRA e GONÇALVES, 2008).

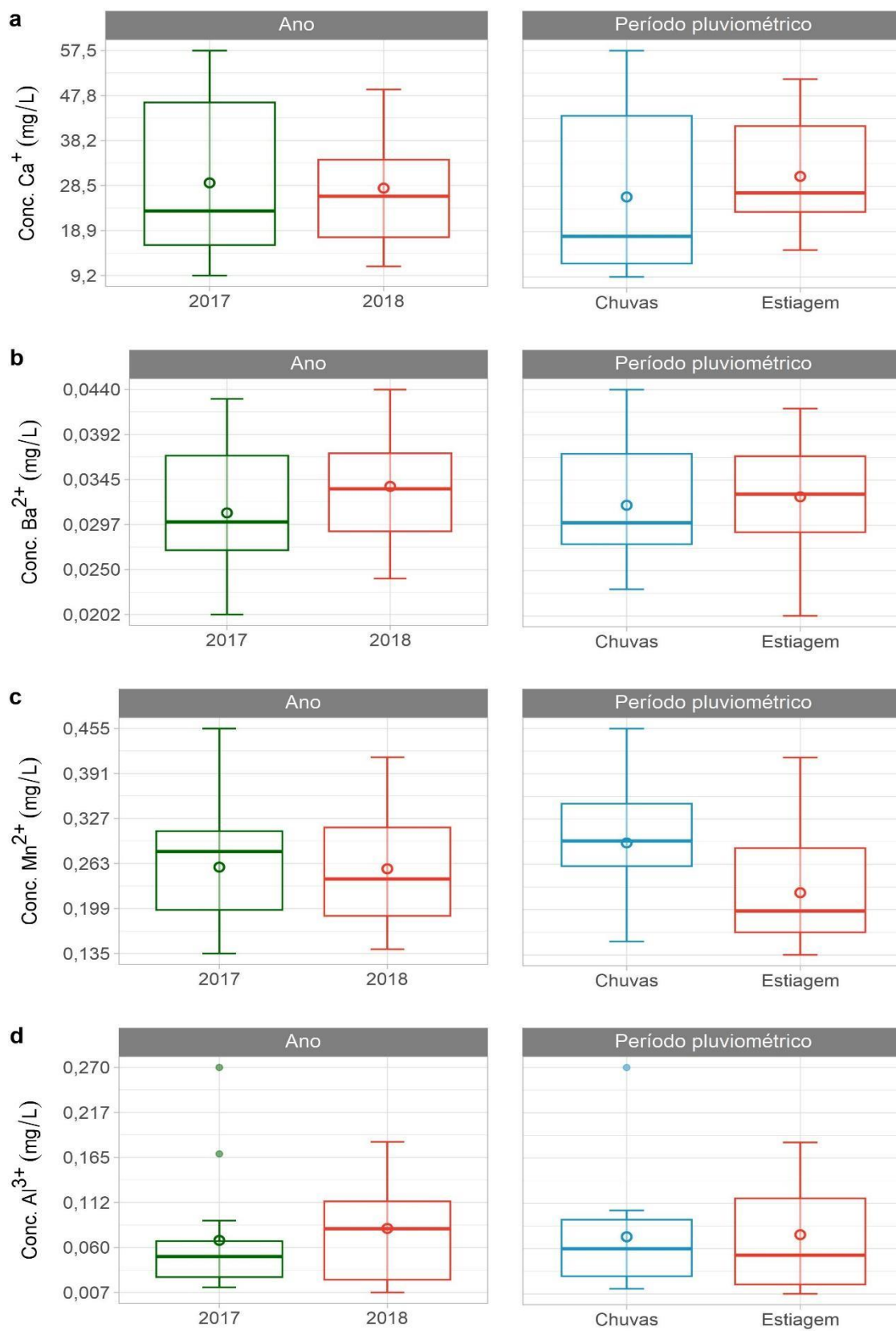


Figura 15: Diagramas de caixa representativos das concentrações de Ca^{2+} (a), Ba^{2+} (b), Mn^{2+} (c) e Al^{3+} (d) (mg/L) estratificados por ano e período pluviométrico. A média é representada por um círculo vazado.
Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

e) Na^+

O sódio é um metal extremamente reativo e excelente condutor de eletricidade. Geralmente forma compostos iônicos univalentes e bases muito fortes com hidróxidos e óxidos. A solubilidade do Na^+ independe do pH (SLOOT, HEASMAN e QUEVAUVILLER, 1997). Seu composto mais comum é o cloreto de sódio (NaCl), mas devido à sua configuração eletrônica, consegue se ligar com a maioria dos ânions e competir com outros cátions quimicamente similares a ele, como o K^+ e o Ca^{2+} . Pode ser associado ao K^+ em uma liga metálica eutética que é utilizada como refrigerante em reatores rápidos resfriados a sódio (SFRs, do Inglês *sodium-cooled fast reactors*; HAYNES, 2014).

Tabela 9: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de Na^+ (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
Conc. (mg/L)	Tamanho amostral	12	12	12
	Média \pm desvio padrão	1,25 \pm 0,52	1,00 \pm 0,25	1,31 \pm 0,45
	Mediana	1,15	1,00	1,15
	Coefficiente de variação	41,99%	24,86%	34,72%
	Variância	0,28	0,062	0,21
	Amplitude	2,00	0,80	1,60

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

No caso do Na^+ , as variações entre os anos não foram estatisticamente diversas entre si ($p = 0,14$, $0,071$ e $0,66$) ou como um grupo ($p = 0,14$; Figura 16; Tabela 9). Os períodos de chuva e de estiagem entre os três anos não foram considerados estatisticamente diferentes ($p = 0,11$), embora o período de estiagem apresente concentrações um pouco mais elevadas.

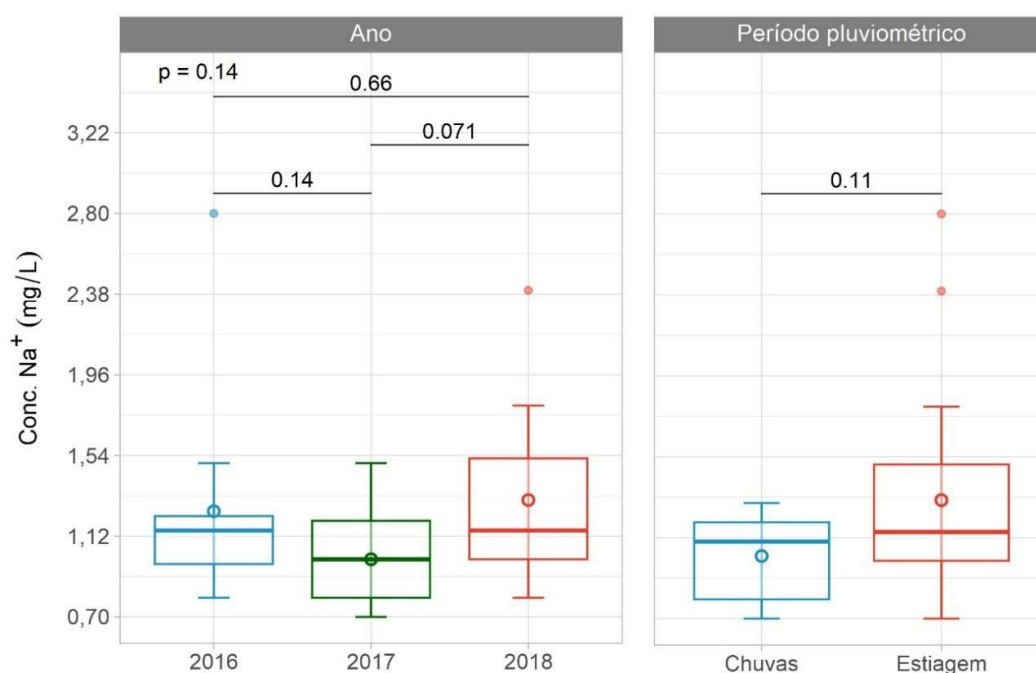


Figura 16: Diagramas de caixa representativos da concentração de Na^+ (mg/L) estratificados por ano e período pluviométrico e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

f) K^+

O K^+ é um íon cuja estrutura eletrônica faz com que seja similar ao Na^+ , porém é ainda mais reativo que este. Por ser bastante eletropositivo, tem a tendência de formar ligações iônicas, e está presente em muitos sais de importância econômica. A maior parte dos minérios contendo potássio é insolúvel, embora a solubilidade aumente com a redução do pH (HAYNES, LIDE e BRUNO, 2014). A concentração média em águas naturais de íons K^+ é de 2 mg/L (SEQUINEL, ARRÚA e COSTA, 2011).

Tabela 10: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de K^+ (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
Conc. (mg/L)	Tamanho amostral	12	12	12
	Média \pm desvio padrão	3,11 \pm 0,76	2,90 \pm 1,00	3,42 \pm 1,37
	Mediana	2,85	2,65	3,00
	Coefficiente de variação	24,56%	34,75%	40,11%
	Variância	0,58	1,01	1,88
	Amplitude	2,30	2,60	4,80

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Similarmente ao Na^+ , o K^+ não apresentou diferenças estatisticamente significativas dos anos entre si ou no grupo ($p = 0,42, 0,32$ e $0,95$, e $p = 0,56$; Figura 17; Tabela 10). Os períodos de chuvas e estiagem também não diferiram entre si ($p = 0,37$). Assim como o Ca^{2+} , o Na^+ e K^+ não possuem um limite de liberação em efluentes determinado pela CONAMA (BARROSO *et al.*, 2018).

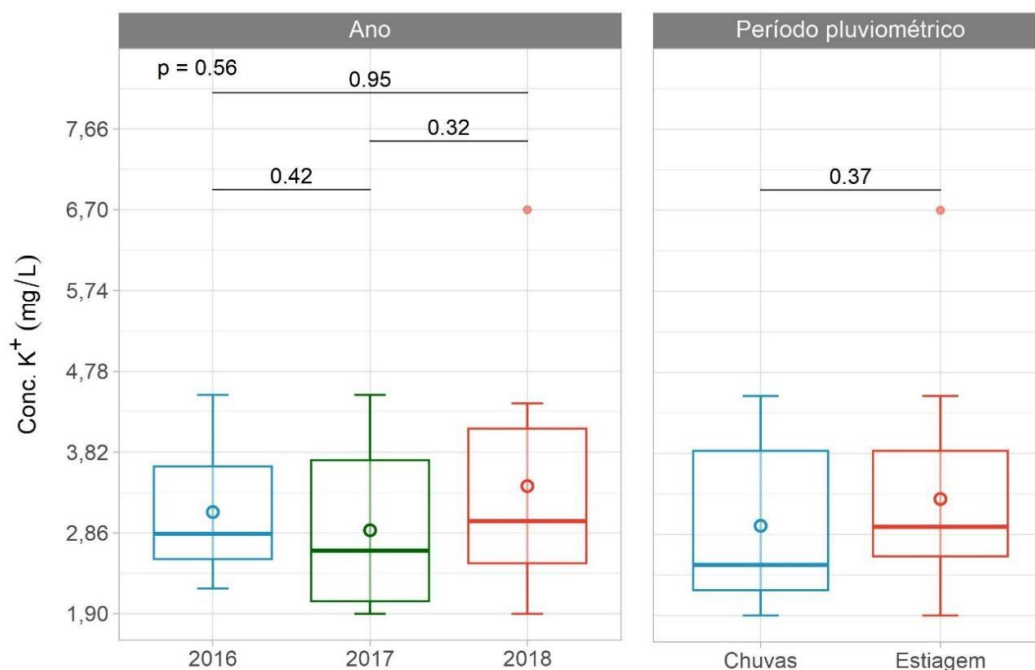


Figura 17: Diagramas de caixa representativos da concentração de K^+ (mg/L) estratificados por ano e período pluviométrico e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

5.1.3.2 Ânions

a) Sulfato

O enxofre é um não-metal moderadamente reativo encontrado na natureza como íons sulfeto (S^{2-}), sulfato (SO_4^{2-}) ou enxofre elementar (S^0), geralmente associado a rochas ígneas extrusivas, de origem vulcânica. Possui propriedades alotrópicas, com tendência à formação de cadeias e compostos, sendo muito empregado na fabricação de fertilizantes (HAYNES, LIDE e BRUNO, 2014).

O sulfato afeta ecossistemas aquáticos direta e indiretamente, causando salinização e acidificação de corpos hídricos, e a drenagem ácida causada pela oxidação da pirita (FeS_2) pode gerar estratificação aquática em caráter permanente caso seja liberada à bacia hidrográfica local sem tratamento adequado. Alguns métodos podem ser utilizados para a remoção do sulfato,

incluindo a precipitação por etringita ou barita, tratamento biológico por bactérias redutoras de sulfato ou uso de resinas de troca iônica. Esse último, embora seja o método mais eficiente, também é o mais caro atualmente (NURMESNIEMI *et al.*, 2021).

Tabela 11: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de SO_4^{2-} (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
Conc. (mg/L)	Tamanho amostral	0	13	0
	Média \pm desvio padrão	–	24,87 \pm 16,49	–
	Mediana	–	17,54	–
	Coefficiente de variação	–	66,29%	–
	Variância	–	271,85	–
	Amplitude	–	45,95	–

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

O sulfato apresentou valores parecidos durante o período de chuvas e estiagem, com um pequeno aumento no período seco (Figura 18; Tabela 11). As concentrações de sulfato nos efluentes de DAM gerados na INB Caldas chega a 2070 mg/L antes do tratamento por neutralização (LADEIRA e GONÇALVES, 2008). O seu limite de liberação em efluentes havia sido estabelecido pela Resolução CONAMA nº. 357/2005 como sendo de 250 mg/L (CONAMA, 2005). Isso foi alterado na Resolução CONAMA nº. 430/2011, que não apresenta mais um limite específico para o sulfato (CONAMA, 2011); em todo caso, a liberação da instalação durante o ano de 2017 para esse ânion manteve-se abaixo do valor originalmente estabelecido.

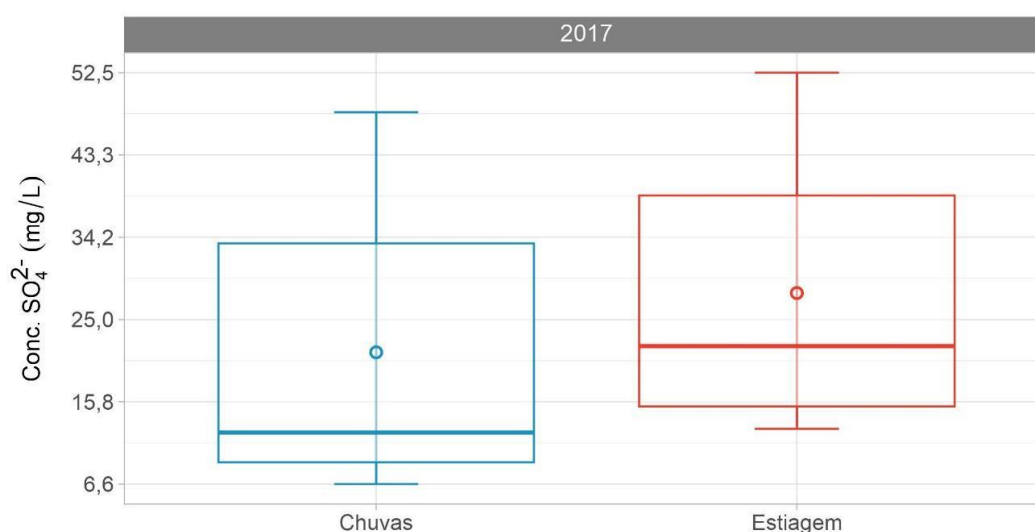


Figura 18: Diagramas de caixa representativos da concentração de SO_4^{2-} (mg/L) estratificados por ano e período pluviométrico. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

b) Fluoreto

O flúor é um halogênio com raio atômico pequeno, um agente oxidante extremamente forte e bastante tóxico. É o elemento mais reativo e eletronegativo da tabela periódica. O fluoreto é adicionado ao dióxido de urânio (UO_2) como ácido fluorídrico (HF) para formar o tetrafluoreto de urânio (UF_4) durante o processo de enriquecimento do minério de urânio. Quando reage com água, o UF_4 dissocia novamente em HF, que é extremamente corrosivo (HAYNES, LIDE e BRUNO, 2014). Nas águas ácidas de DAM da INB Caldas, os valores de fluoreto foram registrados em aproximadamente 110,0 mg/L (LADEIRA e GONÇALVES, 2008).

Tabela 12: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de F^- (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
Conc. (mg/L)	Tamanho amostral	12	13	12
	Média \pm desvio padrão	1,23 \pm 0,64	2,05 \pm 1,15	1,28 \pm 0,39
	Mediana	1,20	1,81	1,26
	Coefficiente de variação	52,11%	56,17%	30,20%
	Variância	0,41	1,33	0,15
	Amplitude	2,08	4,44	1,21

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

O fluoreto apresentou variação estatisticamente significativa do ano 2017 em relação a 2016 ($p = 0,034$) e 2018 ($p = 0,022$), porém não entre 2016 e 2018 ($p = 0,62$), embora o grupo tenha sido considerado estatisticamente diverso ($p = 0,032$; Figura 19; Tabela 12). O teste não acusou diferença estatística significativa entre os períodos de chuva e estiagem para esse elemento. Embora sua concentração nos efluentes previamente ao tratamento chegue a 110,0 mg/L (LADEIRA e GONÇALVES, 2008), o fluoreto liberado no Ribeirão das Antas manteve-se dentro do limite de detecção estabelecido pelo CONAMA durante todo o período analisado (10 mg/L; CONAMA, 2011).

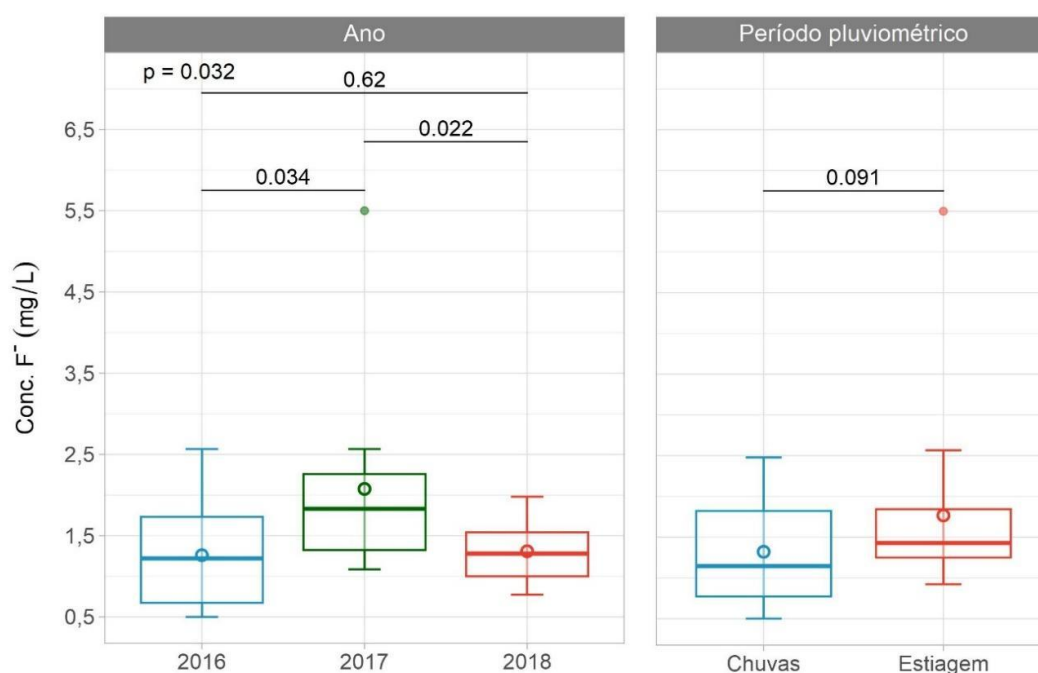


Figura 19: Diagramas de caixa representativos da concentração de F⁻ (mg/L) estratificados por ano e período pluviométrico e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

c) Cloreto

O cloro, similarmente ao flúor, também é um halogênio que reage diretamente com metais, formando sais, e muito reativo também com não-metais. Esse elemento não ocorre em estado livre, sendo comumente encontrado na natureza em sais de sódio (NaCl) e potássio (KCl) e compostos de magnésio (KMgCl₃). É muito utilizado em compostos organoclorados, como inseticida e fertilizante (HAYNES, LIDE e BRUNO, 2014). Assim como o Na⁺, a solubilidade do cloreto não parece depender do pH (SLOOT, HEASMAN e QUEVAUVILLER, 1997).

Tabela 13: Medidas de tendência central e dispersão das concentrações de Cl⁻ (mg/L) monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
Conc. (mg/L)	Tamanho amostral	12	12	12
	Média ± desvio padrão	0,87 ± 0,18	1,13 ± 0,10	1,00 ± 0,45
	Mediana	0,88	1,20	0,94
	Coefficiente de variação	20,64%	9,37%	45,69%
	Variância	0,033	0,011	0,21
	Amplitude	0,62	0,21	1,73
	%N < LD	16,67%	100%	0%

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

O cloreto foi o único ânion a apresentar valores abaixo do LD (Tabela 13). Entretanto, cabe comentar que os valores de LD no ano de 2017 foram próximos ao maior valor registrado em 2016. Dessa forma, mesmo estando abaixo do LD, os valores reais de 2017 podem ser superiores aos valores registrados em 2016 e 2018.

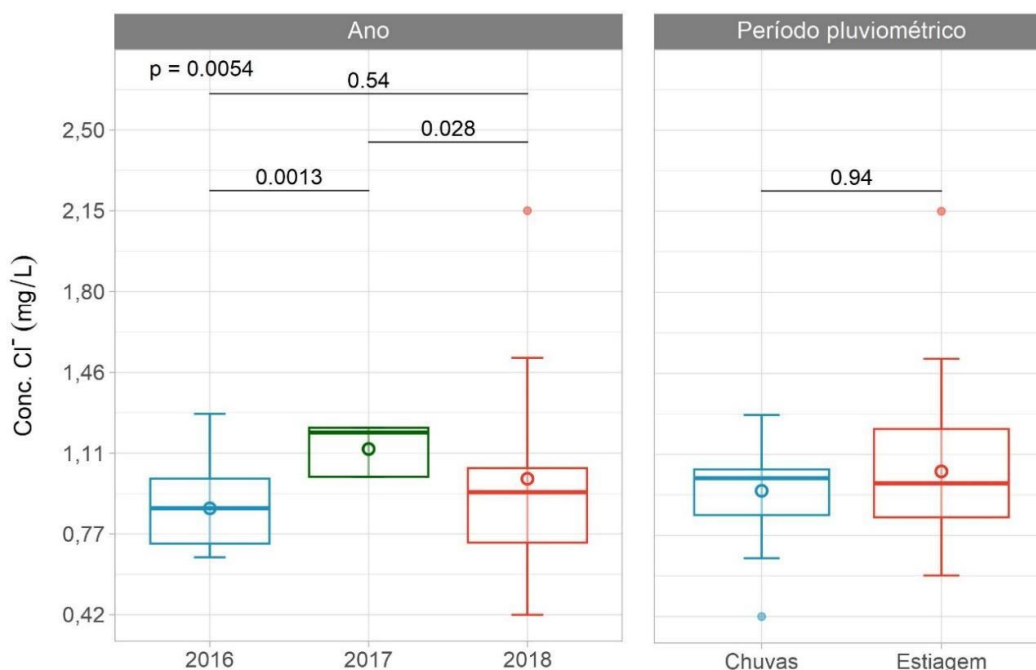


Figura 20: Diagramas de caixa representativos da concentração de Cl⁻ (mg/L) estratificados por ano e período pluviométrico e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

O cloreto apresentou comportamento similar ao fluoreto, com o ano de 2017 sendo considerado estatisticamente diferente dos demais ($p = 0,0013$ e $0,0028$), que não diferiram entre si ($p = 0,54$) e grupo estatisticamente diverso ($p = 0,0054$; Figura 20). No caso do cloreto, entretanto, os períodos de chuva e estiagem não apresentaram diferença estatística entre si ($p = 0,94$). Os valores do cloreto se mantiveram muito inferiores ao menor limite estabelecido pelo CONAMA para liberação em efluentes (250 mg/L; CONAMA, 2005).

5.1.3.3 Séries históricas

As séries históricas dos íons em função da precipitação diária foram organizadas pelas suas faixas de concentração. O Ba^{2+} é apresentado sozinho, uma vez que não seria possível visualizar sua variação em nenhuma das escalas selecionadas. Os demais íons foram divididos em três grupos: 1. os cátions Mn^{2+} e Al^{3+} ; 2. os íons Na^{+} e cloreto; 3. os íons K^{+} e fluoreto; e 4. Ca^{2+} e sulfato. Os elementos são apresentados pela ordem crescente de suas concentrações.

a) Ba^{2+}

O Ba^{2+} apresentou variação em função da precipitação similar nos dois anos, aumentando gradativamente com o passar do período de estiagem e tornando a reduzir a partir do período de chuvas mais intensas de dezembro/janeiro (Figura 21). A queda entre junho e julho/2017 parece ocorrer em função da precipitação que ocorreu em junho; apesar disso, o Ba^{2+} não parece variar em torno de demais variações espontâneas da precipitação, como nas chuvas em maio/2017 e agosto/2018. Dadas suas propriedades químicas, podemos esperar que o comportamento do Ba^{2+} em função da precipitação seja similar aos do K^+ e Ca^{2+} .

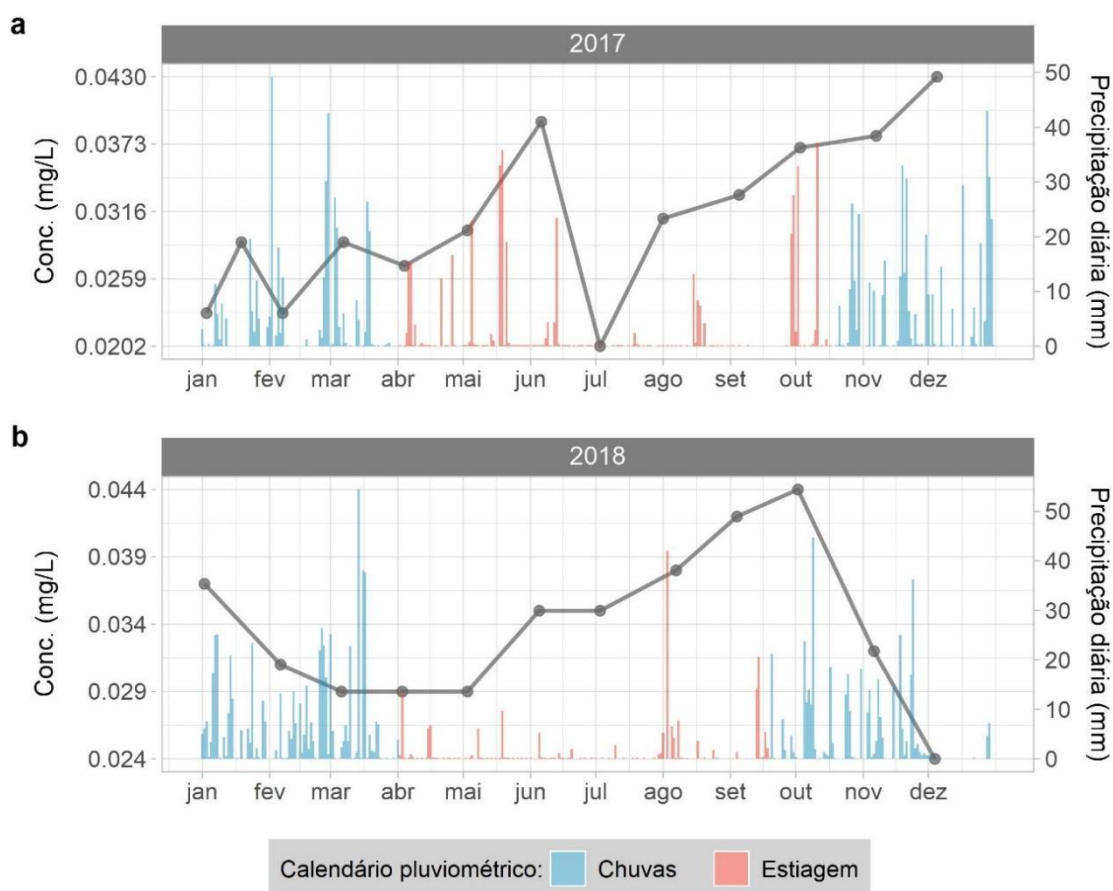


Figura 21: Série histórica para as variações das concentrações do íon Ba^{2+} (mg/L) no biênio 2017 (a) e 2018 (b) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

b) Mn^{2+} e Al^{3+}

O Mn^{2+} e o Al^{3+} , apresentaram comportamento similar, porém antagônico em alguns momentos; isso é esperado, dadas as interações desses íons em meio aquoso ácido (Figura 22). Ambos apresentam redução de suas concentrações ao longo do período de estiagem, tornando a aumentar, num primeiro momento, no início do período chuvoso, em setembro/outubro.

Entretanto, a redução das chuvas em novembro/2017 e dezembro/2018 faz os valores diminuírem. Em 2017, com a retomada de chuvas intensas, as concentrações tornam a aumentar, especialmente para o Al^{3+} . Essa tendência não ocorre em 2018, ano em que a pluviometria foi particularmente baixa nesse mês.

Quando os valores de concentração do Al^{3+} caem, após períodos prolongados sem chuvas – entre junho e setembro/2017 e abril e agosto/2018 –, a concentração de Mn^{2+} começa a aumentar. O mês de setembro/2017, no qual o Mn^{2+} ultrapassa o Al^{3+} pela primeira vez, foi um mês em que o pH estava particularmente ácido (entre 6,5 e 6,7 na saída do extravasor), o que poderia estar aumentando a solubilidade e a atividade cinética do Mn^{2+} em comparação ao Al^{3+} .

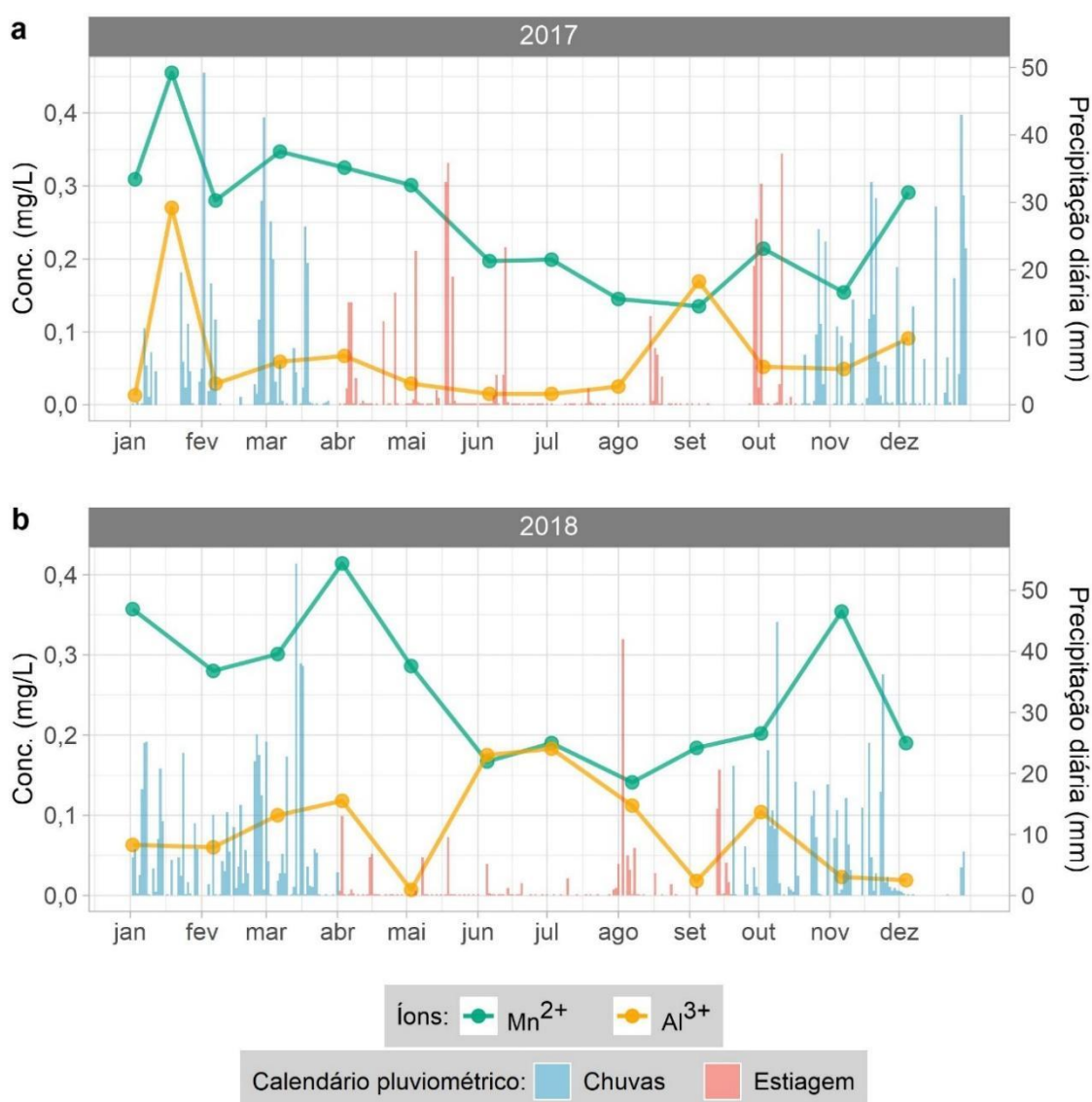


Figura 22: Série histórica para as variações das concentrações dos íons Mn^{2+} e Al^{3+} (mg/L) no biênio 2017 (a) e 2018 (b) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

Uma vez que atuam em adsorção competitiva, o valor superior do Mn^{2+} passa, então, a limitar a disponibilidade do Al^{3+} , o que parece ser o caso em setembro/2017 e entre junho e agosto/2018. A partir do momento em que voltam as chuvas, a precipitação parece influenciar a retomada da dominância pelo Al^{3+} , e o Mn^{2+} volta a diminuir. Nesse sentido, o Al^{3+} parece reagir positivamente à precipitação; o Mn^{2+} , em contrapartida, parece reagir ao Al^{3+} , tendo sua concentração limitada por ele.

c) Na^+ e cloreto

O cloreto não apresenta um padrão uniforme em relação às chuvas no triênio (Figura 23). Em 2016, ocorre aumento ao longo do período de chuvas de janeiro, com queda acentuada após as chuvas intensas de março. Os valores caem, então, até o LD num período no qual ocorre precipitação incomum à estiagem (maio–junho/2016), e parecem flutuar positivamente com a partir desse ponto, mantendo-se elevados durante o período de chuvas de dezembro/2016.

O Na^+ parece responder prontamente à variação da precipitação, como é o caso das chuvas no final de março/2017, das chuvas espontâneas entre agosto e setembro/2017, e março e agosto/2018. Entretanto, essa resposta não parece ser homogênea. Em junho/2016, ocorre uma queda na concentração logo após as chuvas, bem como em novembro do mesmo ano.

Entre março e abril de 2017, entretanto, o Na^+ sofre um aumento, antes de voltar a diminuir em maio, mesmo com a continuidade das chuvas. Ademais, as chuvas de outubro e novembro/2017 e a precipitação espontânea intensa de agosto/2018 não parecem ter tido o efeito de redução imediata verificado no resto do período.

O Na^+ apresenta picos similares ao visto no Mn^{2+} em 2018, no início do período de estiagem, em abril ou maio. Mesmo variando entre os anos, o pico é consistente e parece estar relacionado ao final do período de chuvas – embora, em 2017, o período de chuvas tenha se alongado até junho e o pico tenha sido menor que nos outros anos.

O Na^+ e o cloreto parecem apresentar um comportamento antagônico de regulação mútua, similar ao que foi observado entre o Mn^{2+} e o Al^{3+} . As concentrações dos dois parecem flutuar uma em função da outra. Entretanto, a variação no cloreto também pode ocorrer por causa do Mn^{2+} e Ba^{2+} , que também regulam os íons Na^+ no meio.

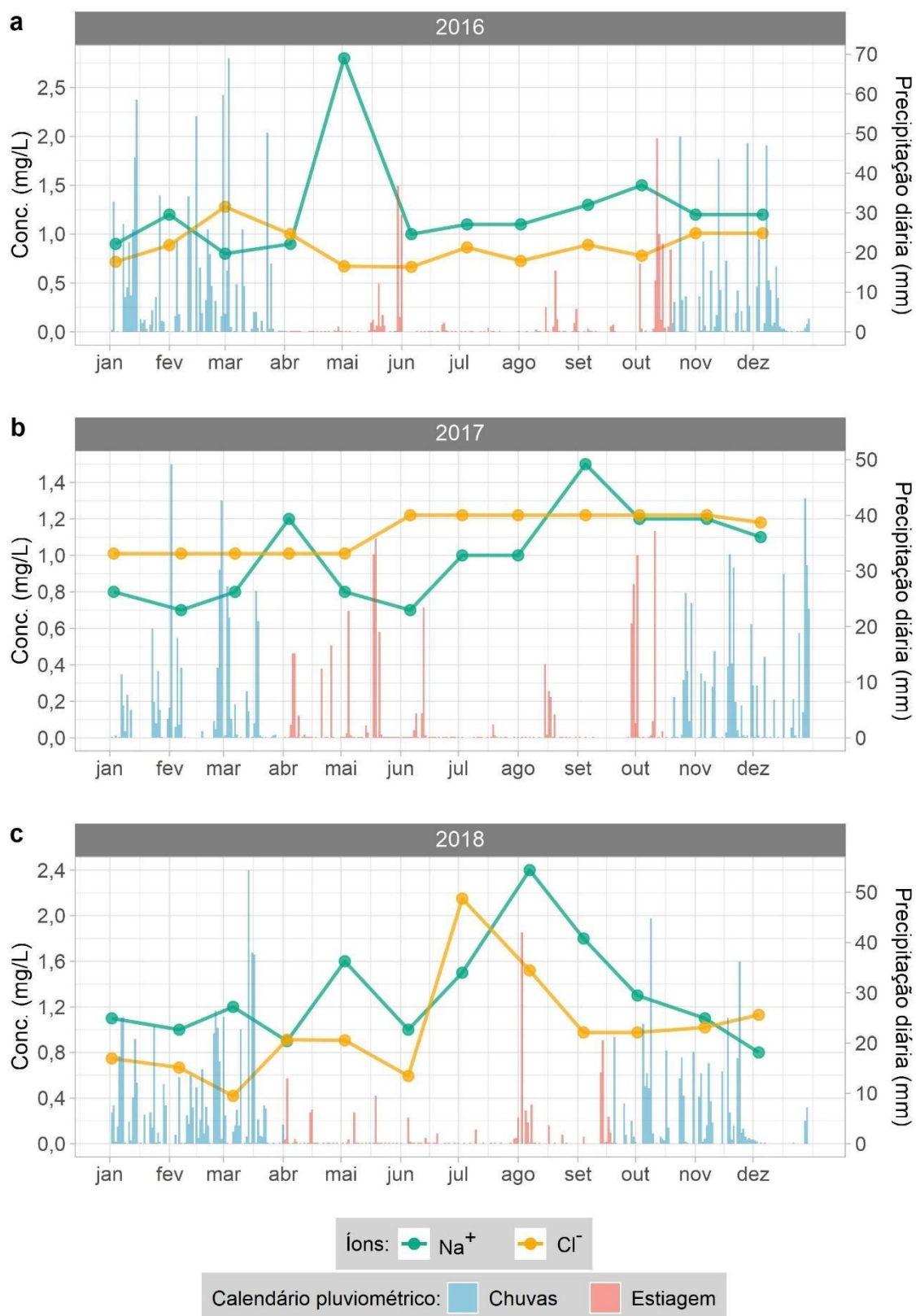


Figura 23: Série histórica para as variações das concentrações dos íons Na^+ e Cl^- (mg/L) no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

d) K^+ e fluoreto

O K^+ apresentou variação similar ao que foi observado para o Ba^{2+} no ano de 2018, como esperado (Figura 24). O aumento gradativo desse cátion ao longo do ano parece ocorrer em resposta à precipitação, mas de maneira inconsistente. Em junho/2016, apesar da precipitação repentina, não houve variação significativa do K^+ , tampouco entre maio e junho/2017, com chuvas intensas contínuas.

Entre julho e agosto/2018, entretanto, o K^+ apresenta um pico que embora não pareça ocorrer devido à precipitação, uma vez que não houve registro de chuvas, parece ser limitado pelas chuvas intensas de agosto, tornando a reduzir. O pico do K^+ em 2018 ocorre próximo, embora algumas semanas depois, ao pico do cloreto, e o K^+ pode ter servido como fator limitante ao aumento do cloreto em agosto/2018, mas não é possível afirmar quanto à relação entre esses dois fenômenos.

O fluoreto apresenta maior responsividade às variações de pluviometria, com um aumento imediato após as chuvas de março/2016, picos baixos esporádicos entre fevereiro e junho/2017 (quando o período de chuvas se estende até o meio do ano) e um pico acentuado após as chuvas intensas de setembro/2017. Ele também parece apresentar um comportamento intermediário entre o K^+ e Na^+ , apresentando os mesmos picos verificados no Na^+ e Mn^{2+} no início do período de estiagem, e o pico de outubro/2017 que também aconteceu no Mn^{2+} e Ba^{2+} , embora não no mesmo ano.

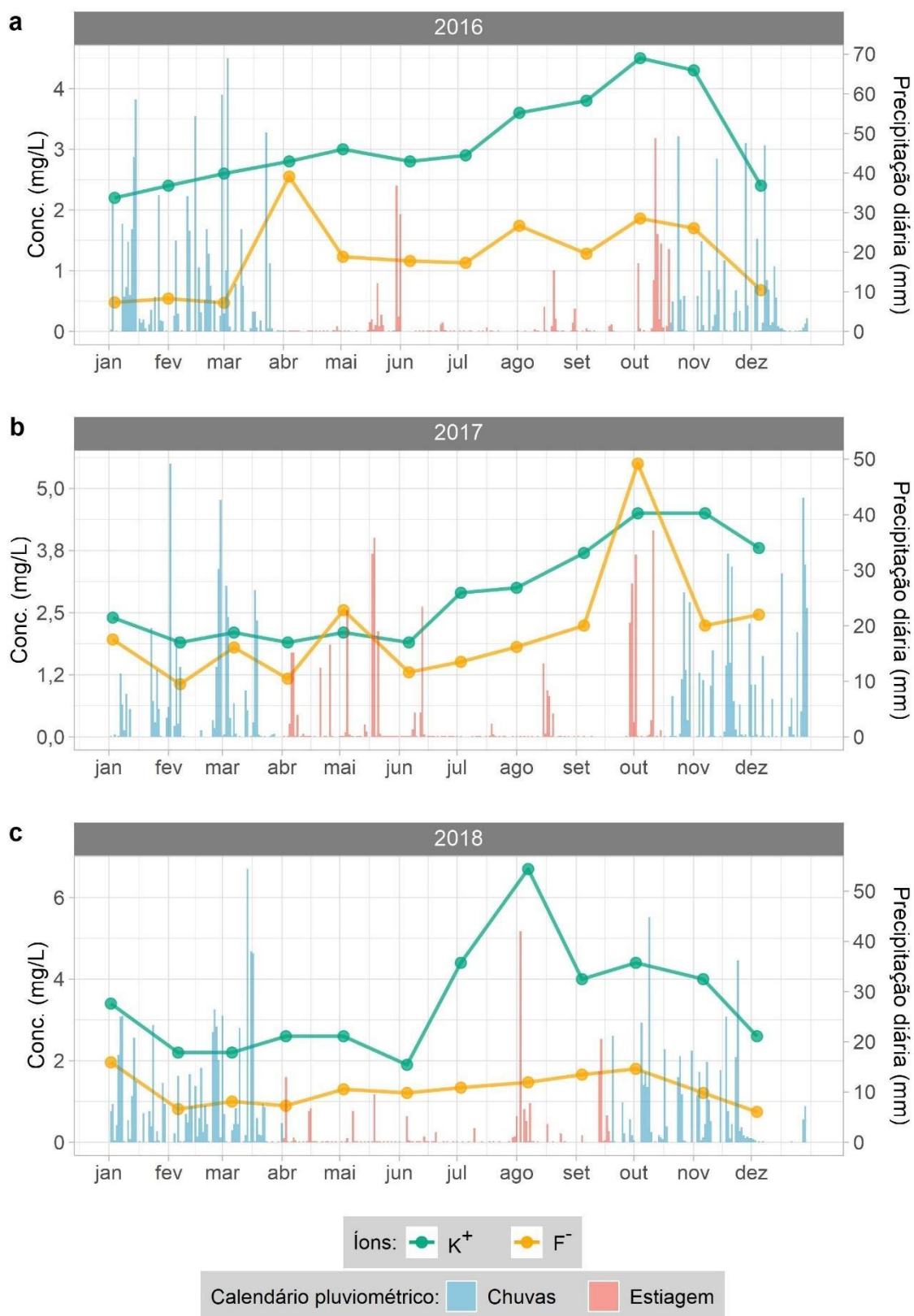


Figura 24: Série histórica para as variações das concentrações dos íons K^+ e F^- (mg/L) no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

e) Ca^{2+} e sulfato

O Ca^{2+} e o sulfato, como esperado, variaram em conjunto entre si, e com comportamento similar ao Ba^{2+} em 2018, ao K^+ e, em certa medida, ao fluoreto (Figura 25). A variação no ano em função do período de chuvas parece ser bem definida para o Ca^{2+} , uma vez que, em 2017, a continuidade da alta precipitação até junho parece ter mantido a baixa concentração desses elementos por mais alguns meses, gerando um aumento mais íngreme do que em 2018, que foi mais gradual.

O comportamento do sulfato parece se igualar ao Ca^{2+} perfeitamente; apesar disso, o Ca^{2+} mantém-se com concentrações superiores ao sulfato, exceto em outubro/17, quando começa novamente o período de chuvas. Isso indica que o Ca^{2+} , proveniente do tratamento dos efluentes de DAM, está diretamente relacionado às concentrações de sulfato, sugerindo que o mesmo é eficiente na limitação da geração de ácido sulfúrico nos efluentes liberados no Ribeirão das Antas. Contudo, só a monitoração do sulfato em longo prazo poderá demonstrar se tal situação representa uma tendência, não sendo possível afirmar isso no momento.

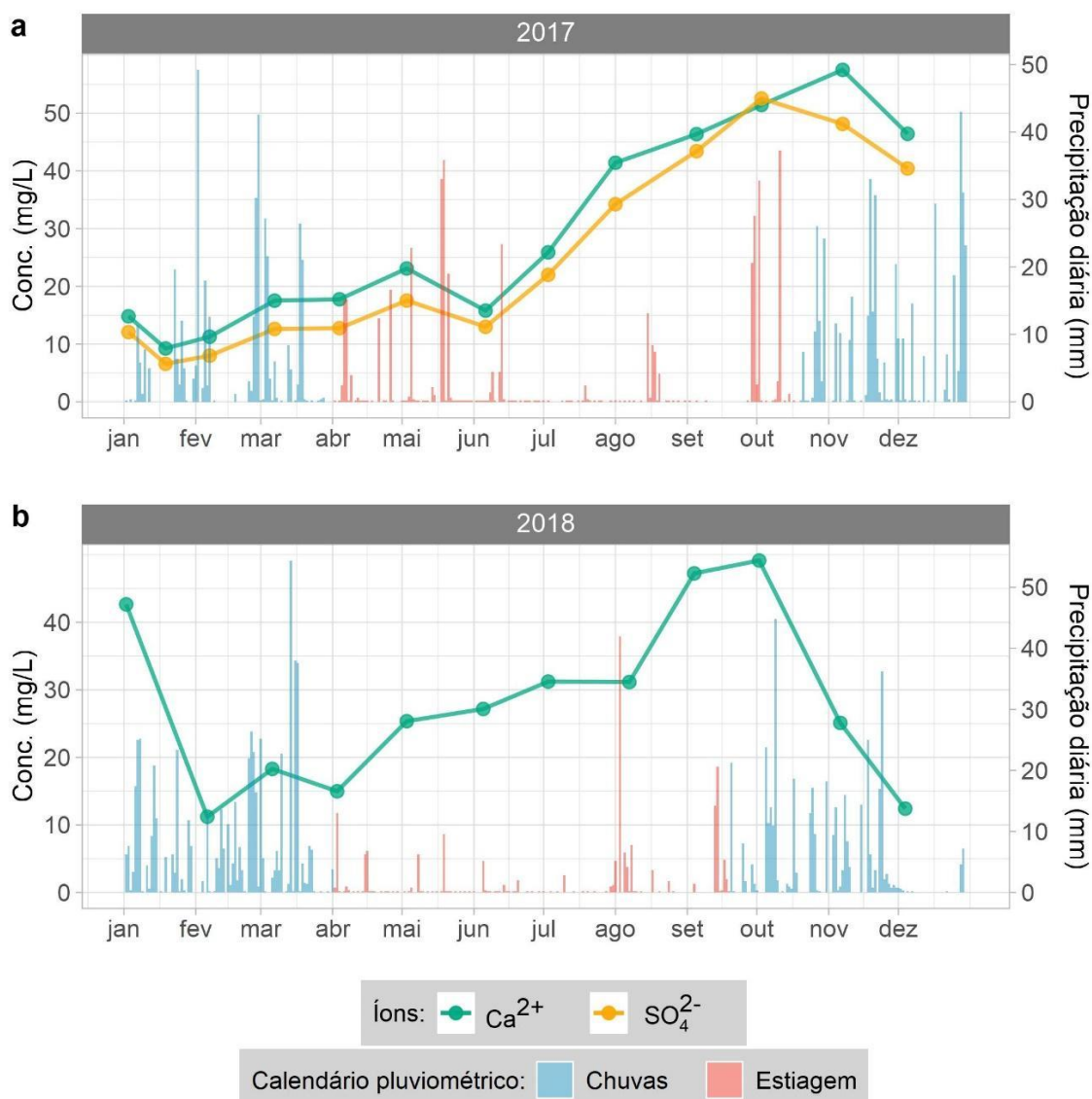


Figura 25: Série histórica para as variações das concentrações dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} (mg/L) no biênio 2017 (a) e 2018 (b) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

5.1.4 Radionuclídeos

Essa seção foi dividida em função dos radionuclídeos analisados. Cada subseção traz uma breve descrição sobre o radionuclídeo e informações relevantes sobre seu comportamento em água, seguida dos cálculos de Kds, com análise dos valores encontrados. São então apresentados os resultados dos testes de variação entre os estratos selecionados e, por fim, as séries históricas de cada radionuclídeo, tanto na fração particulada quanto na solúvel.

O Kd é um parâmetro utilizado para a caracterização da cinética da migração de contaminantes entre o meio aquoso e o sedimento. É um fator importante para a estimativa do

potencial de elementos à adsorção quando em contato com o solo ou partículas sedimentares (U.S. EPA, 1999a).

Os valores de K_d em diferentes faixas de pH e temperaturas podem elucidar pesquisadores quanto à velocidade e facilidade com a qual diferentes elementos, em diferentes espécies químicas, adsorvem ao substrato ou formam precipitados. Esse entendimento pode auxiliar na escolha de métodos para remoção ou diluição de contaminantes, a depender da faixa de pH e condições físico-químicas na qual essas soluções se encontram.

5.1.4.1 U-nat

O urânio é um actínídeo, extremamente reativo em sua forma metálica, e que forma óxidos em estruturas minerais diversas. A uraninita (UO_2) é o mineral mais importante do urânio, existindo em associação a muitas rochas magmáticas, rochas fosfatadas e areias monazíticas. Em veios hidrotermais, como no caso do PPC, costuma ocorrer em conjunto com a pirita e a barita (ELLERT, 1959).

Esse elemento existe na natureza na forma dos isótopos radioativos U-234 (correspondente a 0,0055% da massa total do urânio, com meia vida de $2,45 \cdot 10^5$ anos), U-235 (0,72% e meia vida de $7,04 \cdot 10^8$ anos) e U-238 (99,27% de abundância e meia-vida de $4,47 \cdot 10^9$; HAYNES, LIDE e BRUNO, 2014). O urânio apresenta duas séries de decaimento radioativo, a série do U-235 e do U-238. O U-238 possui como radionuclídeos filhos, entre outros elementos, o U-234, o Ra-226 e o Pb-210 (Figura 26; TAUHATA *et al.*, 2013).

Em meio aquoso, o urânio ocorre principalmente nos estados de valência U(IV) e U(VI); este último apresenta baixa solubilidade, sendo dominante em ambientes oxidantes. Em pH inferior a 5, o urânio normalmente é encontrado como íon uranila (UO_2^{+2}) e, em pH maior que 7, forma complexos estáveis com hidróxidos – $UO_2(OH)_2$ ou $(UO_2)_2(OH)_2$ – ou carbonatos (UO_2CO_3 ; ZHANG *et al.*, 2021). Em meios com presença de sulfato, entretanto, é comum a formação de complexos de sulfato de uranila – $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ e $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ (LADEIRA e GONÇALVES, 2008). O U(IV) também costuma formar complexos organometálicos fortes em meios com material orgânico em abundância (U.S. EPA, 1999b).

Diversos fatores podem influenciar na migração do urânio no meio ambiente, como o potencial de oxirredução do meio, pH, concentrações de ligantes (carbonatos, fluoretos, sulfatos, fosfatos e carbono dissolvido) e minerais contendo óxidos de ferro e alumínio, bem como a concentração do urânio em si. Entretanto, em meios óxicos, a hidrólise de íons uranila (UO_2^{+2}) em UO_2OH^+ não é dependente do pH, mas sim da concentração de urânio total dissolvido. Dessa forma, em locais com abundância de OD e maiores concentrações de U(VI), a formação de complexos polinucleares de uranila e hidroxila, como $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$, é favorecida (*ibid.*).

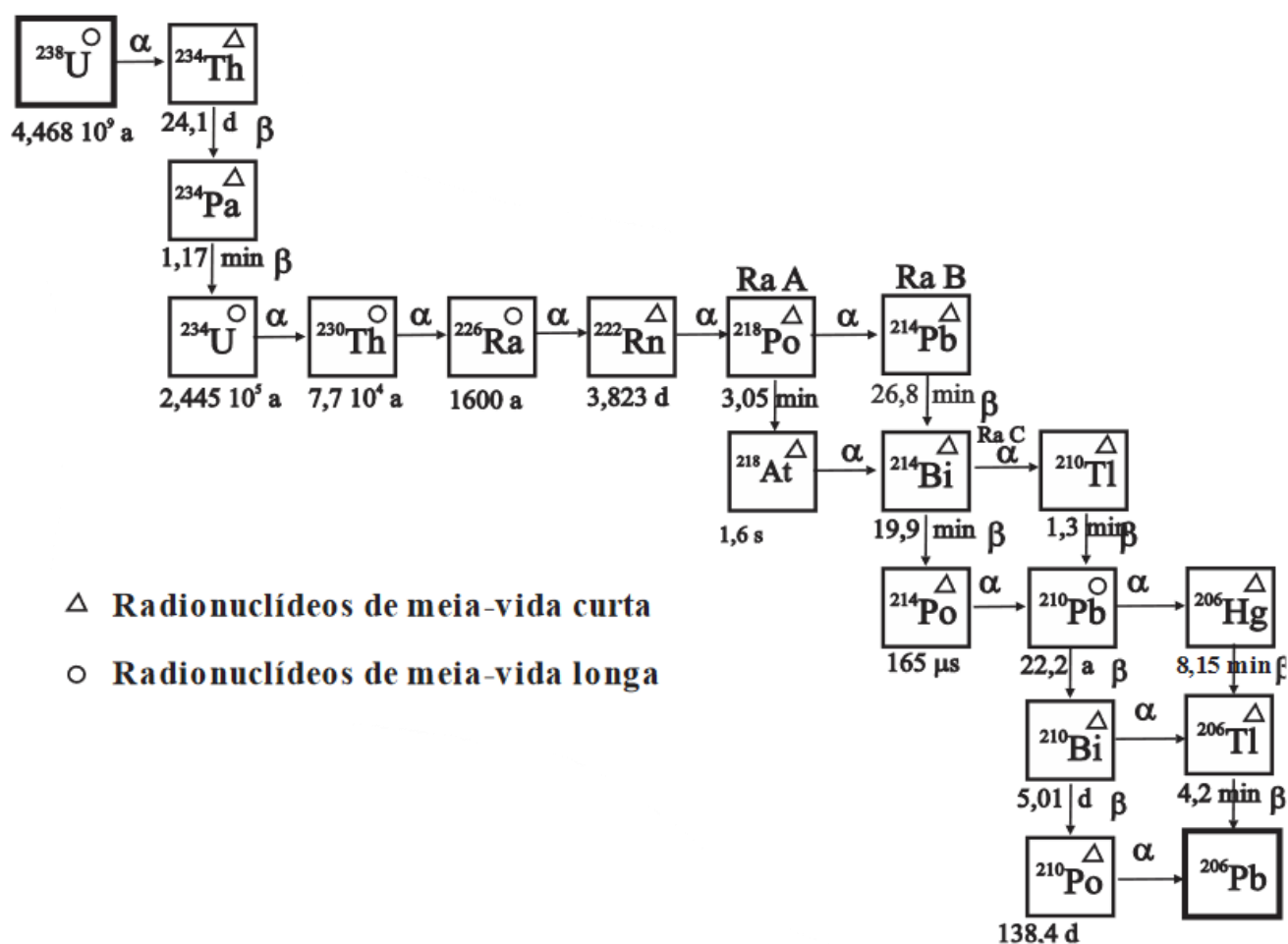


Figura 26: Série radioativa parcial do U-238. Fonte: TAUHATA et al., 2013.

O urânio, em sua forma metálica dissolvida, é extremamente radiotóxico, porém ainda mais quimiotóxico, com concentração máxima permitida em água potável de 15 $\mu\text{g/L}$ (OMS, 2004). Em águas naturais associadas a jazidas de urânio, entretanto, as concentrações encontradas podem ser superiores a 1 mg/L (U.S. EPA, 1999b), valores que são ainda maiores nos efluentes de DAM, com concentrações registradas de até 50 mg/L (WU et al., 2006). Nas águas de drenagem ácida da INB Caldas foram registradas concentrações de aproximadamente 15,0 mg/L de urânio (LADEIRA e GONÇALVES, 2008).

a) Cálculo do Kd

Uma vez que as coletas de sedimentos são realizadas semestralmente, foi possível fazer dois cálculos de Kd por ano para cada radionuclídeo, uma em março/abril e outra em setembro/outubro. São apresentados os valores mínimo e máximo para cada ano, e a sua média. Todos os valores de Kd são calculados em mL/g , uma vez que é o padrão para esse coeficiente.

Os valores de Kd calculados estão dentro da faixa esperada para o U-nat em pH entre 6 e 8 (valores máximos entre $2,3 \cdot 10^5$ – $1,0 \cdot 10^6$ mL/g; Tabela 14). Esses valores também foram consistentes para locais com rochas e sedimentos associados a atividade vulcânica (como granito), a águas subterrâneas, argilas e material orgânico (U.S. EPA, 1999b).

Tabela 14: Valores de Kds (mL/g) do U-nat monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

	Kds (mL/g)	
	Varição observada	Média anual
2016	$1,15 \cdot 10^5$ – $1,23 \cdot 10^5$	$1,19 \cdot 10^5$
2017	$2,96 \cdot 10^4$ – $1,65 \cdot 10^5$	$9,74 \cdot 10^4$
2018	$9,45 \cdot 10^4$ – $2,51 \cdot 10^5$	$1,73 \cdot 10^5$

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

O pH e a abundância de carbono dissolvido no meio parecem ser os dois fatores mais importantes para a manutenção da capacidade de adsorção do urânio no meio aquoso. O Kd apresenta uma distribuição em curva de sino em relação ao pH, com maior adsorção em pH neutro e menor em pHs ácidos ou alcalinos. A regulação do urânio pelo carbono se dá pela formação de complexos aniônicos com carbonatos, favorecendo sua adsorção ao meio e limitando sua dissolução (*ibid.*).

b) Fração particulada

As concentrações de U-nat na fração particulada ficaram quase inteiramente abaixo do LD para o triênio, com exceção de 2018, em que apenas cinco dos registros estiveram acima do LD (Tabela 15). Os valores dos LDs também variaram ao longo do ano, principalmente em 2016.

Tabela 15: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de U-nat (Bq/L), fração particulada, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
CA (Bq/L)	Tamanho amostral	52	51	51
	Média ± desvio padrão	$0,058 \pm 0,0043$	$0,051 \pm 0,00023$	$0,023 \pm 0,0030$
	Mediana	0,059	0,052	0,022
	Coeficiente de variação	7,48%	0,45%	12,86%
	Variância	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$5,35 \cdot 10^{-8}$	$8,86 \cdot 10^{-6}$
	Amplitude	0,023	0,0010	0,019
	%N < LD	100%	100%	90,20%

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Devido aos valores abaixo do LD no caso do U-nat, não há variação real observável dentro de cada ano, com desvios e coeficientes de variação extremamente baixos. Entretanto, ocorre variação entre os anos, com valores muito menores em 2018. É possível que a técnica ou os equipamentos tenham sido aprimorados nesse ano, para que fossem mais sensíveis e capazes de detectar as pequenas concentrações de U-nat no Ponto 014.

Apesar dos valores abaixo do LD, as técnicas estatísticas foram aplicadas, principalmente para a comparação interanual (Figura 27). O ano de 2016 foi único que apresentou diferença considerada estatisticamente significativa entre os períodos de chuva e estiagem ($p = 0,0077$), embora esses valores tenham sido todos abaixo do LD (Figura 27a). Os anos de 2017 ($p = 0,65$) e 2018 ($p = 0,41$) não apresentaram diferença significativa entre seus períodos de chuvas e estiagem, embora 2018 tenha apresentado mais *outliers*, correspondentes aos valores registrados acima do LD.

Na comparação interanual, todos os pares e grupos analisados foram considerados como diferindo entre si, com p-valores extremamente baixos (para o período de chuvas, $p = 3,6 \cdot 10^{-4}$, $5,9 \cdot 10^{-10}$ e $4,3 \cdot 10^{-10}$ entre os anos e $p = 8,3 \cdot 10^{-13}$ para o grupo; e para o período de estiagem, $p = 4,5 \cdot 10^{-11}$, $3,5 \cdot 10^{-11}$ e $4,0 \cdot 10^{-11}$ entre os anos e $p < 2,2 \cdot 10^{-16}$ para o grupo; Figura 27b). Isso é esperado, uma vez que os LDs variaram ano a ano, mas não dentro de cada ano.

Os valores acima do LD foram marcados em vermelho na série histórica (Figura 28). Os anos de 2016 e 2017 apresentam todos os valores abaixo do LD, e a variação – ou ausência dela – em função da precipitação indica que as concentrações realmente não puderam ser detectadas.

No ano de 2018, o limite foi reduzido à metade dos valores utilizados nos anos anteriores; apesar disso, apenas cinco dados ultrapassaram esse limite. Esses dados também não aparentam apresentar relação com o aumento ou redução da precipitação, uma vez que se dão em períodos distintos. Pode-se argumentar que a variação entre outubro e novembro/2018 seja decorrente da precipitação ocorrida.

Com o aporte de material orgânico que ocorre durante a precipitação, é esperado que o Kd do U-nat seja maior durante o período de chuvas ou quando haja ocorrência de chuvas intensas. Embora não seja possível verificar a variação real do U-nat uma vez que quase todos os valores estão abaixo do LD, é provável que as concentrações no particulado sejam maiores no período de chuvas, dado que a ressurgência dos sedimentos aos quais o U-nat está adsorvido nesses períodos pode aumentar a concentração associada à fração particulada, tendência que pode ser verificada entre outubro e dezembro/2018.

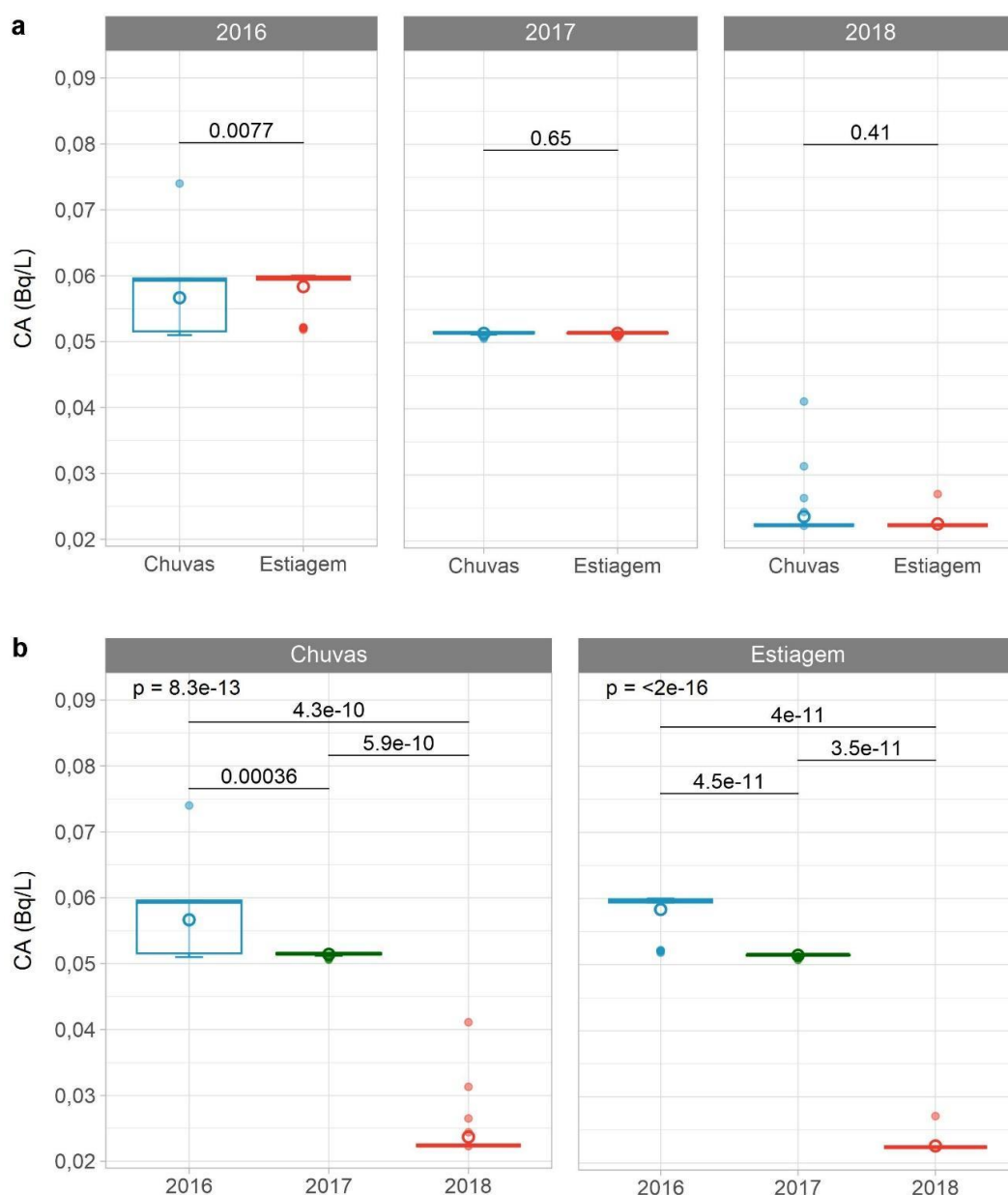


Figura 27: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do U-nat (Bq/L) na fração particulada estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

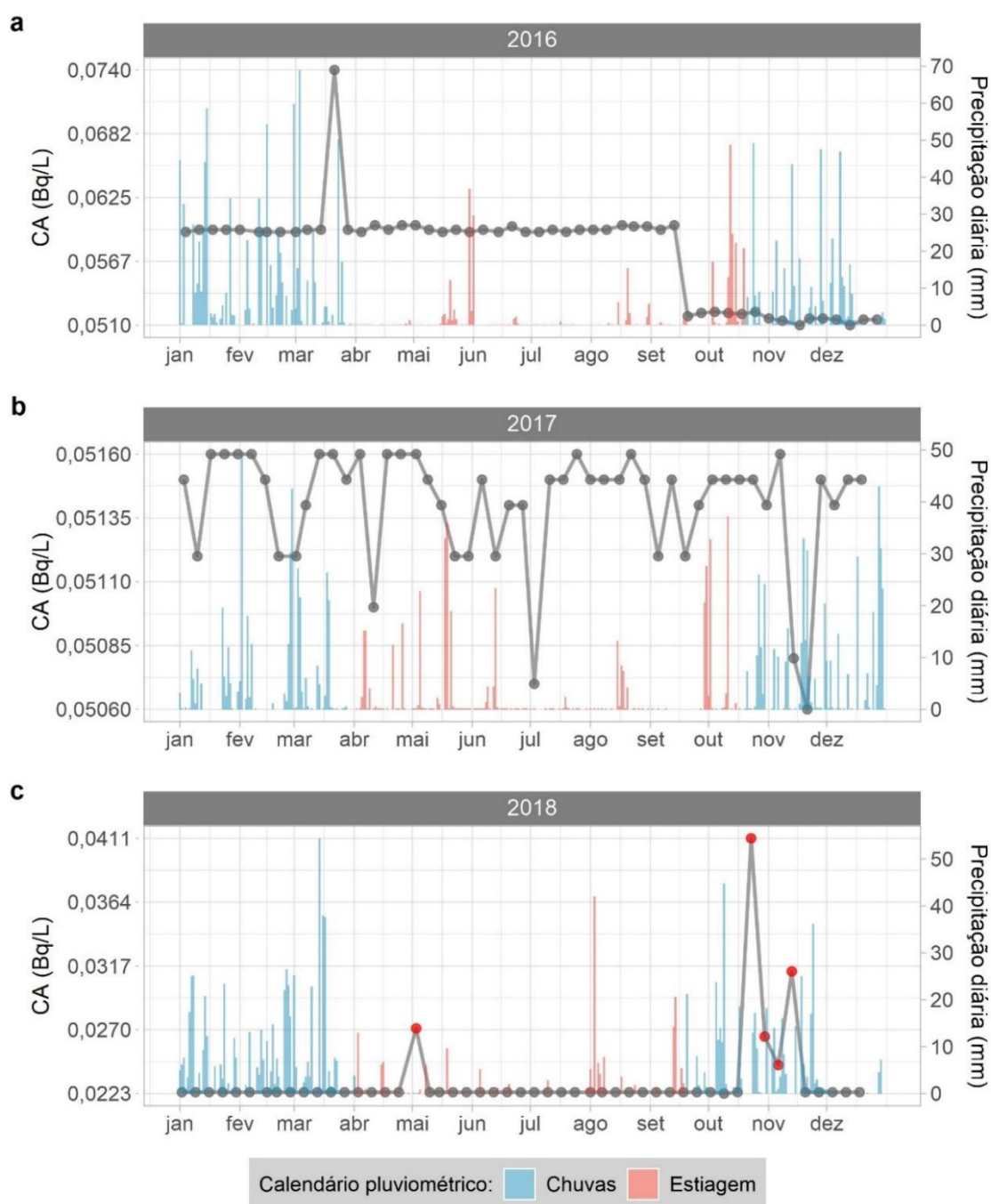


Figura 28: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do U-nat (Bq/L) na fração particulada no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

c) Fração solúvel

Similar à fração particulada, os valores da fração solúvel mantiveram-se, em sua maioria, abaixo do LD (Tabela 16). O ano de 2016 foi o que apresentou mais valores abaixo do LD, embora os limites desse ano sejam superiores aos dos demais. Os anos de 2017 e 2018

apresentaram menos valores abaixo do LD. O ano de 2017 foi o que apresentou maior quantidade de *outliers*, e valores mais altos de maneira geral.

Tabela 16: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de U-nat (Bq/L), fração solúvel, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
CA (Bq/L)	Tamanho amostral	52	52	51
	Média ± desvio padrão	0,056 ± 0,0036	0,059 ± 0,017	0,027 ± 0,012
	Mediana	0,058	0,051	0,022
	Coefficiente de variação	6,40%	29,34%	46,39%
	Variancia	$1,30 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$
	Amplitude	0,0089	0,074	0,079
	%N < LD	98%	69%	68,63%

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Assim como na fração particulada, os períodos de chuva e estiagem do ano de 2016 foram considerados estatisticamente diferentes um do outro ($p = 0,0053$), o que não ocorreu nos outros dois anos ($p = 0,88$ e $0,79$; Figura 29a). O mesmo padrão de variação entre os anos que foi verificado para a fração particulada se repetiu na fração solúvel, com todos os anos diferindo entre si.

Dessa vez, entretanto, a variação do período de chuvas dos anos de 2016 e 2017 foi considerada estatisticamente similar ($p = 0,37$), o que pode ter sido causado pelo LD similar entre os dois anos nesse período (Figura 29b). O mesmo não ocorre nas demais comparações entre os anos no período de chuvas (entre 2016 e 2018, $p = 8,0 \cdot 10^{-8}$; para 2017 e 2018, $p = 1,6 \cdot 10^{-7}$; e para o grupo, $p = 3,9 \cdot 10^{-9}$) ou no período de estiagem ($p = 8,0 \cdot 10^{-4}$, $2,6 \cdot 10^{-10}$, $2,6 \cdot 10^{-10}$ entre os pares, e $p = 3,2 \cdot 10^{-13}$ para o grupo), que repetem o comportamento entre os estratos na fração particulada.

O valor acima do LD que ocorre em 2016 aparenta ser causado pelas chuvas nessa época, em outubro (Figura 30). Apesar disso, a variação em relação às chuvas pode ser melhor verificada nos anos de 2017 e 2018. O início do período de chuvas em 2017 parece causar o aumento contínuo nas concentrações nesse período; entretanto, os picos em maio e julho não parecem ser decorrentes de precipitação.

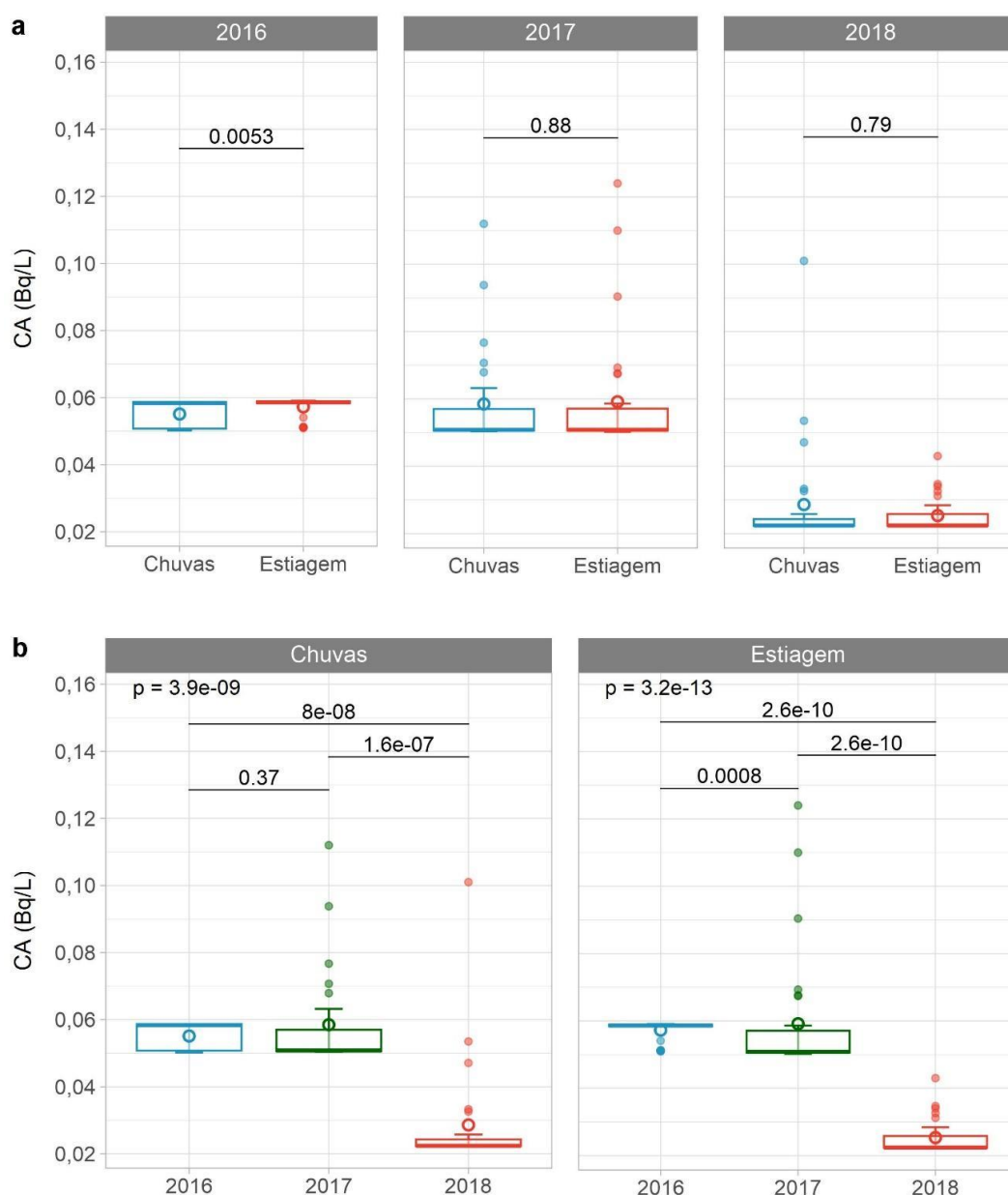


Figura 29: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do U-nat (Bq/L) na fração solúvel estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

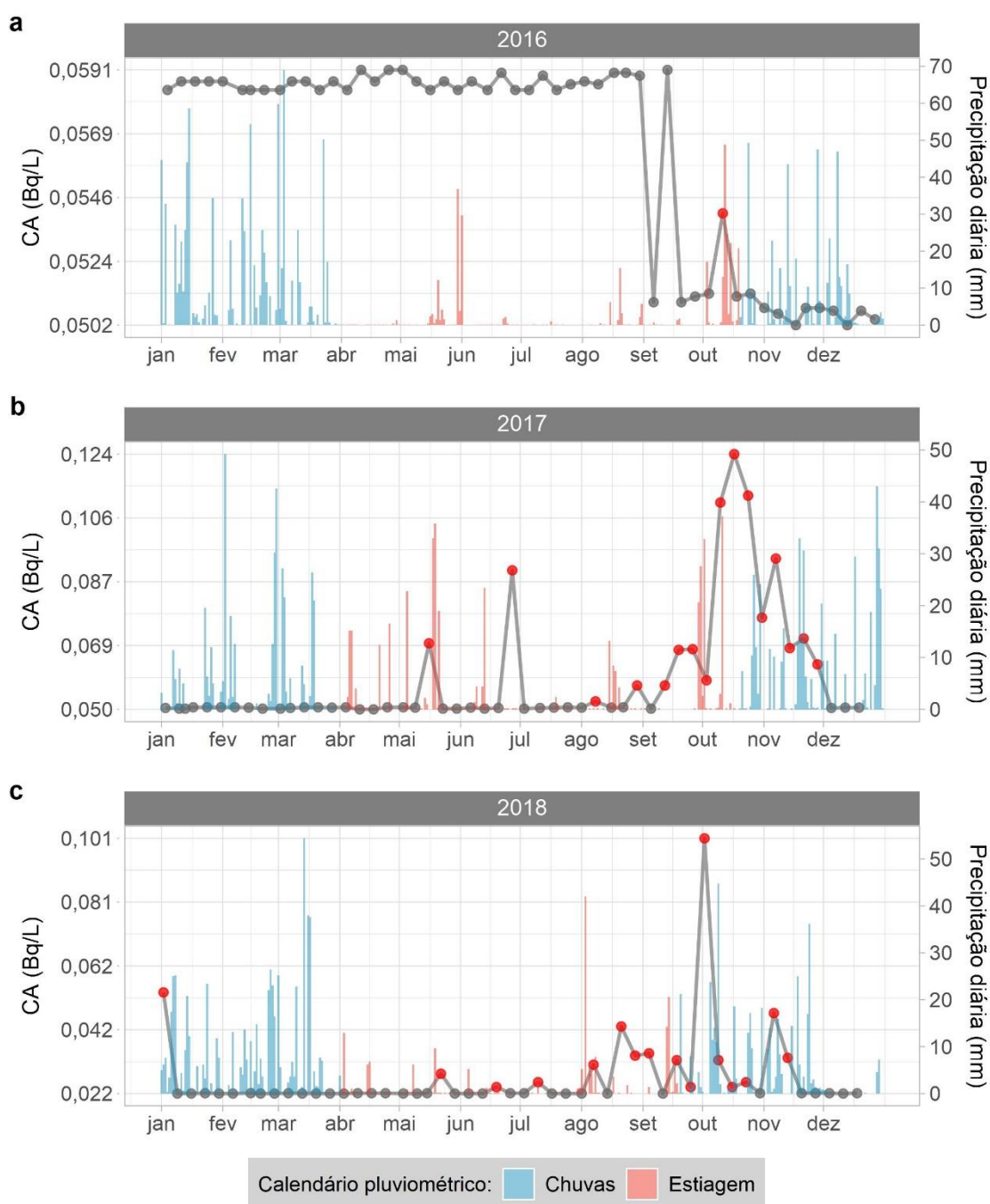


Figura 30: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do U-nat (Bq/L) na fração solúvel no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

5.1.4.2 Pb-210

O chumbo forma diferentes tipos de minerais, associado a sulfetos (PbS) formando a galena, a carbonatos (PbCO₃) formando a cerusita, entre outros. Esse metal também é o produto de decaimento intermediário e final das séries radioativas do U-238 (como Pb-206), do U-235 (como Pb-207) e do Th-232 (como Pb-208; HAYNES, LIDE e BRUNO, 2014), estando presente nos

veios de minérios formados por urânio ou tório. O Pb-210 é um produto intermediário da série de decaimento do U-238, surgindo a partir do decaimento tanto do tálio quanto do polônio (Figura 26).

O chumbo apresenta três estados de oxidação na natureza, sendo a mais comum a forma divalente. Concentrações de chumbo dissolvido em águas naturais são normalmente baixas, uma vez que este metal costuma formar um grande número de complexos estáveis, especialmente em pH alcalino, e por ser facilmente adsorvido em sedimentos e partículas do solo. Os parâmetros que influenciam a especiação do chumbo em água incluem o pH, os tipos e as concentrações de agentes complexantes e cátions fortes, e os valores das constantes de equilíbrio para a formação dos complexos (U.S. EPA, 1999b).

A concentração de chumbo no meio também parece influenciar sua deposição, agindo como fator limitante à sua presença na coluna d'água. Em concentrações superiores a 0,207 mg/L, o Pb-210 apresentou tendência a formar complexos com hidroxicarbonatos e precipitados, seguido de sedimentação (SHEPPARD *et al.*, 1989; *apud* U.S. EPA, 1999b).

a) Cálculo do Kd

No ano de 2016, os valores calculados de Kd para o Pb-210 estiveram entre duas e cinco vezes superiores aos valores médios esperados para o Kd nessa faixa de pH ($2,1 \cdot 10^4 - 5,9 \cdot 10^4$ mL/g; Tabela 17). Entretanto, os sedimentos analisados no estudo que definiu esses valores apresentaram quantidades menores de Pb-210 de maneira geral, com características distintas ao PPC e fora do contexto de geração de DAM (SHEPPARD *et al.*, 1989; *apud* U.S. EPA, 1999b). A nível de comparação, o Kd do Pb-210 em águas subterrâneas apresenta valores similares ao máximo calculado para 2018 (RHOADS *et al.*, 1992; *apud* U.S. EPA, 1999b).

Os anos de 2017 e 2018 apresentaram Kds menores que 2016, porém ainda bastante altos. Estudos prévios já haviam descrito que o Pb-210, em particular, costuma apresentar valores altos de Kd, sendo retido em solos com muita facilidade. Também foi verificado que os valores de Kd para o chumbo parecem ter correlação inversa à concentração em solução, com maiores valores de Kd conforme a sua concentração diminui no meio (SHEPPARD *et al.*, 1989; *apud* U.S. EPA, 1999b).

Isso faz sentido, uma vez que, em concentrações maiores, promovendo formação de complexos, a maior adsorção ao sedimento leva à redução do Pb-210 na solução. Esse pode ser o caso dos efluentes analisados, dado que, embora advindos de água ácida gerada da dissolução de rochas uraníferas, apresentam quantidades relativamente pequenas de Pb-210 na coluna d'água e Kds muito altos.

Tabela 17: Valores de Kds (mL/g) do Pb-210 monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

	Kds (mL/g)	
	Variação observada	Média anual
2016	$1,11.10^5 - 1,42.10^5$	$1,27.10^5$
2017	$1,99.10^4 - 1,03.10^5$	$6,16.10^4$
2018	$6,30.10^4 - 7,88.10^4$	$7,09.10^4$

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

b) Fração particulada

O Pb-210, similar ao U-nat, apresentou quase (2016) ou todos (2017 e 2018) os valores abaixo do LD (Tabela 18). Todos os anos apresentaram variância pequena ou moderada, e coeficientes de variação entre 15% e 35%. Assim como no U-nat, os valores do LD de 2018 são menores do que nos demais. Apesar disso, acreditamos que é possível verificar a influência da precipitação no Pb-210, o que será comentado na análise da série histórica.

Tabela 18: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Pb-210 (Bq/L), fração particulada, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
CA (Bq/L)	Tamanho amostral	52	51	51
	Média ± desvio padrão	$0,030 \pm 0,0045$	$0,032 \pm 0,0085$	$0,0209 \pm 0,0074$
	Mediana	0,029	0,032	0,017
	Coeficiente de variação	15,03%	26,07%	35,62%
	Variância	$2,07.10^{-5}$	$7,18.10^{-5}$	$5,54.10^{-5}$
	Amplitude	0,020	0,048	0,038
	%N < LD	98,08%	100%	100%

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

A diferença entre os períodos de chuva e estiagem não foi considerada estatisticamente significativa em nenhum dos anos ($p = 0,55$, $0,70$ e $0,10$; Figura 31a). Apesar disso, 2018 apresentou maior amplitude de valores entre o primeiro e o terceiro quartil no período de chuvas, com valores superiores à estiagem. O ano de 2018 também foi considerado como sendo estatisticamente diferente dos demais tanto no período de chuvas ($p = 3,1.10^{-4}$ quando comparado a 2016 e $p = 1,5.10^{-4}$ quando comparado a 2017) quanto no período de estiagem ($p = 9,3.10^{-9}$ e $1,1.10^{-8}$ para os mesmos anos; Figura 31b).

Os anos de 2016 e 2017 não diferiram entre si em nenhum dos períodos analisados ($p = 0,21$ para o período de chuvas e $p = 0,46$ para o período de estiagem). Apesar disso, e

provavelmente devido aos valores de 2018, os grupos de anos dentro dos períodos de chuvas e estiagem foram considerados variados como um todo ($p = 5,2 \cdot 10^{-5}$ para o período de chuvas e $p = 3,9 \cdot 10^{-10}$ para a estiagem).

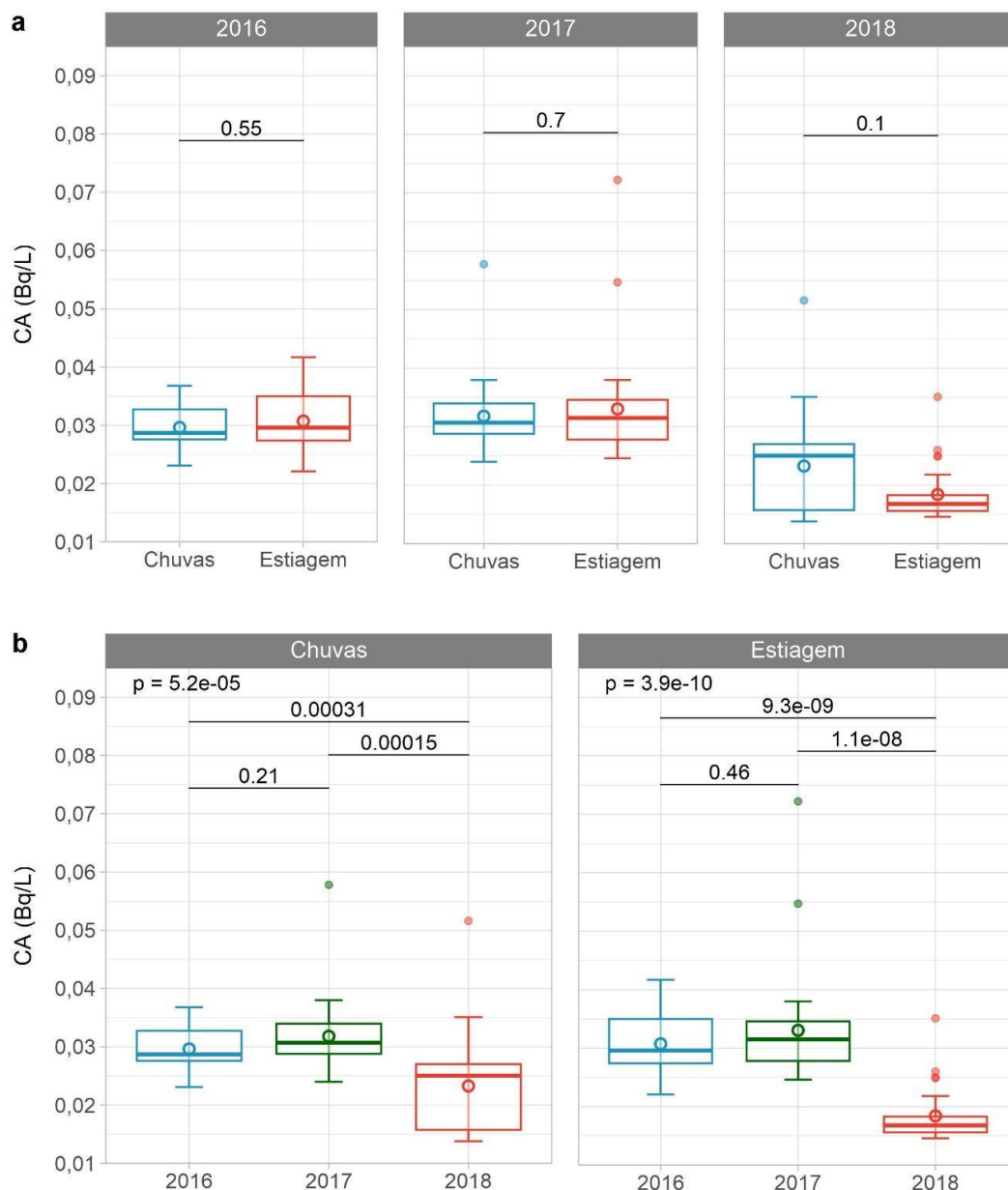


Figura 31: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Pb-210 (Bq/L) na fração particulada estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Os LDs do Pb-210 no período analisado variam como em padrões similares à de concentrações, parecendo responder à precipitação. Portanto, serão entendidos, para todos os propósitos, como sendo relativos às concentrações reais do Pb-210 para a análise. A variação

do Pb-210 parece ocorrer em ondas cíclicas, não necessariamente relacionadas à precipitação, mas frequentemente limitadas por ela (Figura 32).

A precipitação regular parece limitar a concentração do Pb-210; entretanto, chuvas intensas e espontâneas, como é o caso de janeiro/2016, dezembro/2017 e janeiro/2018, parecem aumentar sua concentração no particulado. Isso pode estar relacionado à forte adsorção do Pb-210 ao sedimento. A ocorrência das chuvas intensas, causando a ressurgência de sedimentos de fundo, leva aos picos de concentração. Quando a precipitação perdura, ou em períodos sem precipitação, é provável que o Pb-210 adsorva ao substrato, tendo sua concentração regulada nesse período pela liberação cíclica de efluentes na bacia de captação e pelas concentrações dos demais íons em solução.

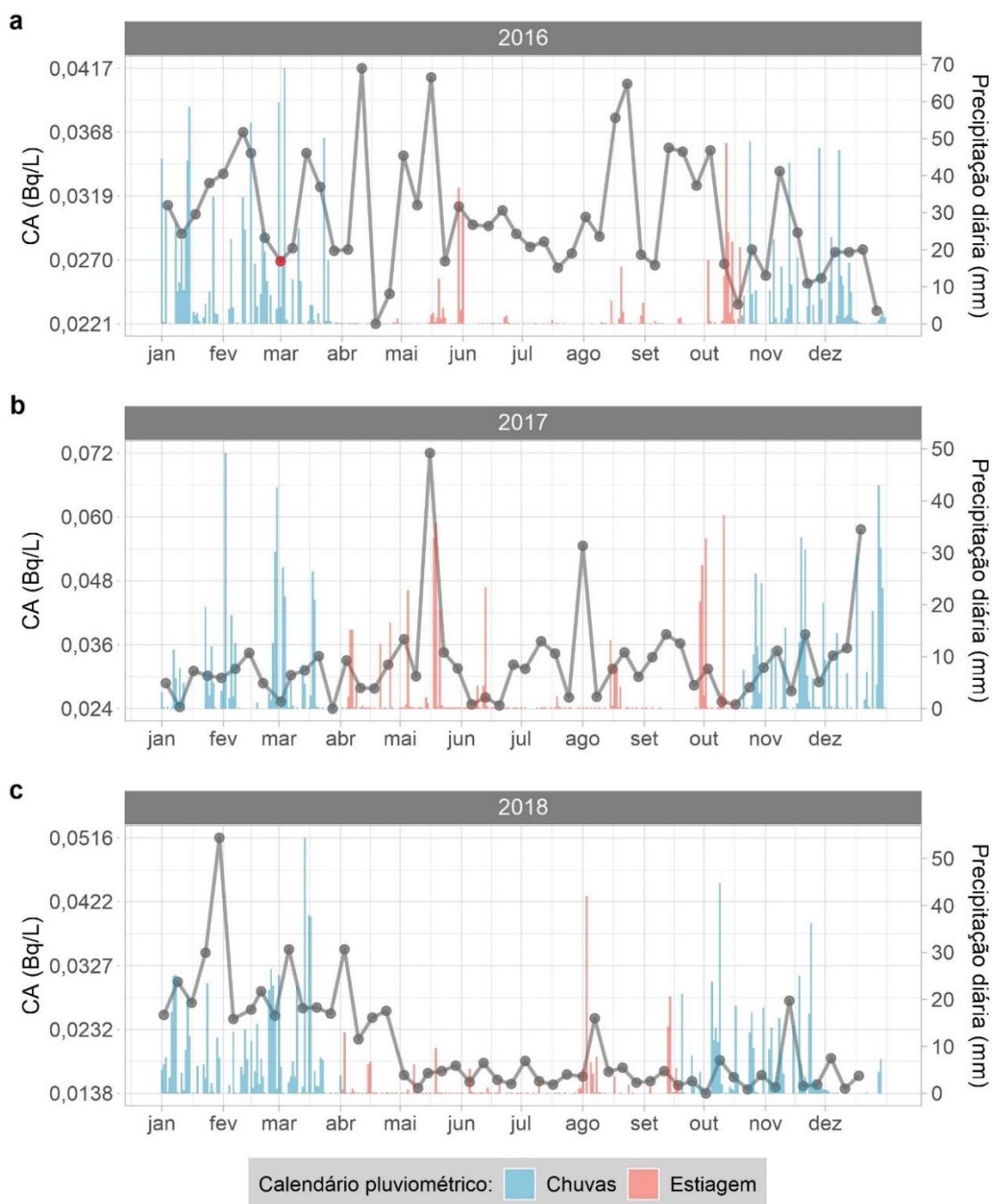


Figura 32: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Pb-210 (Bq/L) na fração particulada no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

c) Fração solúvel

Os valores de Pb-210 também se mantiveram abaixo do LD durante o período avaliado (Tabela 19). Assim como na fração particulada, o ano de 2017 apresentou valores maiores, embora 2018 tenha apresentado um *outlier* que foi equivalente ao dobro do maior valor registrado em 2017.

Tabela 19: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Pb-210 (Bq/L), fração solúvel, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
CA (Bq/L)	Tamanho amostral	52	51	50
	Média ± desvio padrão	0,034 ± 0,0060	0,068 ± 0,020	0,053 ± 0,031
	Mediana	0,034	0,073	0,044
	Coefficiente de variação	17,59%	28,94%	58,07%
	Variação	$3,62 \cdot 10^{-5}$	$3,88 \cdot 10^{-4}$	$9,39 \cdot 10^{-4}$
	Amplitude	0,031	0,10	0,21
	%N < LD	100,00%	96,08%	98%

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

No caso Pb-210 na fração solúvel, os anos 2016 e 2017 apresentaram diferenças significativas entre seus períodos de chuvas e estiagem ($p = 3,6 \cdot 10^{-3}$ e $9,0 \cdot 10^{-4}$), mas não 2018 ($p = 0,062$), apesar do *outlier* comentado (Figura 33a). Ao contrário dos demais elementos, as concentrações parecem subir no período de estiagem, exceto em 2018, que apresenta valores ligeiramente inferiores, embora por pouco.

No caso do período de chuvas, 2016 foi considerado diferente estatisticamente de 2017 ($p = 5,6 \cdot 10^{-5}$) e 2018 ($p = 4,0 \cdot 10^{-7}$), mas 2017 e 2018 foram considerados similares ($p = 0,48$; Figura 33b). O grupo, entretanto, foi considerado diverso estatisticamente ($p = 7,7 \cdot 10^{-7}$). O ano de 2017 apresentou valores de concentração mais altos que 2018, que possui um único *outlier*. Porém, quando avaliada a série histórica, a variação dos dois anos em função da precipitação parece bastante similar.

No caso do período de estiagem, todos os anos foram considerados diferentes entre si ($p = 8,0 \cdot 10^{-11}$, $1,1 \cdot 10^{-7}$ e $4,6 \cdot 10^{-3}$) e no grupo ($p = 3,3 \cdot 10^{-12}$; Figura 33b). Similarmente ao período de chuvas, embora 2018 tenha apresentado *outliers*, 2017 teve valores de concentração superiores.

Em relação à série histórica, a fração solúvel aparentou apresentar uma variação mais marcada em função da precipitação, com ondas após períodos de chuva seguidos de quedas (Figura 34.) Esse padrão se repete ao longo do triênio, com aumentos bruscos na concentração quando há chuvas mais intensas; entretanto, mesmo o menor registro de chuva parece ser suficiente para alterar a concentração do Pb-210 na fração solúvel.

Também foi comum a ocorrência de um pico no final do período de chuvas e início do período de estiagem – embora, em 2018, esse pico seja mais similar a uma onda prolongada. É preciso se atentar, entretanto, às escalas utilizadas: as concentrações de 2016 foram até 6 vezes menores do que as concentrações de 2017, e até 10 vezes menores do que as de 2018.

Nesse sentido, nos parece que a concentração do Pb-210 na fração solúvel que, embora, num primeiro momento, pareça aumentar em função das chuvas pontualmente, é favorecida pela redução de chuvas a longo prazo.

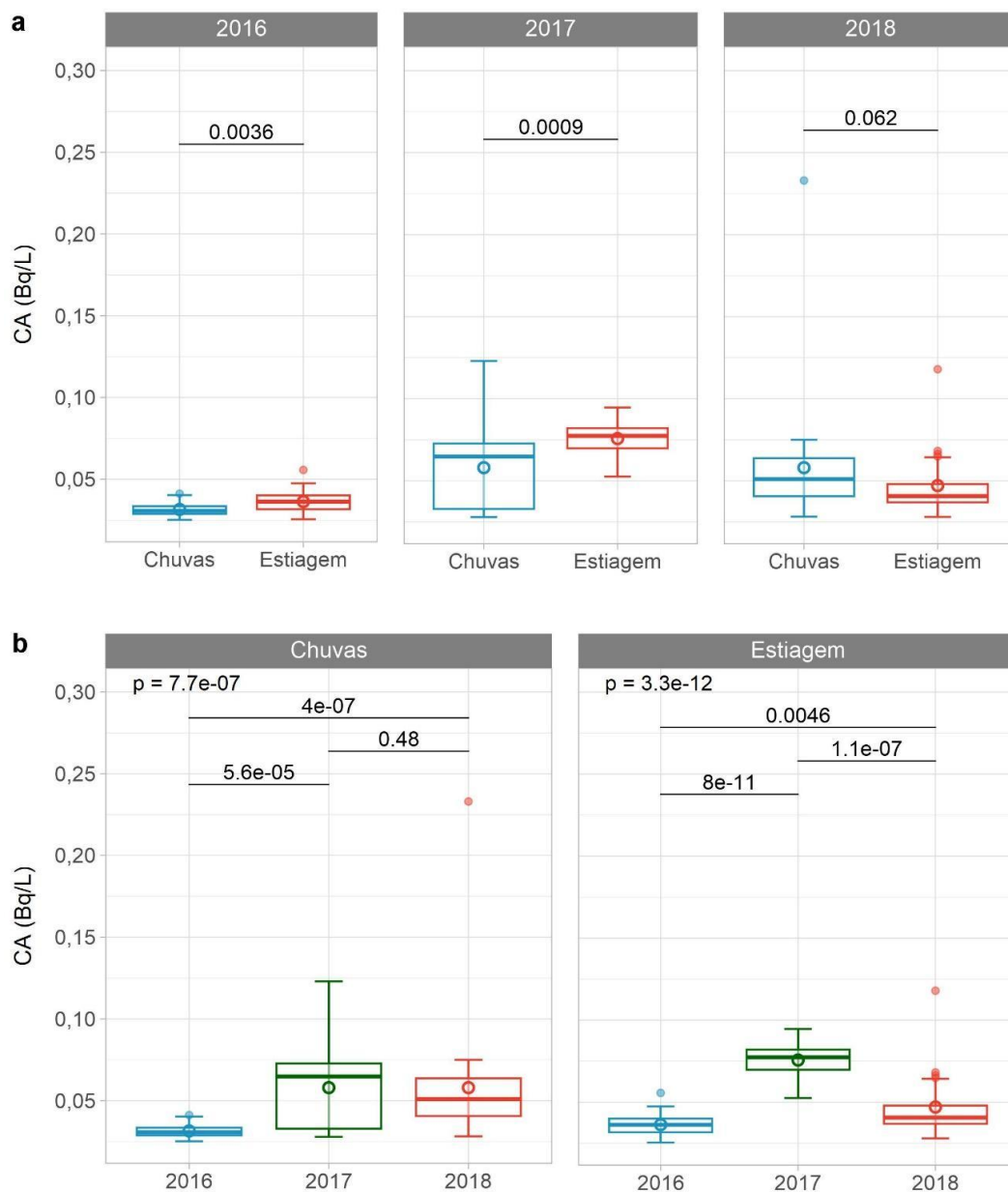


Figura 33: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Pb-210 (Bq/L) na fração solúvel estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

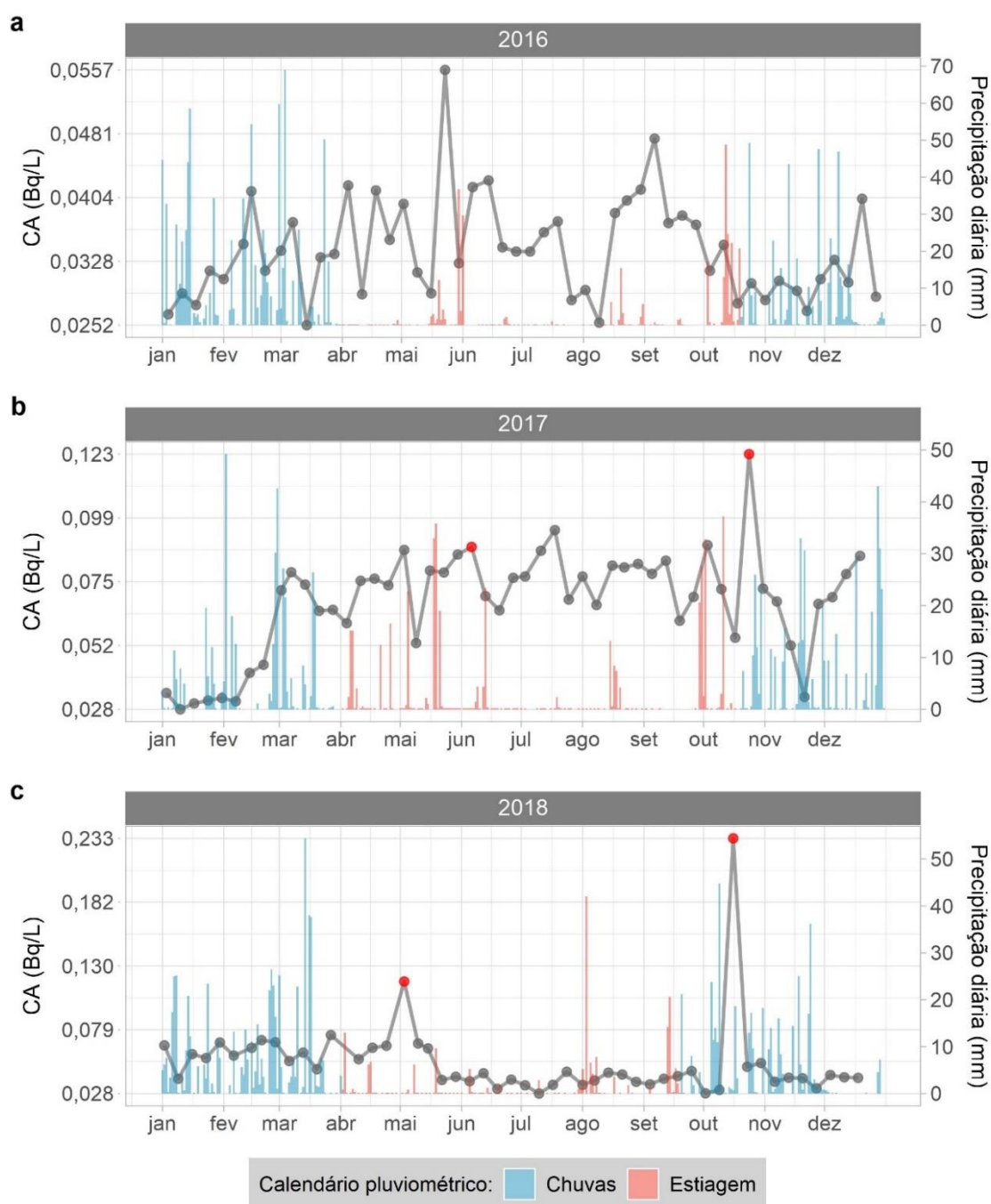


Figura 34: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Pb-210 (Bq/L) na fração solúvel estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

5.1.4.3 Th-232

O tório é um actínídeo raro e eletropositivo, cuja fonte principal é a areia monazítica, na qual encontra-se associado a um fosfato junto a outros metais de terras raras. O óxido de tório (ThO_2) pode ser utilizado como catalisador na produção de ácido sulfúrico. Todos os isótopos de

tório são radioativos; esse elemento ocorre na natureza na forma de Th-232, um alfa emissor com meia vida de $1,4 \cdot 10^{10}$ anos. O Th-232 decai por seis emissões alfa e quatro emissões beta até atingir a estabilidade no isótopo Pb-208 (Figura 35; TAHUATA *et al.*, 2013; HAYNES, LIDE e BRUNO, 2014).

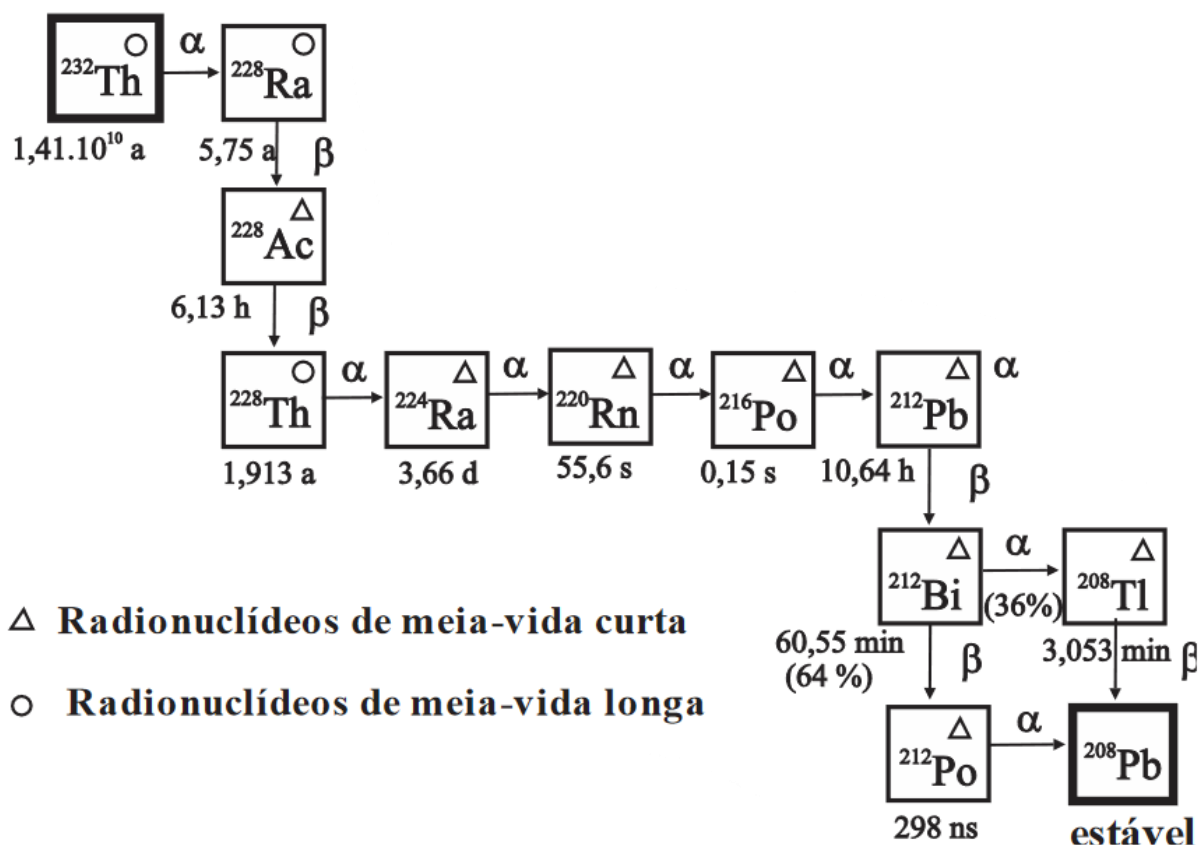


Figura 35: Série radioativa do Th-232. Fonte: TAHUATA *et al.*, 2013.

Minerais contendo tório não dissolvem tão facilmente em meio aquoso, apresentando cinética química particularmente lenta (HAYNES, LIDE e BRUNO, 2014). Uma vez dissolvido, entretanto, o tório, com estado de oxidação +4, é capaz de formar uma grande variedade de espécies com hidroxila e complexos aquosos com ânions inorgânicos, como sulfatos, fluoretos e cloretos. Esses complexos contribuem para o aumento das concentrações do tório total no solo e em bacias hidrográficas (U.S. EPA, 1999b).

Os valores de tório avaliados nos efluentes ácidos de DAM gerados na INB Caldas ficaram em torno de 0,8 mg/L a pH 2,7 (LADEIRA e GONÇALVES, 2008). Em meio aquoso muito ácido, com pH menor do que 3,5, o Th^{4+} como íon livre é dominante em relação às demais espécies; entretanto, em pH maior do que 3,5, as combinações de $\text{Th}_n(\text{OH})_m\text{P}^+$ se tornam as mais abundantes. A grande carga efetiva do íon Th^{4+} pode induzir a hidrólise no meio, o levando a

formar compostos polinucleares de espécies hidrolisadas, como o $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$ (U.S. EPA, 1999b).

Em águas ou solo contendo maiores concentrações de material orgânico, o tório prefere formar organocomplexos a complexos inorgânicos, o que impacta a solubilidade e adsorção do tório nesses locais, aumentando seu K_d e deposição no sedimento. A concentração do tório dissolvido em meio aquoso parece ser controlada pela sua grande adsorção a sedimentos e argilas. O tório apresenta valores altos de K_d , indicando grande retenção desse elemento no solo e particulado (*ibid.*).

a) Cálculo do K_d

O K_d calculado para os sedimentos da INB Caldas está dentro de valores descritos na literatura para a faixa de pH entre 5 e 8 ($1,7 \cdot 10^3 - 1,7 \cdot 10^5 \text{ mL/g}$; Tabela 20). Embora essa pareça ser uma amplitude relativamente grande de K_d , os processos de adsorção do tório ao sedimento são influenciados não só pelo pH, mas também pela sua concentração no meio (U.S. EPA, 1999b).

Tabela 20: Valores de K_d s (mL/g) do Th-232 monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

	K_ds (mL/g)	
	Variação observada	Média anual
2016	$5,38 \cdot 10^3 - 7,35 \cdot 10^3$	$6,37 \cdot 10^3$
2017	$3,87 \cdot 10^3 - 6,20 \cdot 10^3$	$5,03 \cdot 10^3$
2018	$5,32 \cdot 10^3 - 1,23 \cdot 10^4$	$8,83 \cdot 10^3$

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Quando em concentrações muito baixas, o K_d do tório pode ser estimado diretamente pelo pH do solo. Entretanto, em meios muito concentrados, e particularmente em pHs entre 3 e 5, a adsorção pode ser potencializada pela sua especiação química e tendência à formação de complexos. Nessa faixa de pH, a baixa solubilidade do hidróxido de tório ($\text{Th}(\text{OH})_4$) passa a ser o maior fator à adsorção e, conseqüentemente, ao valor do K_d (*ibid.*).

b) Fração particulada

Similar ao U-nat, o Th-232 apresenta a maioria dos valores abaixo do LD, apresentando pouca ou nenhuma variação ao longo do tempo ou em função de precipitação (Tabela 21). Os valores de LD variaram minimamente entre os anos, com um padrão mais errático em 2017, e mantiveram-se bastante baixos durante todo o período, mesmo os que estiveram acima do LD.

Tabela 21: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Th-232 (Bq/L), fração particulada, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

CA (Bq/L)	Medidas descritivas	2016	2017	2018
	Tamanho amostral	52	51	51
	Média ± desvio padrão	0,0069 ± 0,00074	0,0074 ± 0,000020	0,0077 ± 0,0015
	Mediana	0,0072	0,0074	0,0075
	Coeficiente de variação	10,79%	0,27%	18,85%
	Variância	5,49.10 ⁻⁷	3,92.10 ⁻¹⁰	2,14.10 ⁻⁶
	Amplitude	0,0033	8,00E-05	0,012
	%N < LD	88,46%	100%	92,16%

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Em decorrência disso, não foi observada variação significativa entre as distribuições dos períodos chuvoso e de estiagem para todos os três anos ($p = 0,50$, $0,41$ e $0,22$; Figura 36a). Quando comparados os períodos de chuva, o ano de 2016 foi considerado significativamente diferente de 2017 ($p = 1,7.10^{-3}$) e 2018 ($p = 2,4.10^{-4}$), mas 2017 foi considerado similar a 2018 ($p = 0,18$; Figura 36b). O grupo, entretanto, divergiu como um todo ($p = 2,3.10^{-4}$).

Apesar de parecerem similares, as distribuições dos três anos no período de estiagem foram consideradas como sendo estatisticamente diferentes para todos os pares analisados ($p = 6,6.10^{-10}$, $2,3.10^{-10}$ e $2,9.10^{-10}$) e para o grupo ($p = 4,3.10^{-16}$; Figura 36b). Isso provavelmente ocorreu porque, uma vez que os valores se mantêm no LD, qualquer variação mínima impacta excessivamente na distribuição total dos dados.

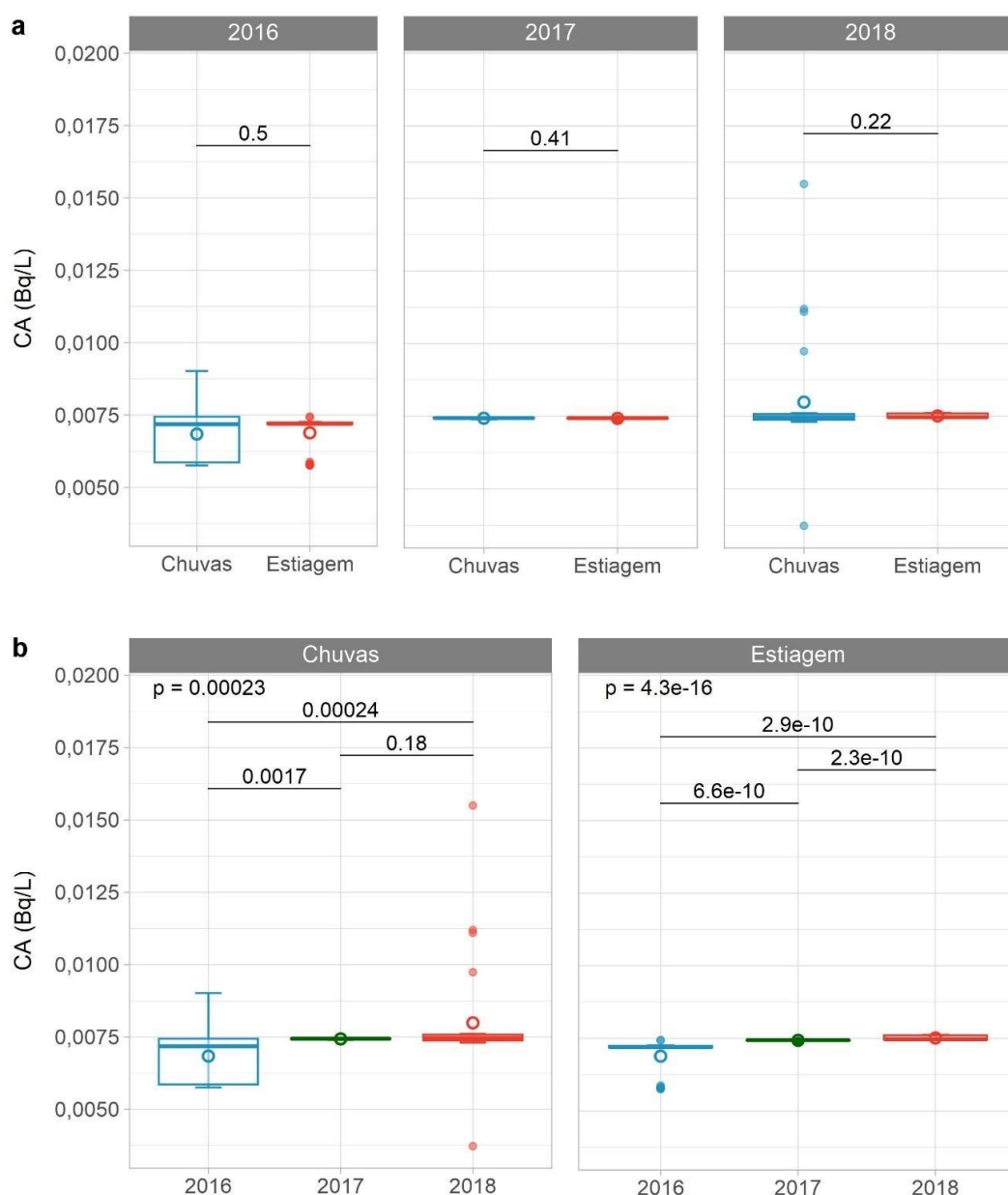


Figura 36: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Th-232 (Bq/L) na fração particulada estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Como esperado, a variação dentro dos anos foi praticamente constante (Figura 37). Os valores que ficaram acima do LD entre janeiro e março e em abril/2016 parecem variar em função da precipitação, aumentando com o registro de chuvas, mas de maneira inconsistente. Há um aumento discreto em março/2018 que parece ocorrer devido às chuvas intensas nessa época, bem como o pico em outubro/2018.

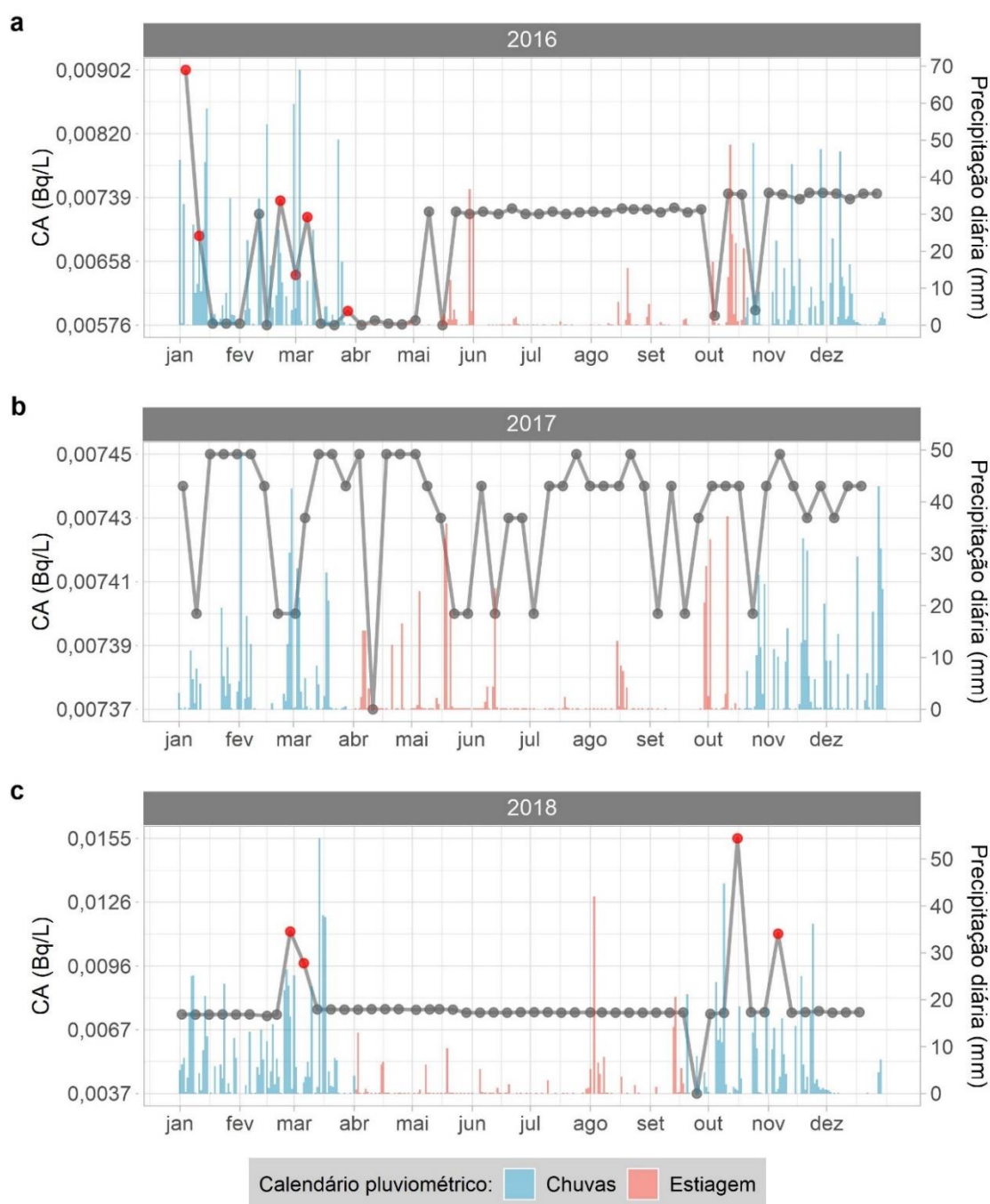


Figura 37: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Th-tot (Bq/L) na fração particulada no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

a) Fração solúvel

O comportamento do Th-232 na fração solúvel é extremamente similar ao da fração particulada. Os três anos tiveram valores, em sua maioria, abaixo do LD, com pouca variação dos limites (Tabela 22). O ano de 2018, que foi o que teve mais valores acima do LD, foi também o que apresentou mais *outliers*.

Tabela 22: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Th-232 (Bq/L), fração solúvel, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
CA (Bq/L)	Tamanho amostral	52	51	51
	Média ± desvio padrão	0,0057 ± 0,00016	0,0059 ± 0,000048	0,0067 ± 0,0018
	Mediana	0,00569	0,00587	0,00596
	Coefficiente de variação	2,74%	0,82%	27,32%
	Variância	2,46.10 ⁻⁸	2,30.10 ⁻⁹	3,36.10 ⁻⁶
	Amplitude	0,0013	0,00037	0,0070
	%N < LD	96,15%	98,04%	78,43%

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Os três anos apresentaram períodos de chuva e estiagem estatisticamente similares entre si ($p = 0,4$, $0,24$ e $0,41$; Figura 38a). Entretanto, na comparação interanual tanto dos períodos de chuva e estiagem, todos os pares e grupos foram considerados significativamente diversos (para o período de chuvas, $p = 1,4.10^{-4}$, $5,6.10^{-6}$ e $1,1.10^{-7}$ entre os pares e $p = 1,4.10^{-9}$ para o grupo; e para o período de estiagem, $p = 8,4.10^{-10}$, $2,2.10^{-10}$ e $1,7.10^{-9}$ entre os pares e $2,3.10^{-15}$ para o grupo; Figura 38b).

A variação das concentrações em função da precipitação, quando o valor excede o LD, parece ser positiva, com aumentos durante ou imediatamente após o registro de chuvas (Figura 39). O único ponto no qual isso não ocorre foi em agosto/2016, que parece ser um aumento isolado. É incerto se o pico em janeiro/2017 ocorre em decorrência da precipitação, mas é uma possibilidade. Os picos em março e setembro/outubro/2018 são semelhantes ao comportamento na fração particulada, indicando que algo levou ao excesso de Pb-210 nesses períodos, mas a precipitação parece ter alguma influência nesse aumento.

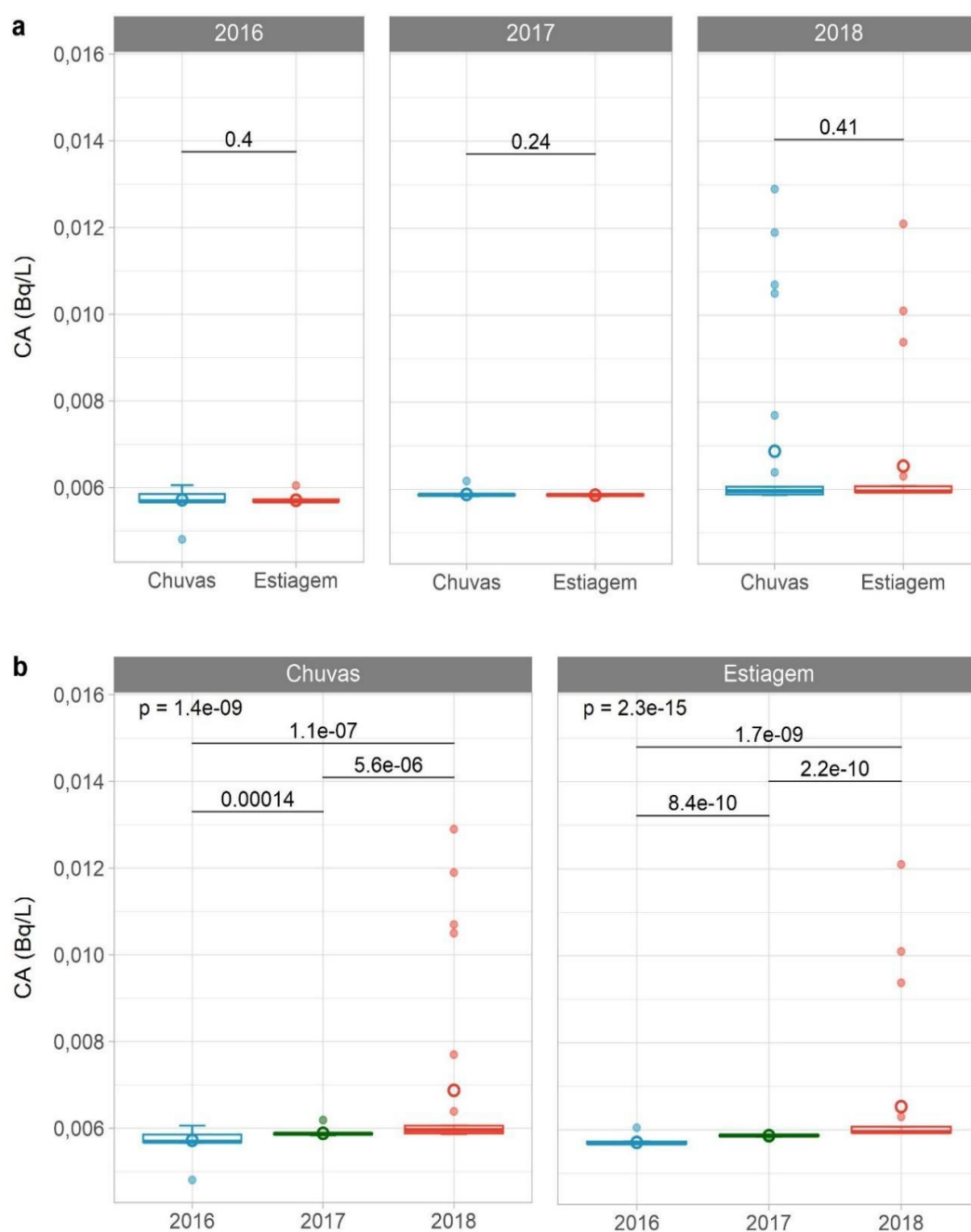


Figura 38: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Th-232 (Bq/L) na fração solúvel estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

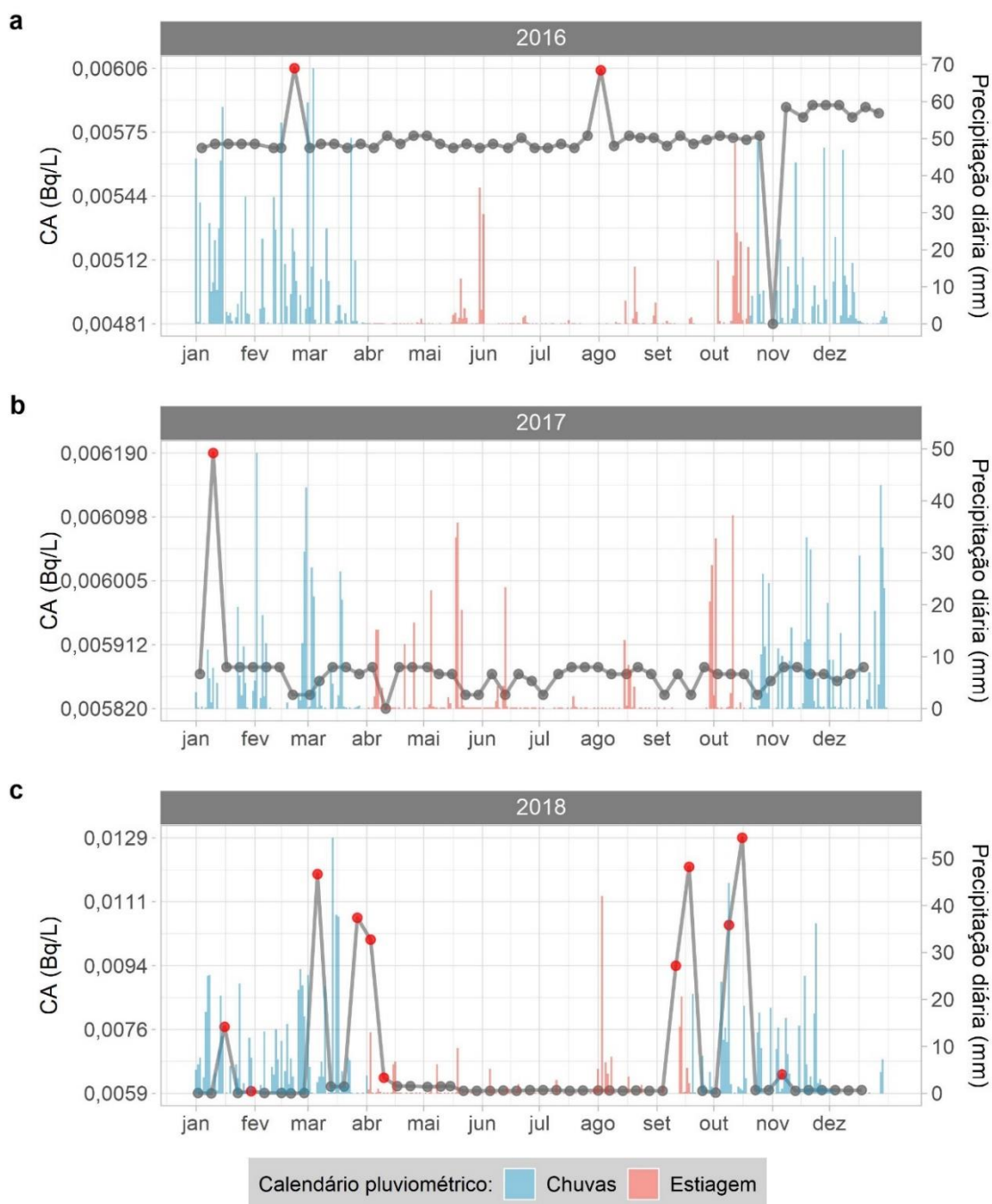


Figura 39: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Th-tot (Bq/L) na fração solúvel no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

5.1.4.4 Ra-226

O rádio é um metal alcalino-terroso altamente reativo, embora menos reativo que os demais elementos de seu grupo. É divalente, formando compostos iônicos, e possui apenas um estado de oxidação (+2). Por ser um produto de decaimento das séries do urânio e tório, e devido à sua meia vida relativamente curta e intensa radioatividade, o rádio praticamente não é

encontrado na natureza a não ser associado a minerais que contenham esses radionuclídeos, como a uraninita e as areias monazíticas (HAYNES, LIDE e BRUNO, 2014).

O isótopo mais estável do rádio, o Ra-226 (com meia vida de 1600 anos), é um produto do decaimento do U-238, com o qual é encontrado em uma razão de 0,04–0,38 em rios, embora esses valores possam ser até 5500 vezes maiores em áreas de fontes hidrotermais, como no PPC (HAKAM *et al.*, 2001). Na faixa de pH entre 3 e 10, a espécie dominante no meio é o íon Ra^{2+} (U.S. EPA, 2004).

O rádio apresenta comportamento químico semelhante ao bário, com o qual forma soluções sólidas, particularmente em meio com abundância de sulfatos, num processo de co-precipitação que é extremamente eficiente. O cloreto pode ser adicionado à solução para separar o rádio do bário após a formação do precipitado; o cloreto de rádio (RaCl_2), menos solúvel do que o cloreto de bário, pode ser então removido (NAS, 1964). O rádio também pode interagir de maneira competitiva aos íons Mg^{2+} , Ca^{2+} e Sr^{2+} ; apesar disso, não costuma formar complexos em água em sua forma dissolvida (U.S. EPA, 2004).

Em águas contendo sulfatos, os mecanismos de controle das concentrações do rádio parecem ser o ciclo de co-precipitação e dissolução dos sulfatos de cálcio e bário, e não a adsorção do rádio ao sedimento ou particulado. Para o Ra-226 em particular, sulfatos associados a metais alcalino-terrosos (Ca^{2+} e Ba^{2+} , por exemplo) e particulado contendo óxido férrico atuam como potenciais fases de sorção para o rádio, em processos de troca iônica (U.S. EPA, 2004).

O rádio parece adsorver ao sedimento com facilidade, embora esse mecanismo seja dependente da força iônica e concentração de outros íons competitivos em água, e menos em relação ao pH ou à concentração do rádio em si (U.S. EPA, 2004). Entretanto, uma vez que o pH atua na concentração dos íons antagônicos ao rádio, aumentando ou diminuindo sua solubilidade, pode ser esperado que o pH atue indiretamente sobre as concentrações do rádio no meio. Valores de concentração de atividade de rádio de 3,5 Bq/L foram registrados nas águas ácidas de DAM na INB Caldas (LADEIRA e GONÇALVES, 2008).

a) Cálculo do Kd

Os valores de Kd calculados para o Ra-226 na Bacia de Águas Claras está dentro da faixa descrita na literatura em diversos materiais ($696 - 5,6 \cdot 10^4$ mL/g na argila, e $1,3 \cdot 10^3 - 5,3 \cdot 10^5$ mg/L para o limo, por exemplo; Tabela 23). O rádio é adsorvido a óxidos minerais que estejam presentes em sedimentos, particularmente em pH neutro. Embora não se saiba exatamente por qual mecanismo isso ocorre, é sugerido que o rádio também seja adsorvido a matéria orgânica com facilidade (U.S. EPA, 2004).

Tabela 23: Valores de Kds (mL/g) do Ra-226 monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

	Kds (mL/g)	
	Varição observada	Média anual
2016	$2,44.10^4 - 7,80.10^4$	$5,12.10^4$
2017	$3,33.10^3 - 2,63.10^4$	$1,48.10^4$
2018	$1,06.10^4 - 1,19.10^4$	$1,13.10^4$

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Devido aos poucos estudos e dados envolvendo o Kd do rádio, os valores de Kd – aqui calculados e em outros estudos – podem estar relacionados não à adsorção do rádio em si, mas à sedimentação de co-precipitados (metal, Ra)SO₄. Nesses casos, o metal a ele associado, como o Ba²⁺, poderia contribuir para a superestimativa do valor encontrado. Apesar disso, a grande afinidade do rádio à troca iônica, principalmente com argilas, pode levar à sua adsorção devido à competição com outros cátions alcalino-terrosos por sítios de sorção no sedimento (*ibid.*).

b) Fração particulada

Similarmente ao Pb-210, embora a maior parte das concentrações do Ra-226 tenha ficado abaixo do LD, ele parece variar em função da precipitação (Tabela 24). As concentrações diminuem gradativamente entre 2016 e 2018, embora a amplitude não tenha variado.

Tabela 24: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Ra-226 (Bq/L), fração particulada, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
CA (Bq/L)	Tamanho amostral	51	51	51
	Média ± desvio padrão	$0,0067 \pm 0,0017$	$0,0066 \pm 0,0022$	$0,0046 \pm 0,0019$
	Mediana	0,0067	0,0061	0,0041
	Coefficiente de variação	24,94%	33,05%	42,24%
	Variância	$2,83.10^{-6}$	$4,72.10^{-6}$	$3,72.10^{-6}$
	Amplitude	0,010	0,011	0,010
	%N < LD	84,31%	90,20%	92,16%

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Os períodos de chuva e estiagem foram considerados estatisticamente similares para os anos de 2016 ($p = 0,21$) e 2017 ($p = 0,083$), porém diferiram entre si no ano de 2018 ($p = 2,6.10^{-3}$; Figura 40a). O período de chuvas de 2018 apresentou valores até cinco vezes superiores ao período de estiagem.

Os anos de 2016 e 2017 foram considerados similares entre si tanto para seus períodos de chuva ($p = 0,55$) quanto estiagem ($p = 0,27$), e ambos foram estatisticamente diferentes de 2018 nos dois estratos (no período de chuvas, entre 2018 e 2016, $p = 9,1 \cdot 10^{-6}$, e 2017, $p = 1,3 \cdot 10^{-3}$; no período de estiagem, entre 2018 e 2016, $p = 1,3 \cdot 10^{-7}$, e 2017, $p = 3,6 \cdot 10^{-6}$; Figura 40b). Os estratos dos períodos também foram considerados como sendo diferentes como um grupo (para o período de chuvas, $p = 5,7 \cdot 10^{-4}$; e para o período de estiagem, $p = 5,9 \cdot 10^{-8}$).

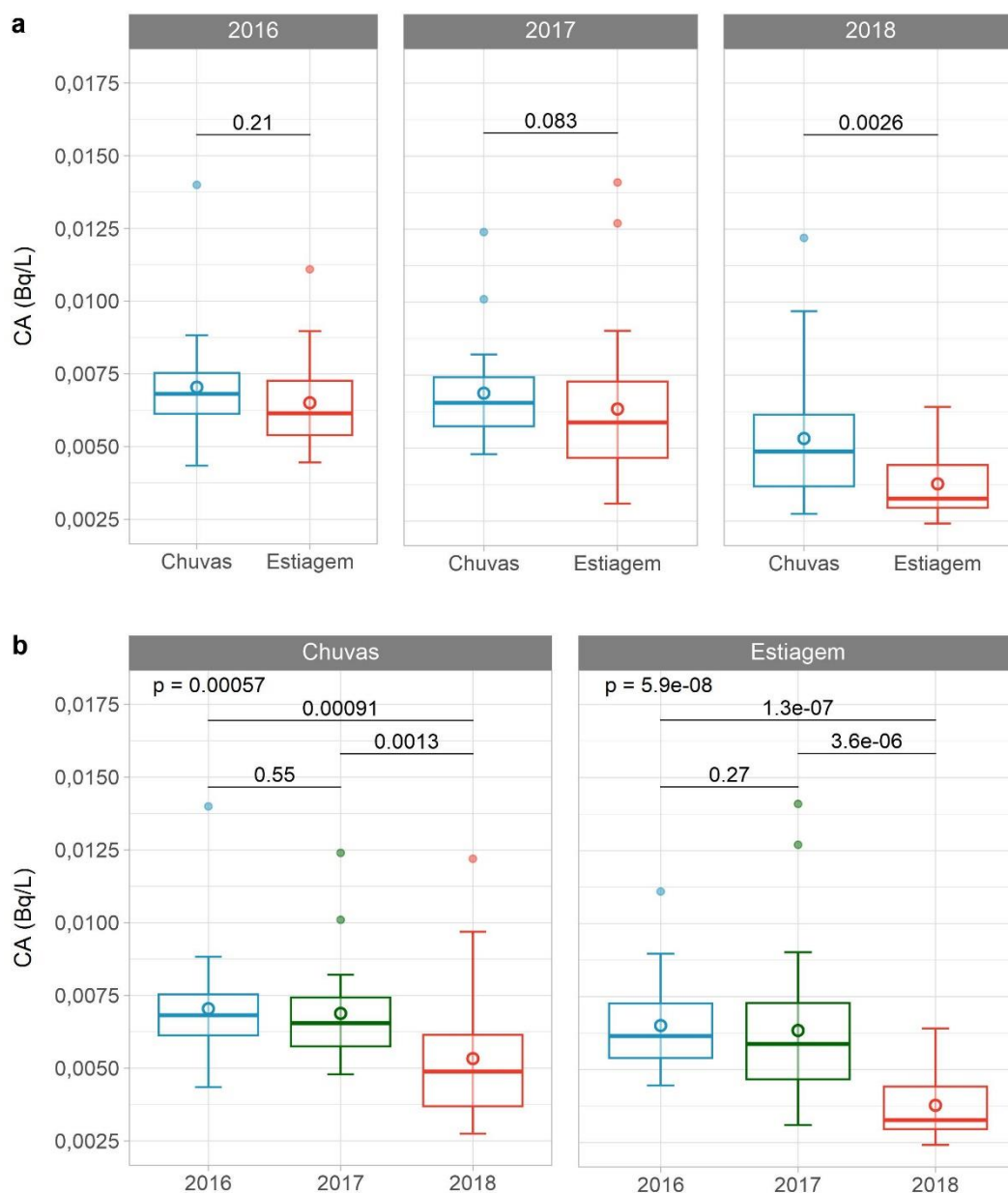


Figura 40: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Ra-226 (Bq/L) na fração particulada estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Também com similaridades ao que foi observado no Pb-210, o Ra-226 parece apresentar uma variação negativa em função da precipitação, com pequenos aumentos num primeiro momento seguido de quedas, formando ondas de picos contínuos após o registro da pluviometria (Figura 41). Ele parece aumentar no período de estiagem e, em 2018, embora tenha diminuído bastante durante o período de estiagem, esse comportamento permanece, com reduções após as chuvas de agosto, outubro e dezembro/2018.

É importante ressaltar, entretanto, que os baixos valores do período de estiagem de 2018 podem ter ocorrido devido à alta do Mn^{2+} e Ba^{2+} nesse período, que atuam como reguladores da concentração do Ra-226 no meio aquoso. Uma vez que esses íons diminuem, a partir de outubro/2018, o Ra-226 passa a apresentar concentrações maiores. Entretanto, com o aumento novamente do Mn^{2+} em dezembro/2018, o Ra-226 volta novamente a ser limitado no meio.

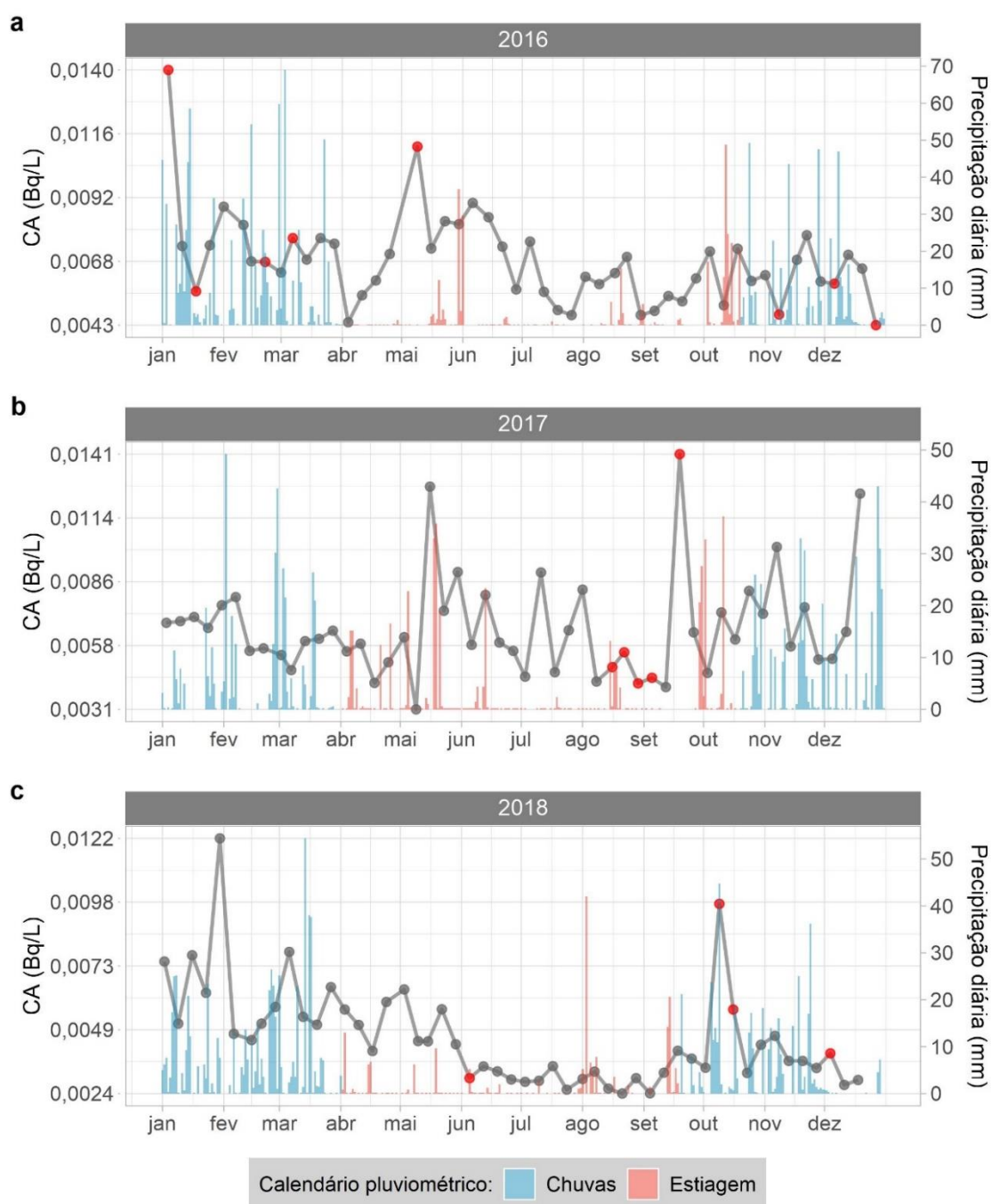


Figura 41: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Ra-226 (Bq/L) na fração particulada no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

c) Fração solúvel

O Ra-226 na fração solúvel diferiu bastante do que foi verificado na fração particulada, pelo menos em relação às medidas de tendência central e dispersão dos anos (Tabela 25). O Ra-226 apresentou valores acima do LD na maioria das coletas no triênio, e valores até quatro vezes superiores aos da fração particulada.

Tabela 25: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Ra-226 (Bq/L), fração solúvel, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
CA (Bq/L)	Tamanho amostral	52	51	51
	Média ± desvio padrão	0,011 ± 0,0044	0,016 ± 0,0066	0,013 ± 0,0050
	Mediana	0,010	0,015	0,012
	Coefficiente de variação	40,35%	42,24%	39,48%
	Variação	$1,99 \cdot 10^{-5}$	$4,40 \cdot 10^{-5}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$
	Amplitude	0,019	0,041	0,032
	%N < LD	25,00%	17,65%	43,14%

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Todos os três anos apresentaram grande dispersão, porém principalmente em torno da média. Os períodos de chuva e estiagem foram considerados diferentes entre si para os anos de 2016 ($p = 2,0 \cdot 10^{-4}$) e 2017 ($p = 1,9 \cdot 10^{-3}$), porém não em 2018 ($p = 0,76$; Figura 42a). Os períodos de estiagem de 2016 e 2017 apresentam valores superiores aos dos períodos de chuva dos respectivos anos, o que não foi verificado para 2018.

No caso das comparações interanuais dos períodos de chuva, houve um aumento gradativo nas concentrações entre 2016 e 2018, que foram considerados diferentes entre si ($p = 3,9 \cdot 10^{-4}$; Figura 42b). O ano de 2017 também foi considerado diferente de 2016 ($p = 1,5 \cdot 10^{-3}$), mas não de 2018 ($p = 0,93$). O grupo, entretanto, foi considerado heterogêneo ($p = 4,8 \cdot 10^{-4}$).

No caso do período de estiagem, o ano de 2017 apresentou valores maiores que os demais, diferindo significativamente tanto de 2016 ($p = 5,4 \cdot 10^{-4}$) quanto de 2018 ($p = 3,9 \cdot 10^{-4}$), que não foram diferentes entre si ($p = 0,61$). O grupo também foi considerado heterogêneo ($p = 2,2 \cdot 10^{-4}$).

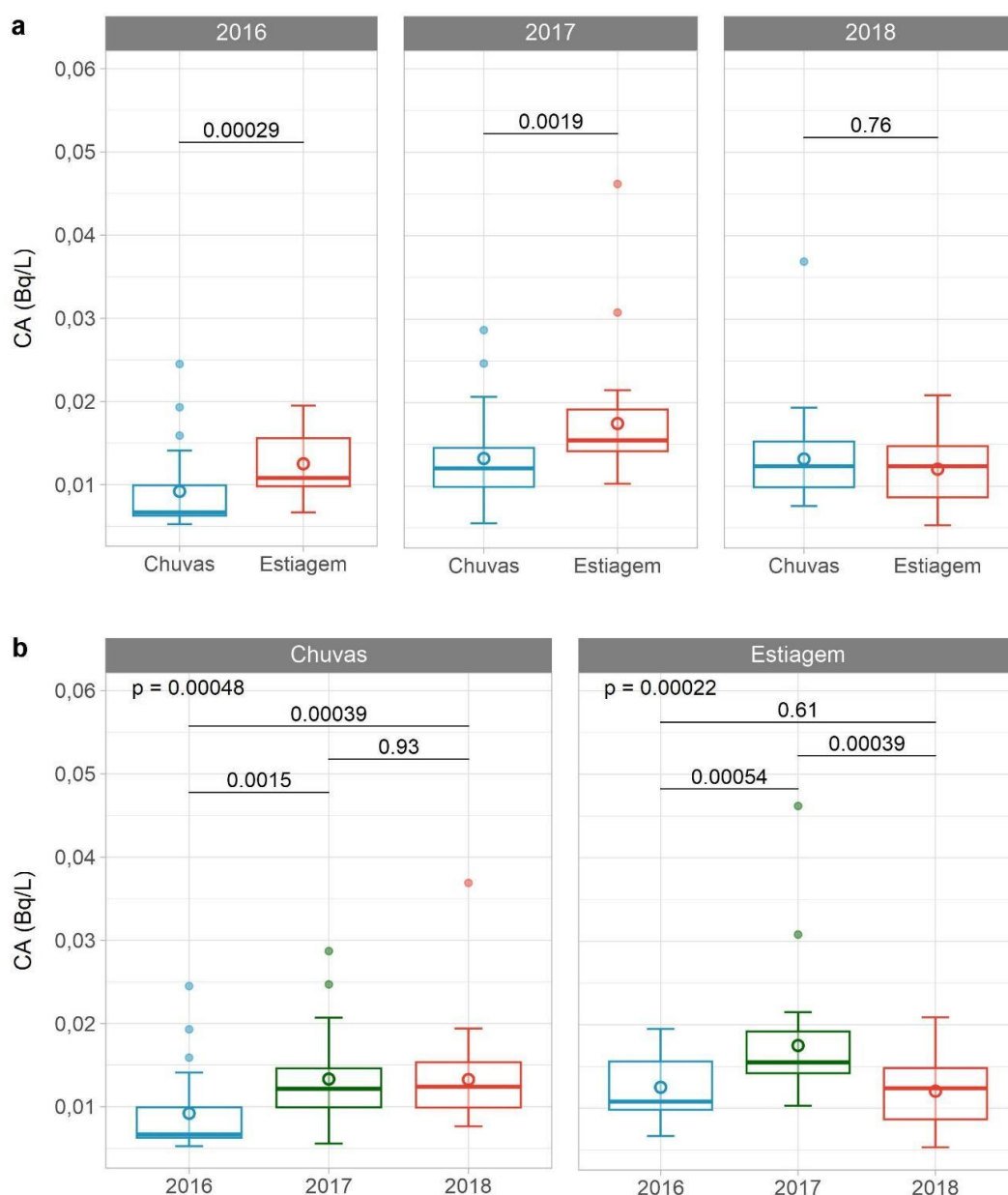


Figura 42: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Ra-226 (Bq/L) na fração solúvel estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

A variação do Ra-226 na fração solúvel segue um comportamento parecido com o na fração particulada, porém com concentrações superiores e maior erraticidade (Figura 43). A precipitação parece limitar as concentrações de Ra-226, o que fica evidente entre novembro e dezembro/2016 e 2017 e outubro/2018.

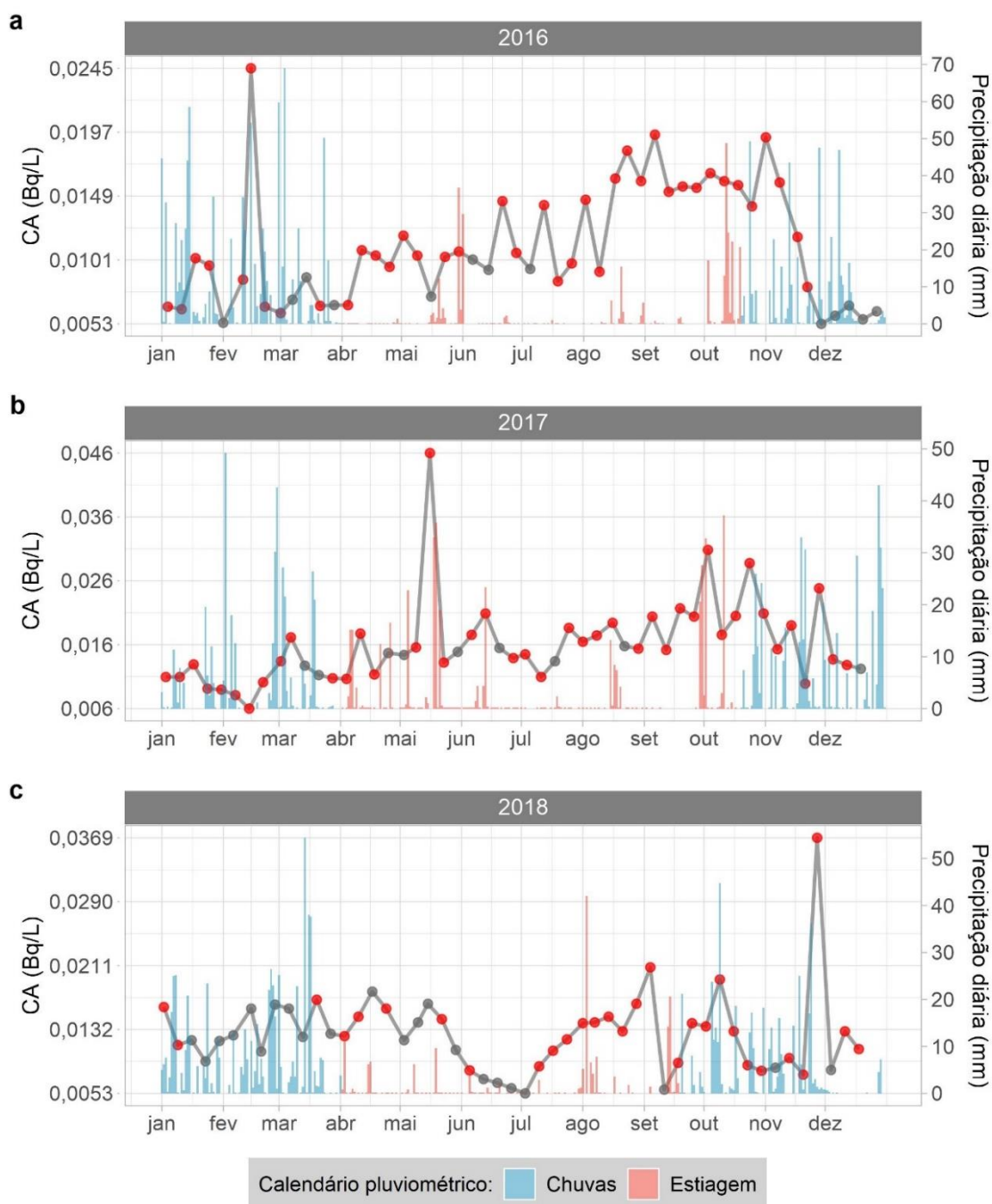


Figura 43: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Ra-226 (Bq/L) na fração solúvel no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

Ele apresenta três picos, entretanto, em fevereiro/2016, maio/2017 e dezembro/2018, que parecem fugir a esse comportamento. Porém, com exceção ao pico de 2018, os picos dos anos anteriores parecem ocorrer um pouco antes das chuvas intensas, que podem ser o que controla a concentração de volta para seus valores usuais. Entretanto, é incerto o que causou esses aumentos repentinos.

5.1.4.5 Ra-228

O Ra-228 é um radioisótopo do rádio com meia vida de 5,75 anos, produto intermediário da série de decaimento do Th-232. Embora o Ra-226 seja considerado o isótopo mais importante do rádio, estudos em águas subterrâneas na Carolina do Sul encontraram proporções maiores do Ra-228 nesse meio em relação ao Ra-226 e Rn-222 (KING *et al.*, 1982; *apud* U.S. EPA, 2004).

Um estudo realizado no Sul da França concluiu que, em bacias hidrográficas associadas a fontes hidrotermais nas quais haja abastecimento por infiltração, uma razão Ra-228/Ra-226 inferior pode ser esperada em decorrência da introdução de carbonatos e outros elementos-traço ao sistema aquífero durante o período de chuvas. Para o Ra-228 em particular, a abundância de carbonato pode atuar como fator à manutenção das concentrações do rádio em água (CONDOMINES *et al.*, 2014). Entretanto, em locais com ocorrência de areias monazíticas, devido à maior proporção Th/U, razões de até 18 são esperadas entre as CAs de Ra-228/Ra-226 em equilíbrio (LAURIA e ALMEIDA, 2004).

a) Cálculo do Kd

Os valores calculados do Kd para o Ra-228, assim como para o Ra-226, se encontram dentro dos limites encontrados na literatura, embora superiores aos do Ra-226 (Tabela 26). A concentração do Ra-228 na saída do extravasor é até 10 vezes superior à do Ra-226, tanto na fração particulada quanto na solúvel, e sua concentração no sedimento é também até 100 vezes superior.

Tabela 26: Valores de Kds (mL/g) do Ra-228 monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

	Kds (mL/g)	
	Varição observada	Média anual
2016	$2,63.10^5 - 4,29.10^5$	$3,46.10^5$
2017	$1,37.10^5 - 1,71.10^5$	$1,54.10^5$
2018	$4,57.10^4 - 8,69.10^4$	$6,13.10^4$

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Razões Ra-228/Ra-226 anormalmente altas também foram verificadas em uma bacia hidrográfica próxima a uma planta de processamento de monazita, como é o caso da INB Caldas. Entretanto, embora em um primeiro momento fosse cogitada contaminação das águas pela monazita, as altas concentrações de Ra-228 foram posteriormente atribuídas às águas subterrâneas no local (LAURIA e GODOY, 2002).

Valores elevados de razões Ra-228/Ra-226, assim como foi descrito por King e colaboradores (KING *et al.*, 1982; *apud* U.S. EPA, 2004), foram verificados também em outros locais de fontes termais. O Parque Nacional de Yellowstone, por exemplo apresenta razões Ra-228/Ra-226 naturalmente altas (STURCHIO, BOHLKE e MARKUN, 1993).

Esse pode ser o motivo, portanto, das razões encontradas tanto nas frações solúvel quanto particulada. Apesar disso, o sedimento apresenta concentrações ainda superiores; isso também pode ser explicado, uma vez que, devido à abundância tanto de sulfatos quanto Ca^{2+} , Mn^{2+} e Ferro, é possível que não ocorra necessariamente a adsorção do Ra-228 ao sedimento, mas sim a formação de co-precipitados, que tendem a sedimentar naturalmente.

É possível, também, que haja grande disponibilidade de carbonatos no meio, principalmente na Bacia de Águas Claras, devido à decomposição da matéria orgânica no local. Dada a preferência do Ra-228 à associação ao carbonato, isso também poderia explicar a alta concentração desse radionuclídeo no sedimento, em comparação ao Ra-226. Entretanto, uma vez que não é feita a análise de carbonatos pelo PMRA, essa hipótese não pode ser confirmada.

b) Fração particulada

Ao contrário do Ra-226, a grande maioria dos valores de concentração do Ra-228 ficou abaixo do LD (Tabela 27). Apesar disso, esse radioisótopo variou de maneira similar tanto ao Pb-210 quanto ao Ra-226, embora tenha aumentado ao longo do triênio, com valores em 2018 até 10 vezes superiores a 2016.

Tabela 27: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Ra-228 (Bq/L), fração particulada, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
CA (Bq/L)	Tamanho amostral	51	51	51
	Média ± desvio padrão	0,020 ± 0,0035	0,022 ± 0,0052	0,037 ± 0,013
	Mediana	0,019	0,021	0,033
	Coeficiente de variação	17,78%	23,87%	34,17%
	Variância	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$
	Amplitude	0,023	0,025	0,078
	%N < LD	100%	100%	98,04%

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Os períodos de chuva e estiagem foram estatisticamente diferentes entre si em 2016 ($p = 0,034$), mas não em 2017 ($p = 0,38$) e 2018 ($p = 0,73$; Figura 44a). Apesar disso, os valores da estiagem nos três anos foram inferiores aos do período de chuvas, particularmente em 2018.

O período de chuvas foi considerado diferente entre 2018 e 2016 ($p = 1,5 \cdot 10^{-7}$) e 2017 ($p = 5,8 \cdot 10^{-7}$), mas não entre 2016 e 2017 ($p = 0,46$), e o grupo como um todo divergindo entre si ($p = 1,2 \cdot 10^{-8}$; Figura 44b). O período de chuvas de 2018 apresentou valores muito maiores aos dos outros dois anos, mas também valores inferiores a ambos.

O período de estiagem apresentou o mesmo padrão, com 2018 sendo muito superior e estatisticamente diferente dos demais ($p = 4,1 \cdot 10^{-9}$ e $2,2 \cdot 10^{-7}$), que não foram diferentes entre si ($p = 0,031$). Esse grupo também foi considerado heterogêneo ($p = 4,0 \cdot 10^{-10}$). Nesse caso, os valores de 2018 ficaram mais concentrados entre o primeiro e terceiro quartis, com valores superiores aos demais anos, mas nenhum inferior, apresentando concentrações até três vezes maiores do que as de 2016 e 2017.

O Ra-228 também apresenta padrão similar ao Ra-226 em função da precipitação, com uma flutuação negativa aparentemente controlada pela pluviometria (Figura 45). Entretanto, esse efeito parece ser retardado no Ra-228, cujo aumento imediatamente após a precipitação parece perdurar por mais tempo antes de voltar a cair. A continuidade das chuvas também parece contribuir positivamente para a sua concentração, fazendo os valores tornarem a subir por um período prolongado, como é o caso de dezembro/2016–2017 e janeiro/2017–2018.

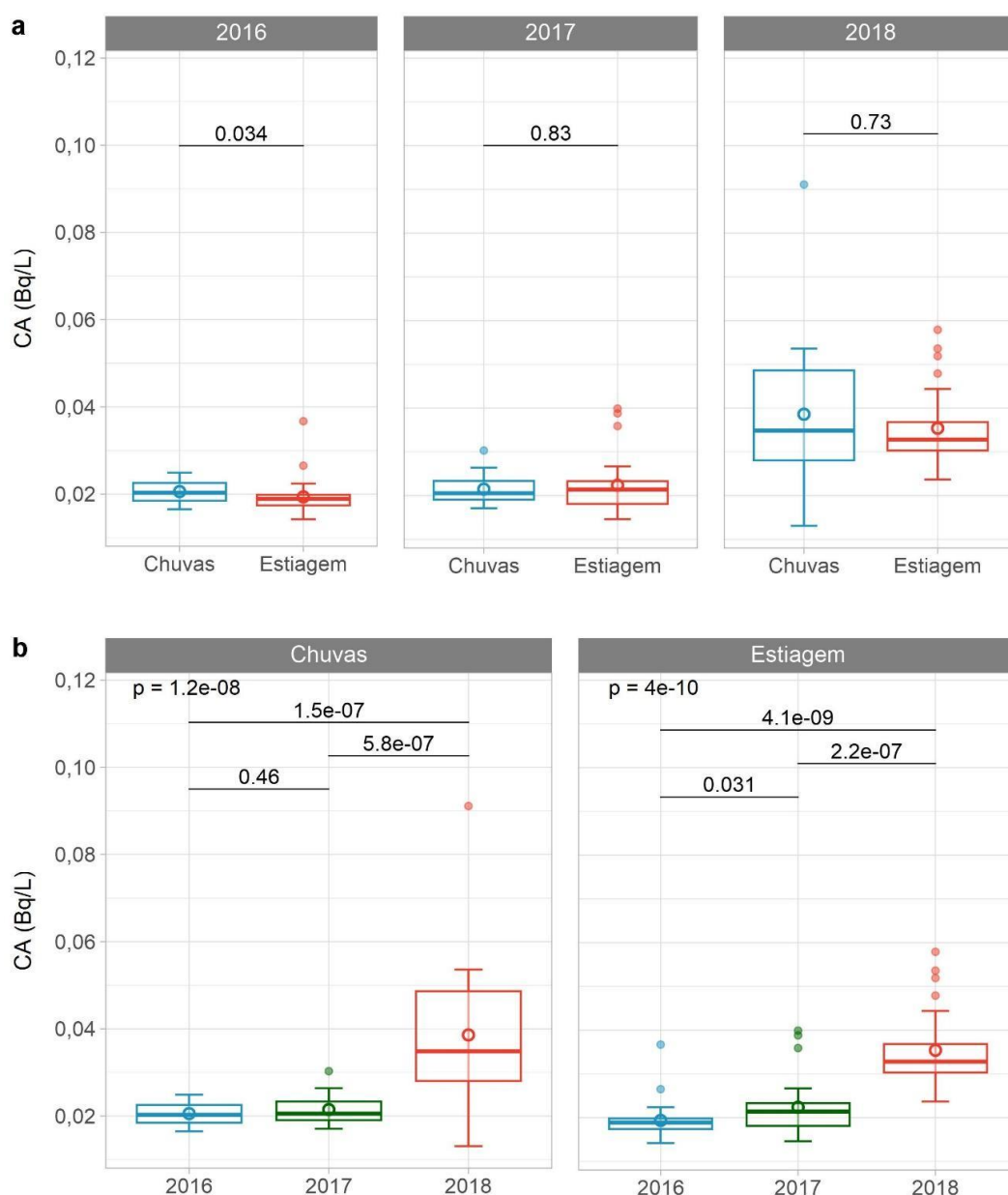


Figura 44: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Ra-228 (Bq/L) na fração particulada estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

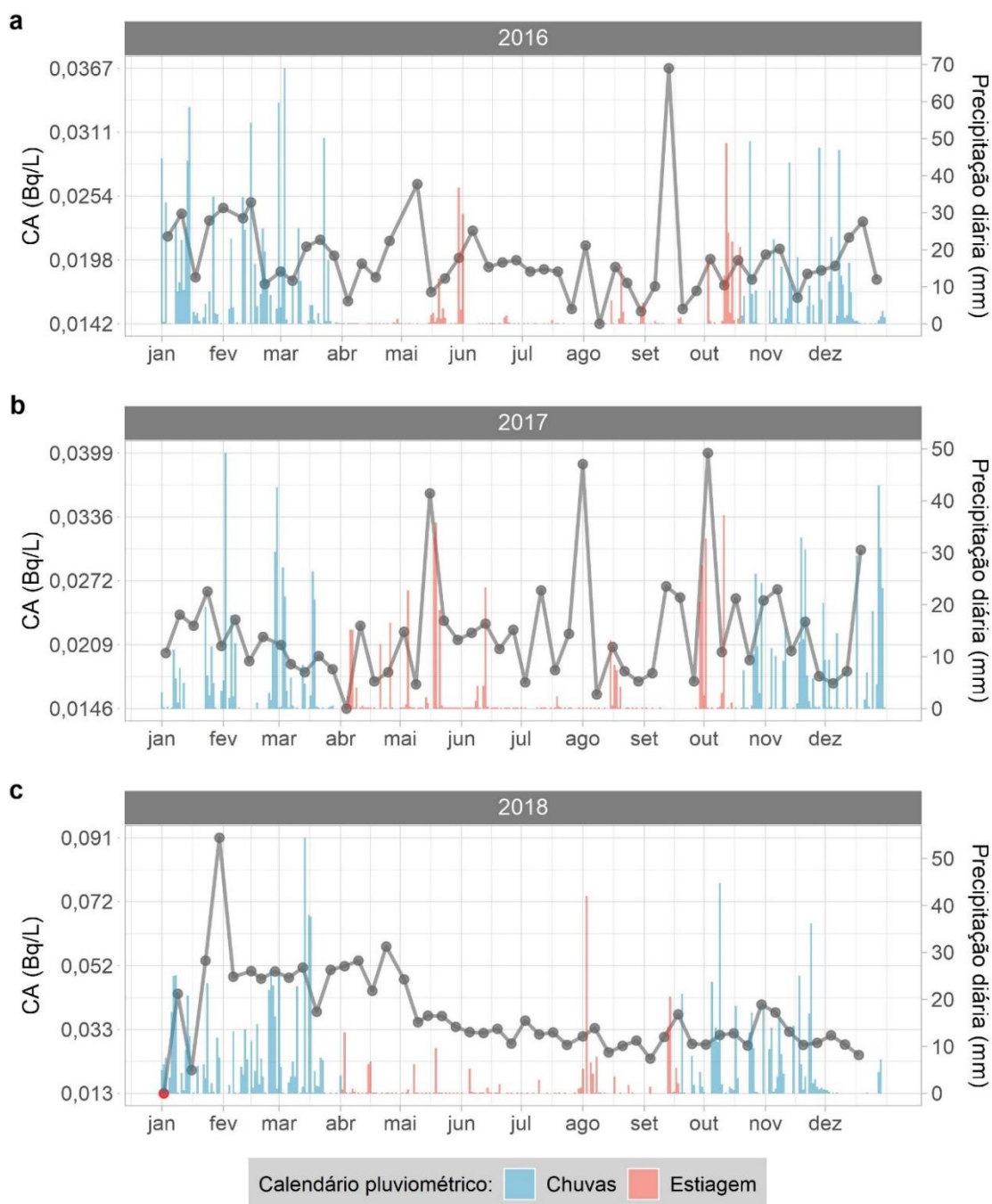


Figura 45: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Ra-228 (Bq/L) na fração particulada no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

c) Fração solúvel

O Ra-228 na fração solúvel apresenta valores até duas vezes superiores à fração particulada (Tabela 28). Ele apresenta o mesmo comportamento, com valores maiores em 2018, mas, nesse caso, com uma diferença ainda maior em relação aos outros anos. O Ra-228 também

apresenta valores predominantemente abaixo do LD, mas sem que isso impacte a análise dos dados.

Tabela 28: Medidas de tendência central e dispersão das CAs de Ra-228 (Bq/L), fração solúvel, monitorado no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

Medidas descritivas		2016	2017	2018
CA (Bq/L)	Tamanho amostral	52	51	50
	Média ± desvio padrão	0,022 ± 0,0031	0,045 ± 0,014	0,090 ± 0,028
	Mediana	0,022	0,048	0,080
	Coefficiente de variação	14,07%	32,13%	31,06%
	Variância	9,53.10 ⁻⁶	2,13.10 ⁻⁴	7,81.10 ⁻⁴
	Amplitude	0,015	0,083	0,13
	%N < LD	100%	96%	98,00%

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

Os períodos de chuvas e estiagem foram diferentes entre si nos anos de 2016 ($p = 3,6 \cdot 10^{-3}$) e 2017 ($p = 5,4 \cdot 10^{-4}$), mas não em 2018 ($p = 0,19$; Figura 46a). O período de estiagem de 2017 apresentou um pouco superiores ao período de estiagem do mesmo ano, mas variaram relativamente pouco dentro deste período. O ano de 2018 apresentou variação similar à de 2017, porém em uma faixa de amplitude muito maior.

No período de chuvas, todos os anos diferiram entre si ($p = 8,1 \cdot 10^{-6}$, $1,3 \cdot 10^{-7}$ e $3,1 \cdot 10^{-9}$ entre os pares) e no grupo ($p = 3,7 \cdot 10^{-12}$; Figura 46b). Os valores para esse período aumentaram exponencialmente entre um ano e outro, com o ano de 2017 apresentando valores até duas vezes maiores que 2016, e 2018 com valores duas vezes superiores a 2017.

O mesmo foi observado para o período de estiagem, embora com amplitudes menores. As diferenças entre os pares e o grupo também foram estatisticamente significativas para esse período pluviométrico ($p = 6,5 \cdot 10^{-11}$, $6,9 \cdot 10^{-9}$ e $3,4 \cdot 10^{-10}$ entre os pares, e $p = 5,5 \cdot 10^{-16}$ para o grupo).

O Ra-228 na fração solúvel, assim como o Ra-226, também apresentou valores muito superiores – até 12 vezes – do que na fração particulada. Também como na fração particulada, o material em solução parece ser limitado pela precipitação, e volta a aumentar após um período suficientemente longo de precipitação contínua (Figura 47). Chuvas muito intensas e repentinas, entretanto, parecem reduzir severamente a quantidade de Ra-228 disponível. Similar ao Pb-210, isso pode ocorrer devido à preferência do Ra-228 em se ligar a carbonatos.

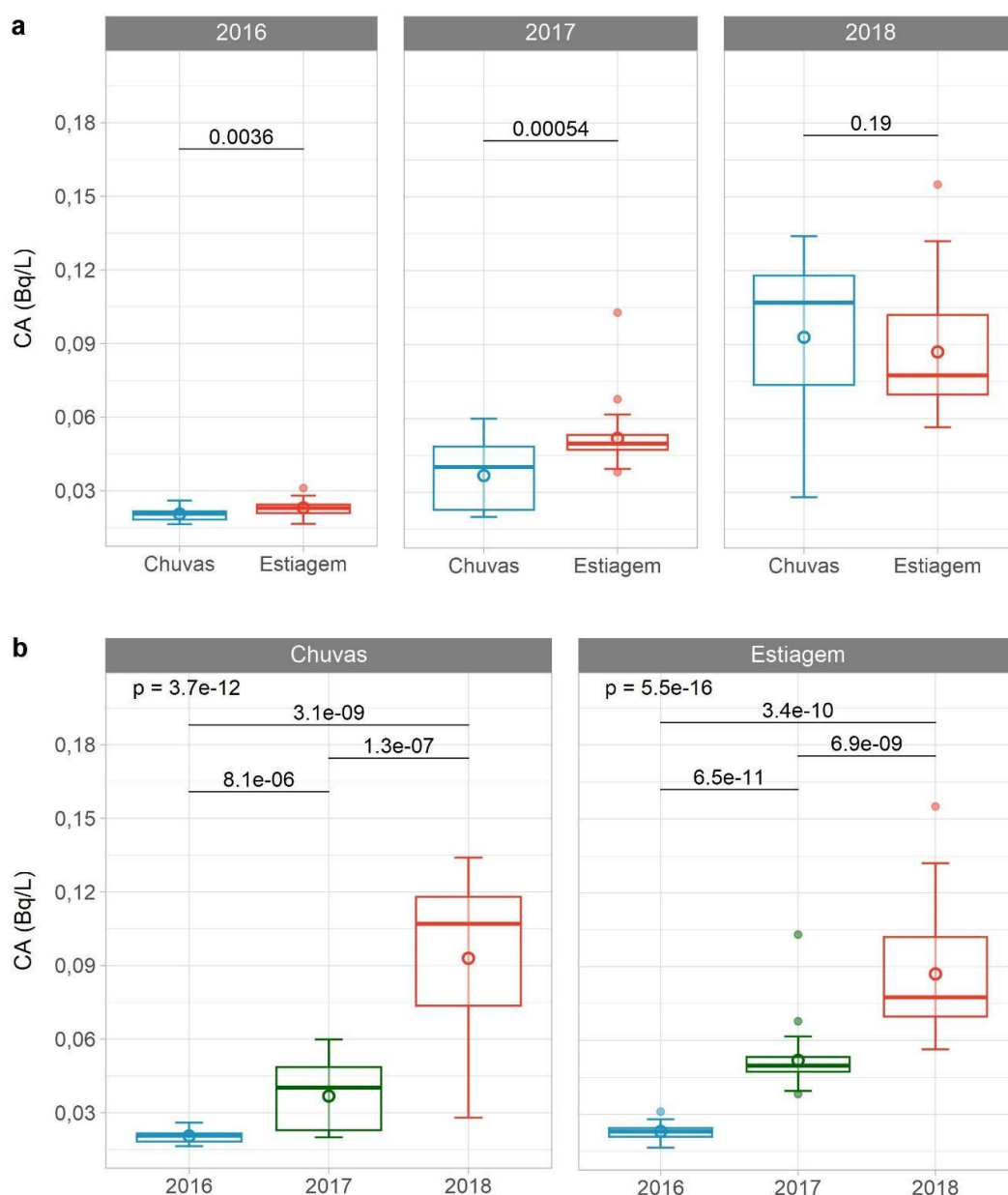


Figura 46: Diagramas de caixa representativos da concentração de atividade do Ra-228 (Bq/L) na fração solúvel estratificados por ano (a) e período pluviométrico (b) e associados aos testes de Wilcoxon-Mann-Whitney entre os pares e Kruskal-Wallis para cada grupo. A média é representada por um círculo vazado. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

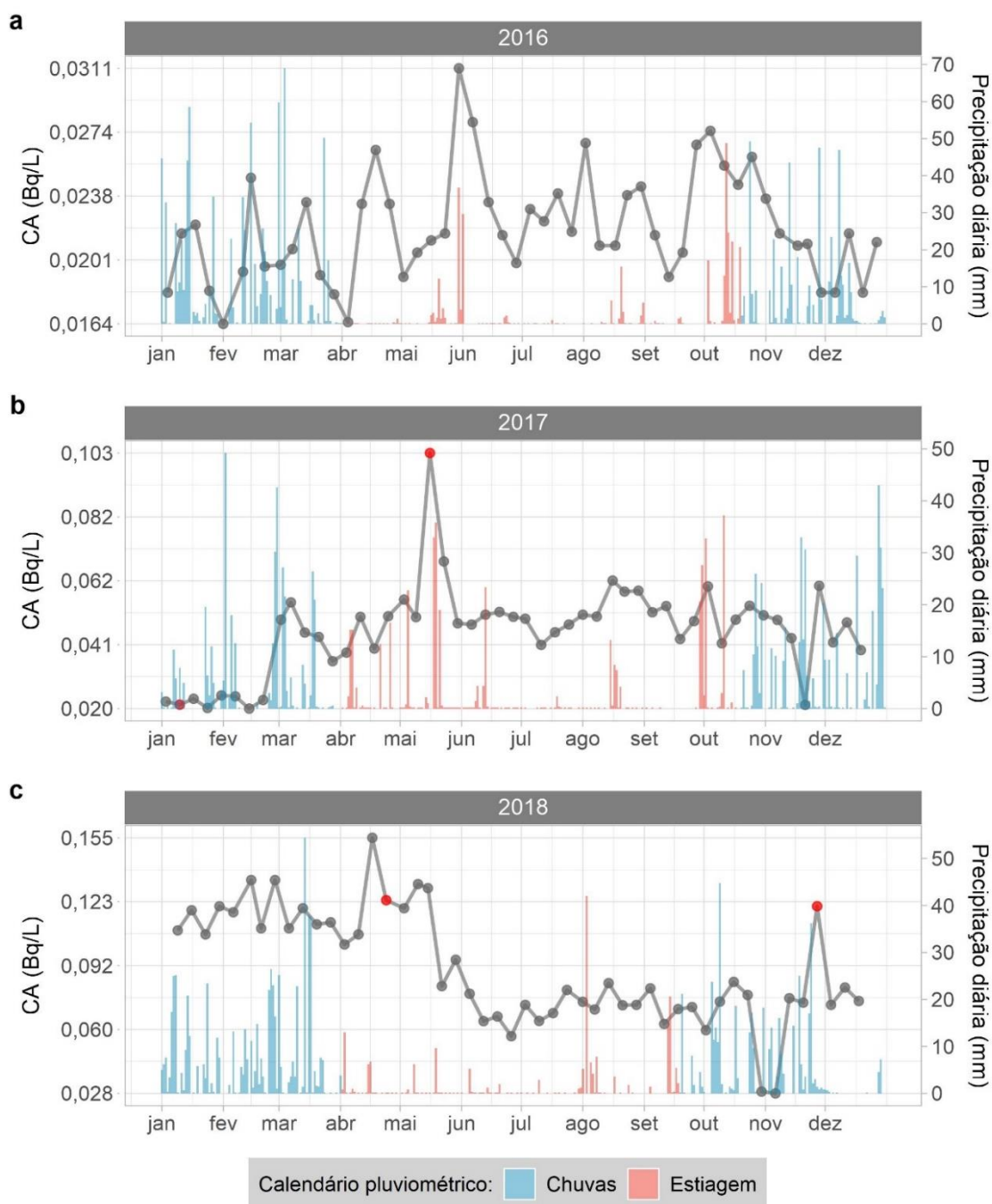


Figura 47: Série histórica para as variações das concentrações de atividade do Ra-228 (Bq/L) na fração solúvel no triênio 2016 (a), 2017 (b) e 2018 (c) em função da precipitação diária (mm) registrada no período. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

5.2 Testes de Correlação de Spearman

Dada a quantidade de dados de que dispomos, optamos por dividir a matriz de correlação em tabelas para otimizar a visualização dos resultados e sua análise. Para facilitar a interpretação dos dados, utilizamos um sistema de cores para os p-valores obtidos (Quadro 2: Força e direção da correlação de Spearman de acordo com o valor e sinal do coeficiente ρ , e cores correspondentes.). Além disso, os valores considerados estatisticamente significativos ($p\text{-valor} \leq 0,05$) foram circundados com uma borda.

Quadro 2: Força e direção da correlação de Spearman de acordo com o valor e sinal do coeficiente ρ , e cores correspondentes.

Força de correlação entre as variáveis	Correlação direta		Correlação inversa	
	Valor de ρ	Cor da célula	Valor de ρ	Cor da célula
Correlação fraca	$0,00 < \rho < 0,30$		$0,00 > \rho > -0,30$	
Correlação moderada	$0,30 < \rho < 0,70$		$-0,30 > \rho > -0,70$	
Correlação forte	$0,70 < \rho < 1,00$		$-0,70 > \rho > -1,00$	
Correlação perfeita	1,00		1,00	

Fonte: Adaptado de HOLLANDER, WOLFE e CHICKEN, 2014c.

5.2.1 Precipitação e parâmetros físico-químicos

a) Correlações com outros parâmetros físico-químicos

A turbidez e o MPS apresentaram correlação positiva moderada e estatisticamente significativa entre si ($p = 3,87 \cdot 10^{-4}$; Tabela 29); os motivos pelos quais esses parâmetros se correlacionam foram abordados nas Seções 5.1.2.2 Turbidez e 5.1.2.3 MPS. O MPS também apresentou uma correlação positiva e fraca, porém estatisticamente significativa, com a precipitação ($p = 1,68 \cdot 10^{-2}$), o que faz sentido, considerando que as chuvas podem causar a erosão dos sedimentos às margens da Bacia.

Tabela 29: Matriz de correlações de Spearman entre a precipitação diária e os parâmetros físico-químicos (pH, turbidez e MPS) monitorados no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

	Precipitação	pH	Turbidez	MPS
Precipitação		-0,02	0,20	0,19
pH			0,18	-0,04
Turbidez				0,65
MPS				

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

b) Correlações com os íons

A turbidez e o MPS apresentaram correlações estatisticamente significativas, em sua maioria negativas, com a maioria dos cátions (Tabela 30).

Tabela 30: Tabela de correlações de Spearman entre a precipitação diária, parâmetros físico-químicos (pH, turbidez e MPS) e íons (Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , F^- e Cl^-) monitorados no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

	Cátions						Ânions		
	Na^+	K^+	Mn^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	SO_4^{2-}	F^-	Cl^-
Precipitação	-0,24	-0,28	0,21	-0,12	-0,24	0,09	-0,16	-0,10	-0,09
pH	-0,05	0,11	-0,16	0,18	0,32	-0,05	0,21	0,22	0,11
Turbidez	-0,41	-0,48	0,41	-0,36	-0,38	-0,06	-0,44	-0,05	-0,13
MPS	-0,53	-0,70	0,36	-0,63	-0,83	-0,21	-0,77	-0,53	0,11

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

Os íons que apresentaram correlação estatisticamente significativa negativa forte ou moderada com o MPS – Na^+ ($p = 1,08 \cdot 10^{-3}$), K^+ ($p = 3,25 \cdot 10^{-6}$), Ba^{2+} ($p = 8,64 \cdot 10^{-4}$), Ca^{2+} ($p = 2,05 \cdot 10^{-6}$), sulfato ($p = 5,25 \cdot 10^{-3}$) e fluoreto ($p = 1,20 \cdot 10^{-3}$) – são aqueles que apresentam maior aderência ao substrato, formação de complexos e adsorção aos sedimentos. Faz sentido, então, que eles apresentem correlação negativa com esse parâmetro, uma vez que o aumento do MPS causa uma redução na concentração desses íons em solução, por aumentar a disponibilidade de sítios de adsorção.

O interessante, entretanto, é a correlação positiva do Mn^{2+} com a turbidez e o MPS. Embora a correlação positiva moderada entre o Mn^{2+} e a turbidez tenha sido considerada não significativa ($p = 5,34 \cdot 10^{-2}$), o p-valor obtido para a correlação entre esses parâmetros é bastante próximo ao nível de significância estabelecido.

É possível que a maior tendência do Mn^{2+} à troca iônica em sedimentos, em comparação aos outros íons, favoreça à remoção dos demais íons do meio, aumentando sua própria concentração. Nesse sentido, os valores de concentração do Mn^{2+} aumentam em conjunto com o MPS e a turbidez, enquanto as concentrações dos demais íons diminuem. A formação da pirolusita (MnO_2) também favorece a correlação com o MPS e a turbidez, uma vez que esse mineral adsorve ao MPS até precipitar no sedimento.

c) Correlações com os radionuclídeos

A correlação positiva moderada do pH com o U-nat tanto nas frações particulada ($p = 1,06 \cdot 10^{-12}$) quanto solúvel ($p = 1,79 \cdot 10^{-6}$) faz sentido, dado que o aumento do pH favorece tanto

a formação de complexos do U-nat quanto a sua adsorção ao sedimento (Tabela 31). A relação moderada negativa tanto com o Th-232 (fração particulada, $p = 5,77 \cdot 10^{-10}$; e fração solúvel, $p = 1,31 \cdot 10^{-12}$) e Ra-228 ($p = 9,27 \cdot 10^{-13}$ e $p = 1,70 \cdot 10^{-15}$), também em ambas frações. No caso do Th-232, isso pode estar relacionado ao fato de que o pH ácido favorece tanto a formação de complexos quanto sua adsorção, aumentando suas concentrações nas frações solúvel e particulado.

Tabela 31: Tabela de correlações de Spearman entre a precipitação diária, parâmetros físico-químicos (pH, turbidez e MPS) e radionuclídeos (U-nat, Pb-210, Th-232, Ra-226 e Ra-228, nas frações particulada e solúvel) monitorados no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

	U-nat		Pb-210		Th-232		Ra-226		Ra-228	
	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.
Precipitação	-0,10	-0,14	-0,02	-0,10	-0,07	0,01	0,15	-0,05	0,05	0,01
pH	0,53	0,37	0,19	-0,21	-0,47	-0,53	0,18	-0,12	-0,54	-0,59
Turbidez	0,49	0,13	0,60	0,22	-0,31	-0,35	0,59	-0,13	-0,23	-0,30
MPS	0,08	-0,12	0,10	-0,13	-0,08	-0,03	0,18	-0,39	0,03	-0,18

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

A turbidez está relacionada positivamente e de maneira significativa ao U-nat ($p = 1,37 \cdot 10^{-2}$), Pb-210 ($p = 1,56 \cdot 10^{-3}$) e Ra-226 ($p = 2,11 \cdot 10^{-3}$), todos na fração particulada. Todos esses elementos apresentam uma preferência por formação de complexos, adsorção ou co-precipitação. A maior turbidez significa que há mais sítios disponíveis para adsorverem às partículas em suspensão na coluna d'água.

O MPS possui uma correlação moderada negativa com o Ra-226 ($p = 5,50 \cdot 10^{-7}$) na fração solúvel, e positiva, embora fraca, com a fração particulada ($p = 2,65 \cdot 10^{-3}$). Isso pode ser devido à competição do Ra-226 com os demais íons divalentes na solução, como o Ba^{2+} e o Mn^{2+} por sítios de adsorção. O aumento de sítios disponíveis quando há aumento do MPS pode levar então ao aumento do Ra-226 na fração particulada e redução na fração solúvel, uma vez que está adsorvendo ao particulado em suspensão. A correlação negativa fraca do MPS com o Ra-228 na fração solúvel ($p = 2,86 \cdot 10^{-2}$) pode ocorrer pelo mesmo motivo, e ser atenuada pela ligação desse isótopo aos carbonatos no meio, fazendo com que não adsorvam tanto quanto o Ra-226.

5.2.2 Íons

a) Correlações com outros íons

Quase todos os íons foram considerados como estando moderadamente correlacionados entre si (Tabela 32). O íon que apresentou mais correlações com os demais foi o sulfato, e todas estatisticamente significativas, a não ser com o Al^{3+} . Entretanto, cabe comentar que o sulfato é o elemento para o qual possuímos menos dados. O Ca^{2+} também apresentou muitas correlações significativas fortes.

O Mn^{2+} se correlaciona negativamente com todos os elementos (a não ser com o Al^{3+}), mas particularmente com o Ca^{2+} ($p = 1,38.10^{-2}$) e cloreto ($p = 1,08.10^{-2}$), com os quais apresenta correlações moderadas, e com o sulfato ($p = 1,03.10^{-2}$), com uma correlação forte. As demais correlações do Mn^{2+} não foram significativas. A correlação negativa entre o Mn^{2+} com o Ca^{2+} se dá provavelmente pela competição por sítios de sorção e troca iônica entre os dois.

A correlação negativa do Mn^{2+} com o sulfato é uma surpresa, uma vez que em outros estudos esses dois íons apresentam correlação positiva de moderada (ATTAMIMI, 2017) a forte (ARAMENDIA, GOMEZ-NUBLA, *et al.*, 2015). Entretanto, diferente dos demais íons, o Mn^{2+} pode formar oxi-hidróxidos com íons Ferro aos quais outros elementos podem adsorver. A grande concentração de íons Mn^{2+} e sulfato no meio pode levar à relação antagônica entre eles.

Tabela 32: Matriz de correlações de Spearman entre os íons (Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , F^- e Cl^-) monitorados no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

	Cátions						Ânions		
	Na^+	K^+	Mn^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	SO_4^{2-}	F^-	Cl^-
Cátions	Na^+	0,64	-0,33	0,47	0,67	0,34	0,75	0,15	-0,07
	K^+		-0,34	0,56	0,75	0,17	0,87	0,47	0,29
	Mn^{2+}			-0,38	-0,49	0,03	-0,70	-0,21	-0,51
	Ba^{2+}				0,71	0,25	0,63	0,44	0,18
	Ca^{2+}					0,10	0,97	0,71	0,31
	Al^{3+}						0,09	-0,11	-0,05
Ânions	SO_4^{2-}							0,76	0,77
	F^-								0,30
	Cl^-								

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

As correlações entre os demais íons podem ser decorrentes da variação de pH, adição ao meio para o tratamento da DAM (como no caso do sulfato com o Ca^{2+} , Ba^{2+} e fluoreto), aporte

de elementos vindos do Ribeirão das Antas no percurso até a INB, e dissolução da matriz da rocha (como no caso do Ba^{2+} e sulfato).

b) Correlações com os radionuclídeos

Os íons apresentam poucas correlações estatisticamente significativas e moderadas ou fortes com os radionuclídeos (Tabela 33). O Ra-226 é o elemento que apresenta maior quantidade de correlações, todas positivas moderadas e envolvendo a fração solúvel. Isso faz sentido, uma vez que o Ra-226 realiza processos de co-precipitação com alguns desses íons, como é o caso do Ca^{2+} ($p = 2,47 \cdot 10^{-2}$) e sulfato ($p = 3,73 \cdot 10^{-2}$).

Tabela 33: Tabela de correlações de Spearman entre os íons (Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , F^- e Cl^-) e radionuclídeos (U-nat, Pb-210, Th-232, Ra-226 e Ra-228, nas frações particulada e solúvel) monitorados no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

		U-nat		Pb-210		Th-232		Ra-226		Ra-228	
		Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.
Cátions	Na^+	-0,08	0,05	-0,07	-0,08	-0,01	0,12	-0,23	0,25	0,11	0,13
	K^+	-0,06	0,22	-0,09	-0,11	-0,10	-0,01	-0,23	0,37	0,05	0,04
	Mn^{2+}	0,06	0,05	0,11	0,03	0,05	0,11	0,36	-0,20	-0,08	-0,14
	Ba^{2+}	-0,22	0,25	-0,27	-0,03	-0,14	-0,01	-0,30	0,38	-0,01	0,11
	Ca^{2+}	-0,03	0,39	-0,01	0,10	-0,15	-0,14	-0,21	0,46	-0,12	0,03
	Al^{3+}	-0,39	-0,14	0,09	-0,24	0,03	0,17	-0,32	-0,12	0,11	0,28
Ânions	SO_4^{2-}	-0,23	0,16	0,51	0,44	-0,24	-0,19	-0,24	0,62	0,26	0,55
	F^-	-0,05	0,17	0,19	0,40	-0,16	-0,05	-0,19	0,58	-0,23	0,12
	Cl^-	-0,18	-0,13	-0,02	0,30	0,19	0,03	-0,31	0,09	-0,05	0,07

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

As correlações do fluoreto com o Ra-226 ($p = 1,87 \cdot 10^{-4}$) e o Pb-210 ($p = 1,61 \cdot 10^{-2}$) foram verificadas em outros estudos, e são decorrentes do abastecimento da bacia por aquíferos subterrâneos (LYNCH, 2010). No caso do sulfato ($p = 3,73 \cdot 10^{-2}$), ele pode estar correlacionado ao Ra-226 através da formação de co-precipitados (metal, Ra) SO_4 .

5.2.3 Radionuclídeos

Quase todos os radionuclídeos apresentam correlações entre si (Tabela 34). O U-nat apresenta correlação positiva forte entre as suas frações particulada e solúvel ($p = 8,39 \cdot 10^{-35}$), dado que as concentrações do U-nat dissolvido se autorregulam no meio. Ele também apresenta correlações positivas moderadas, em ambas as frações, com o Pb-210 (U-nat part. x Pb-210 part., $p = 2,21 \cdot 10^{-12}$; U-nat part. x Pb-210 sol., $p = 1,68 \cdot 10^{-4}$; U-nat sol. x Pb-210 part., $p = 1,58 \cdot 10^{-4}$).

¹⁸; e U-nat sol. x Pb-210 sol; $p = 2,52.10^{-2}$) e Ra-226 (U-nat part. x Ra-226 part., $p = 5,68.10^{-10}$; e U-nat sol. x Ra-226 part., $p = 1,59.10^{-10}$), provavelmente em decorrência de estes serem fruto de seu decaimento radioativo.

As correlações negativas moderadas e fortes do U-nat com o Th-232 (U-nat part. x Th-232 part., $p = 5,20.10^{-22}$; U-nat part. x Th-232 sol., $p = 1,24.10^{-32}$; U-nat sol. x Th-232 part., $p = 1,25.10^{-17}$; e U-nat sol. x Th-232 sol; $p = 4,05.10^{-22}$) e Ra-228 (U-nat part. x Ra-228 part., $p = 1,88.10^{-19}$; U-nat part. x Ra-228 sol., $p = 1,74.10^{-38}$; U-nat sol. x Ra-228 part., $p = 3,33.10^{-14}$; e U-nat sol. x Ra-228 sol; $p = 1,77.10^{-21}$) podem ser devido às proporções naturais de Th-232 e U-nat no local. O mesmo pode ser pensado para as correlações negativas do Th-232 e Ra-228 com o Ph-210 e Ra-226, e positivas entre si.

Tabela 34: Matriz de correlações de Spearman entre os radionuclídeos (U-nat, Pb-210, Th-232, Ra-226 e Ra-228, nas frações particulada e solúvel) monitorados no Ponto 014 do PMRA da INB Caldas para o triênio 2016–2018.

		U-nat		Pb-210		Th-232		Ra-226		Ra-228	
		Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.
U-nat	Part.		0,79	0,53	-0,30	-0,68	-0,78	0,47	-0,13	-0,65	-0,82
	Sol.			0,49	-0,18	-0,62	-0,68	0,49	0,10	-0,56	-0,67
Pb-210	Part.				0,12	-0,47	-0,49	0,55	0,10	-0,29	-0,39
	Sol.					0,25	0,23	-0,05	0,46	0,13	0,52
Th-232	Part.						0,79	-0,42	0,08	0,52	0,61
	Sol.							-0,43	0,04	0,60	0,70
Ra-226	Part.								-0,02	-0,17	-0,44
	Sol.									0,01	0,38
Ra-228	Part.										0,64
	Sol.										

Dados: PMRA da INB Caldas, 2018.

5.3 Análise de Componentes Principais (PCA)

Selecionamos as amostras relativas ao ano de 2017 por este ser o único do triênio a fornecer o conjunto completo de dados, reduzindo então a possibilidade de erros relacionados à presença de NAs. Foi usada a CA da fração total dos radionuclídeos, uma vez que essa fração forneceu os melhores resultados quanto à variabilidade dos dados e apresenta a melhor visualização dos autovetores gerados.

A PCA gerou dois componentes principais que explicam 60,04% da variabilidade total dos dados. A primeira componente explicou 55,8% da variabilidade, e a segunda explicou 7,6%. O

modelo *Broken Stick* determinou que a primeira componente é estatisticamente significativa, e capaz de explicar a variabilidade do conjunto de dados com sucesso.

A Figura 48 ilustra a projeção dos autovalores das variáveis no plano formado pelas duas componentes principais. As setas no gráfico indicam os autovetores de cada variável associadas às componentes. Os autovetores nada mais são do que vetores das variáveis organizados ortogonalmente entre si na direção que representa a máxima variabilidade. O comprimento do vetor indica a sua contribuição ao cálculo da componente principal.

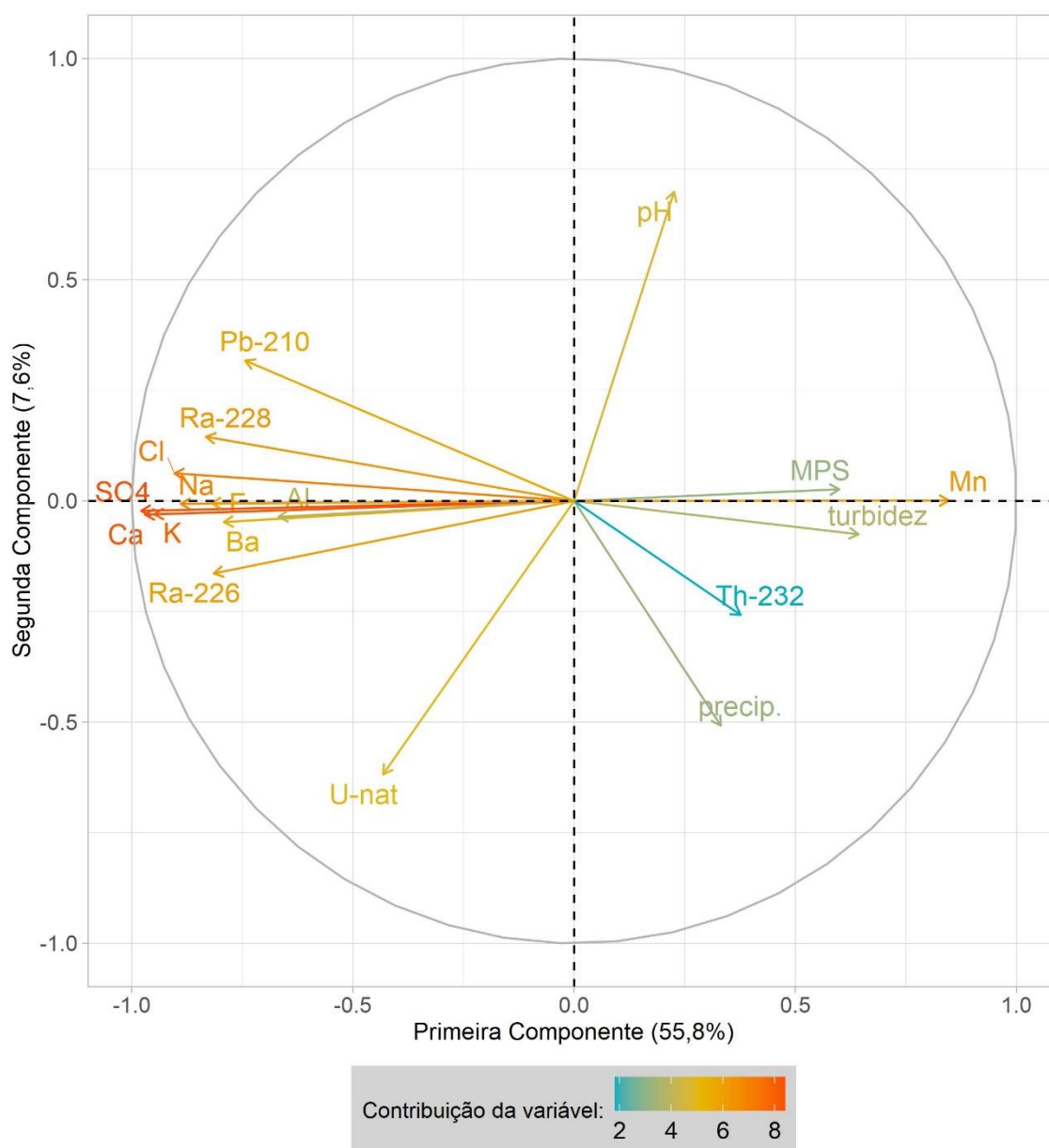


Figura 48: Gráfico representativo dos autovetores das variáveis em função da contribuição da variável à variabilidade geral encontrada. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

No nosso caso, embora o maior autovetor seja o sulfato, a análise atribuiu a ele um sinal negativo. Isso significa que a direção da componente principal é invertida em relação ao autovetor, o que pode ocorrer porque a PCA não é sensível ao sentido da direção dos autovetores, apenas à organização ortogonal entre eles. Isso não afeta a interpretação dos resultados, uma vez que a variabilidade explicada se mantém, e é a relação entre as direções dos autovetores que importa à análise.

As variáveis que apresentaram maior contribuição ao cálculo da primeira componente foram o sulfato, o Ca^{2+} , o K^+ , o Cl^- e o Na^+ , com autovalores variando entre -0,308 e -0,281. Os autovalores são os valores usados na projeção dos autovetores, sendo representativos da magnitude da variação dos dados entre as componentes principais. Isso significa que o grupo contendo esses íons é o que mais influencia para a organização das componentes e, por consequência, para a variabilidade dos dados.

Uma vez que o sulfato é o ânion em abundância no meio, capaz de se ligar a todos os outros elementos em sais, complexos e co-precipitados, e que realiza a regulação do pH, faz sentido que ele seja o que mais contribui para a variabilidade do conjunto de dados. Os demais íons citados também são íons leves e que costumam se ligar aos demais elementos, formando compostos iônicos e regulando o pH.

O Mn^{2+} está em contraponto aos demais, associado à turbidez, MPS, Th-232 e, até certo ponto, ao pH e precipitação, embora em menor escala. O Mn^{2+} apresenta autovalor de 0,267, em oposição ao sulfato. Isso era esperado, dada a correlação negativa entre o Mn^{2+} e os demais íons. Uma vez que o Mn^{2+} adsorve com força ao sedimento, competindo ativamente com os demais íons, e ocorre em abundância devido às características geológicas do PPC, o Mn^{2+} acaba atuando indiretamente como um controle detrítico para os demais íons em solução. Além disso, a associação ao Th-232 corrobora tal comportamento detrítico do Mn^{2+} , uma vez que o tório se associa preferencialmente aos sedimentos e materiais particulados, com fração solúvel reduzida, como verificado acima.

Dos radionuclídeos, os que mais apresentam contribuição à variabilidade são o Ra-228, o Ra-226 e o Pb-210 (autovalores -0,263, -0,257 e -0,235). Isso pode ter ocorrido devido ao fato de que eles foram os únicos que apresentaram variação real ao longo do triênio, enquanto o Th-232 e U-nat se mantiveram abaixo do LD.

A Figura 49 apresenta o gráfico dos autovetores associados aos scores das observações, isto é, a contribuição dos registros de dados ao cálculo das componentes. Os pontos representam as coletas, e são utilizados na identificação de tendências à geração da variabilidade. Podemos identificar, por exemplo, que a variabilidade associada ao Mn^{2+} e turbidez

está relacionada ao período de chuvas, enquanto as coletas que mais influenciaram para a variabilidade dos demais íons, Ra-226, Ra-228 e Pb-210 foram no período de estiagem, representado pelos pontos que mais se afastam do eixo central.

O U-nat também parece apresentar variabilidade associada à estiagem. O pH e MPS apresentam variabilidade em função tanto do período de chuvas quanto da estiagem. Como a maioria dos valores de precipitação acumulada se encontra abaixo de 10 mm/dia, a precipitação varia não em função do período pluviométrico, mas da maior precipitação acumulada.

Além disso, o U-nat também se relaciona com a segunda componente e em oposição ao pH, ambos em associação com o período de estiagem. Essa relação inversa entre U-nat e pH é esperada na ocorrência de DAM e, mesmo que a segunda componente apresente uma parcela reduzida da variância, tal parcela parece ser dominada pela associação entre a presença de U-nat em amostras com o pH ácido durante a estiagem.

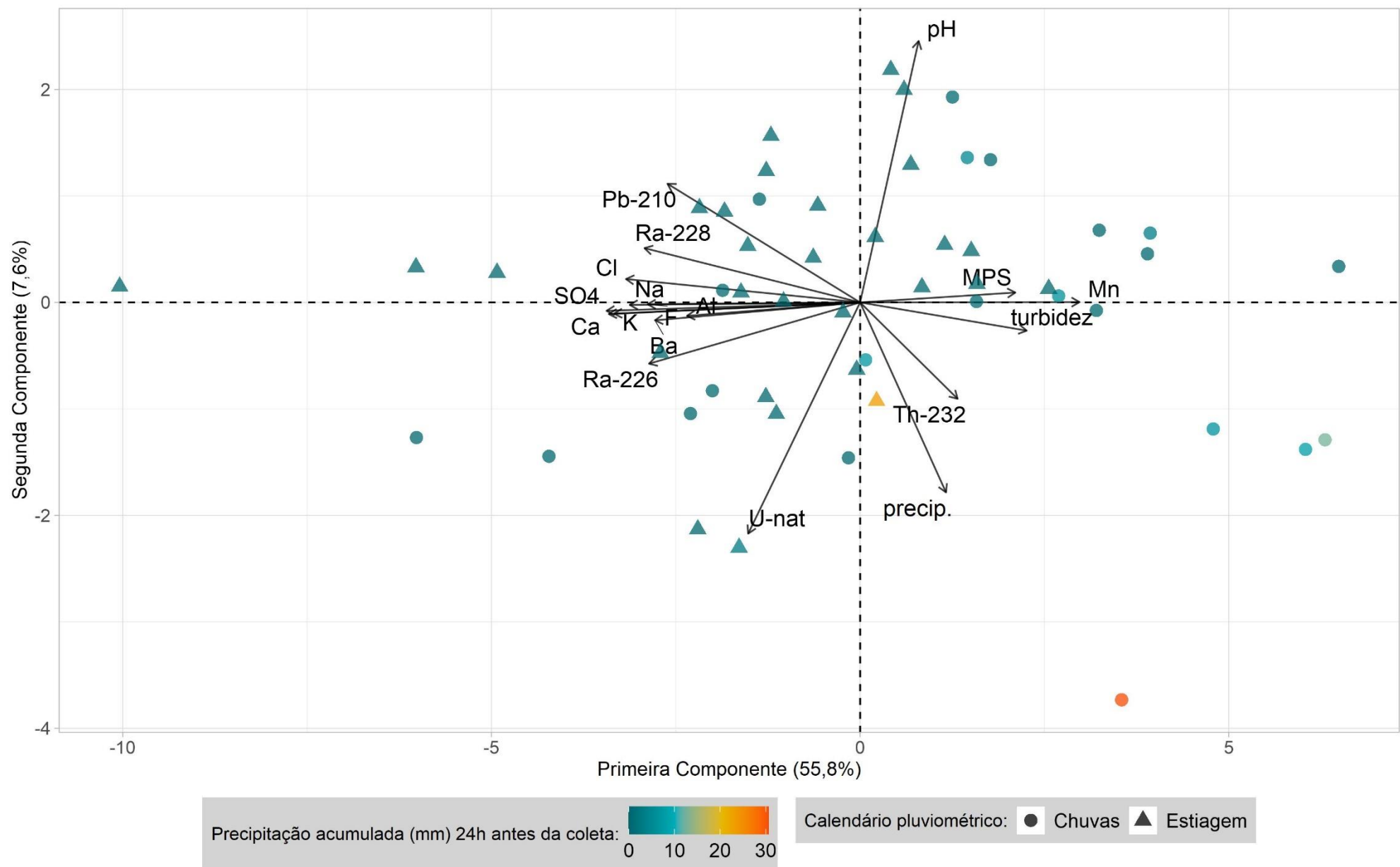


Figura 49: Gráfico representativo dos autovetores das variáveis e observações. As coletas são representadas pelos pontos e estratificadas entre os períodos de chuva e estiagem e precipitação acumulada (mm) no dia anterior à coleta. Fonte: De autoria própria. Dados: PMRA da INB Caldas, 2018; e INMET, 2022.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho procurou apresentar uma análise descritiva e diagnóstica dos resultados do Programa de Monitoração Radiológica Ambiental (PMRA) da Unidade em Descomissionamento de Caldas (UDC/INB) no que se refere aos efluentes liberados no Ribeirão das Antas (MG). Foram identificados padrões pluviométricos nas séries temporais dos parâmetros analisados, além de correlações entre os mesmos.

A PCA foi utilizada na redução e ordenação da dimensionalidade dos dados, mantendo a maior quantidade de informação possível e apresentando a variabilidade geral do conjunto. A organização das variáveis foi consistente com o que foi observado e discutido na análise descritiva dos dados e avaliação das séries históricas. Ela também foi representativa das correlações encontradas entre os parâmetros, permitindo uma visualização geral das interações entre os dados analisados.

As concentrações de todos os parâmetros se mantiveram abaixo dos limites estabelecidos para liberação no Ribeirão das Antas durante o período analisado. Isso indica que, não só o PMRA é eficaz no monitoramento dos efluentes ácidos liberados pela INB Caldas, mas também que o PRA é eficiente no tamponamento e mitigação da DAM na instalação. Entretanto, a progressiva redução do pH ao longo do triênio 2016–18 deve ser analisada e, se confirmado ser uma tendência, pode haver necessidade de revisões na metodologia do monitoramento ou alterações futuras no tratamento em si.

Infelizmente, alguns dos parâmetros monitorados no PMRA apresentam dados inconsistentes, como foi o caso do sulfato, mas também o OD, carbono orgânico dissolvido, entre outros. A ausência de dados de carbonato, bem como de fosfato, impossibilitou, por exemplo, uma correlação mais adequada do comportamento do Ra-228 no meio e como isso poderia impactar a sua adsorção, além de impedir uma análise sobre a especiação do U-nat.

As análises dos resultados do monitoramento abordadas nesse estudo são relevantes para o controle ambiental da instalação. Existe uma lacuna de dados relacionados ao Kd do rádio e outros radionuclídeos, com poucos estudos multifatoriais envolvendo tantas variáveis em contexto de geração de DAM. Entretanto, é necessário realizar simulações com modelos de especiação, em condições de equilíbrio termodinâmico e cinético, para os diferentes radionuclídeos em meio aquoso visando entender quais processos estão envolvidos na transferência dos mesmos entre as frações solúvel e particulada.

Tal estudo complementar poderá proporcionar uma avaliação mais criteriosa sobre as correlações entre os parâmetros estudados, que leve a uma melhor compreensão sobre o comportamento dos radionuclídeos nos efluentes ácidos de DAM. Para tanto, seria necessário atualizar o Programa de Monitoração da instalação, visando a inclusão de parâmetros e espécies dissolvidas que hoje não são contempladas, assim como uma readequação das matrizes e frequências de amostragem.

REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, W. A. P. **Aspectos químicos e mineralógicos relacionados à geração experimental de drenagem ácida em diferentes geomateriais sulfetados**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, p. 139. 2002.
- AIEA. **Criteria for Radionuclide Activity Concentrations for Food and Drinking Water**. International Atomic Energy Agency. [S.l.], p. 60pp. 2016.
- ALBERTI, H. L. C. **Caracterização fisiográfica e avaliação hidrológica na bacia do Ribeirão das Antas, Planalto de Poços de Caldas, MG**. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. 2008.
- ALMEIDA, H. C. **Geocronologia e Caracterização Elementar (U, 226-Ra, 210-Pb, Mn, Mo, Ni e Zn) de perfis sedimentares do planalto de Poços de Caldas – MG**. Instituto de Pesquisas Energéticas e. São Paulo. 2019.
- ARAMENDIA, J. et al. Structural and chemical analyzer system for the analysis of deposited airborne particles and degradation compounds present on the surface of outdoor weathering steel objects. **Microchemical Journal**, 2015. 267-275.
- ATTAMIMI, N. N. **Analysis Of Leachate Geochemical Process Related To Manganese Concentration In Landfill Soil (Case Study: TPA Supit Urang, Malang, East Java)**. Universidade de Bakrie. Jakarta, p. 15. 2017.
- BACHA, A. L. R. et al. Geoquímica de piroclastos intemperizados da Caldeira Vulcânica de Poços de Caldas, Minas Gerais. **Geologia USP**, São Paulo, 2020. 18.
- BARNES, H. L.; ROMBERGER, S. B. Water Environment Federation is collaborating with JSTOR to digitize, preserve and extend access to. **Water Pollution Control Federation**), 40, n. 3, 1968. 371-384.
- BARROSO, D. F. R. et al. **Atividades agropecuárias e qualidade da água: Uma análise a partir da Resolução CONAMA Nº 357/2005**. II Simpósio da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco. Aracaju: [s.n.]. 2018.
- BATRAKOU, D. G. **Repliscope**: Replication Timing Profiling using DNA Copy Number, 2022. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=Repliscope>>.

BAUER, D. F. Constructing Confidence Sets Using Rank Statistics. **Journal of the American Statistical Association**, 67, n. 339, 1972. 687-690.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; NETA, A. D. B. F. Teores naturais de bário em solos de referência do Estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 35, 2011. 1819-1826.

BOEDEC, K. L. Sensitivity and specificity of normality tests and consequences on reference interval accuracy at small sample size: a computer-simulation study. **Veterinary Clinical Pathology**, 45, n. 4, 2016. 648-656. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/vcp.12390>>.

BOSSEW, P.; SILVA, N. C. D.; OLIVEIRA, R. J. Natural Radiation in the Geological Anomaly of Poços de Caldas Plateau, Minas Gerais, Brazil. **Radiation Emergency Medicine**, 4, n. 2, 2015. 6.

BRASIL. Decreto-Lei nº 2.464, de 31 de ago. de 1988. Altera a denominação da Empresas Nucleares Brasileiras S.A. - NUCLEBRÁS, transfere bens de sua propriedade, e dá outras providências., Distrito Federal, 1988. 16793. Disponível em: <<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/declei/1988/decreto-lei-2464-31-agosto-1988-363954-norma-pe.html>>.

BRO, R.; SMILDE, A. K. Principal component analysis. **Analytical Methods**, 6, 2014. 2812-2831.

BRUNO, J. et al. Estimation of the concentrations of trace metals in natural systems: The application of codissolution and coprecipitation approaches to El Berrocal (Spain) and Poços de Caldas (Brazil). **Chemical Geology**, 151, 1998. 277-291.

CARVALHO, F. P. et al. Radionuclides from past uranium mining in rivers of Portugal. **Journal of Environmental Radioactivity**, 98, n. 3, 2007. 298-314.

CASAGRANDE, M. F. S.; MOREIRA, C. A. **Investigação geofísica em bota-fora de estéril afetado por processo de drenagem ácida na mina Osamu Utsumi - Poços de Caldas (MG)**. XX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. [S.l.]: [s.n.]. 2018.

CDTN. CDTN atuará no descomissionamento da Unidade de Caldas. **Página institucional do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear**, 2022.

Disponível em: <<https://www.gov.br/cdtn/pt-br/assuntos/noticias/cdtn-atuara-no-descomissionamento-da-unidade-de-caldas>>.

CHAVES NETO, A. **Análise Multivariada Aplicada à Pesquisa**. Universidade Federal do Paraná. [S.l.], p. 25-26. 2010.

CIFFROY, P.; DURRIEU, G.; GARNIER, J.-M. Probabilistic distribution coefficients (K_{ds}) in freshwater for radioisotopes of Ag, Am, Ba, Be, Ce, Co, Cs, I, Mn, Pu, Ra, Ru, Sb, Sr and Th – implications for uncertainty analysis of models simulating the transport of radionuclides in rivers. **Journal of Environmental Radioactivity**, 100, 2009. 785-794.

CIPRIANI, M. **Mitigação dos Impactos Sociais e Ambientais Decorrentes do Fechamento Definitivo de Minas de Urânio**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 332pp. 2002.

CNEN. **Norma CNEN NE 1.04 de Dezembro de 2002: Licenciamento de Instalações Nucleares**. Comissão Nacional de Energia Nuclear. [S.l.]. 2002.

CNEN. **Posição Regulatória 3.01/008:2011: Programa de Monitoração Radiológica Ambiental**. Comissão Nacional de Energia Nuclear. [S.l.]. 2011.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Projeto Poços de Caldas**. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Poços de Caldas, p. 23. 1972.

CONAMA. **Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências**. Conselho Nacional do Meio Ambiente. [S.l.], p. 36. 2005.

CONAMA. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**. Conselho Nacional do Meio Ambiente. [S.l.]. 2011.

CONDOMINES, M. et al. (228Ra/226Ra) ratios in hydrothermal carbonates and the origin of radium in CO₂-rich waters of the Lodève Basin (South of France). **Chemical Geology**, 2014. 46-53.

CRYER, J. D.; CHAN, K.-S. **Time Series Analysis With Applications in R**. 2^a. ed. [S.l.]: Springer Science Business Media, LLC, 2008. ISBN 978-0-387-75958-6.

CURRAN-EVERETT, D. Explorations in statistics: the log transformation. **Advances in Physiology Education**, 42, n. 2, 2018. 343-347. Disponível em: <<https://doi.org/10.1152/advan.00018.2018>>.

DAHLKAMP, F. J. **Uranium Ore Deposits**. 1ª. ed. [S.l.]: Springer, 1993.

DIEBEL, J. et al. Clima e condições meteorológicas médias em Poços de Caldas no ano todo. **Weather Spark**, 2022. Disponível em: <<https://pt.weatherspark.com/y/30339/Clima-caracter%C3%ADstico-em-Po%C3%A7os-de-Caldas-Brasil-durante-o-ano>>.

ELLERT, R. **Contribuição à Geologia do Maciço Alcalino de Poços de Caldas**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 60. 1959.

FAGUNDES, J. R. T. et al. Balanço Hídrico do Bota-fora BF4 da Mina de Urânio Osamu Utsumi, como Subsídio para Projetos de Remediação de Drenagem Ácida. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, 13, n. 1, 2008. 19-28.

FERNANDES, H. M.; FRANKLIN, M. R.; VEIGA, L. H. Acid rock drainage and radiological environmental impacts. A study case of the Uranium mining and milling facilities at Poços de Caldas. **Waste Management**, 18, 1997. 169-181.

FERRARI, C. R. **Avaliação de Efluentes Radioativos da Unidade de Tratamento de Minério das Indústrias Nucleares do Brasil e de Bacia de Drenagem sob sua influência, com Ênfase na Caracterização Química e Ecotoxicológica**. São Paulo: Universidade de São Paulo, v. [tese], 2017.

FERRÉ, L. Selection of components in principal component analysis: A comparison of methods. **Computational Statistics & Data Analysis**, 19, n. 6, 1995. 669-682. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0167-9473\(94\)00020-J](https://doi.org/10.1016/0167-9473(94)00020-J)>.

FROST, J. **Introduction to Statistics: An Intuitive Guide for Analyzing Data and Unlocking Discoveries**. [S.l.]: [s.n.], 2020. ISBN 1735431109.

GABAI, R. Acordo para descomissionamento em Caldas. **Brasil Mineral**, 2022. Disponível em: <<https://www.brasilmineral.com.br/noticias/acordo-para-descomissionamento-em-caldas>>.

GALATTO, S. L. **Avaliação da eficiência de coberturas secas sobre rejeito de carvão visando a prevenção da drenagem ácida de mina**. Universidade do Extremo Sul Catarinense. Criciúma, p. 129. 2006.

GODA, R. T. **Imobilização física de resíduo proveniente do tratamento de águas ácidas de uma instalação de mineração de urânio**. Poços de Caldas: Universidade Federal de Alfenas, v. [dissertação], 2020.

GODOY, J. M. et al. Development of a sequential method for the determination of U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228, Ra-226 e Pb-210 in environmental samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 182, n. 1, 1994. 165-169.

GOOGLE. Mapa da região da INB Caldas. Dados cartográficos., 2023.

GÖRANSSON, G.; LARSON, M.; BENDZ, D. Variation in turbidity with precipitation and flow in a regulated river system – river Göta Älv, SW Sweden. **Hydrology and Earth System Sciences**, 17, 2013. 2529–2542. Disponível em: <www.hydrol-earth-syst-sci.net/17/2529/2013/>.

GRANDIA, F.; MERINO, J.; AMPHOS, J. B. **Assessment of the radium-barium co-precipitation and its potential influence on the solubility of Ra in the near-field**. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. [S.I.], p. 48. 2008.

HAKAM, O. K. et al. Determination and comparison of uranium and radium isotopes activities and activity ratios in samples from some natural water sources in Morocco. **Journal of Environmental Radioactivity**, 57, 2001. 15.

HART, A. Mann-Whitney test is not just a test of medians: differences in spread can be important. **The BMJ**, 323, 2001. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1120984/>>.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 95. ed. [S.I.]: CRC Press, 2014.

HOLLANDER, M.; WOLFE, D. A.; CHICKEN, E. A Distribution-Free Rank Sum Test (Wilcoxon, Mann and Whitney). In: HOLLANDER, M.; WOLFE, D. A.; CHICKEN, E. **Nonparametric Statistical Methods**. 3ª. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc., 2014a. Cap. 4, p. 115-135. ISBN 978-0-470-38737-5.

HOLLANDER, M.; WOLFE, D. A.; CHICKEN, E. A Distribution-Free Test for General Alternatives (Kruskal-Wallis). In: HOLLANDER, M.; WOLFE, D. A.; CHICKEN, E. **Nonparametrical Statistical Methods**. 3ª. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc., 2014b. Cap. 6, p. 204-215. ISBN 978-0-470-38737-5.

HOLLANDER, M.; WOLFE, D. A.; CHICKEN, E. A Distribution-Free Test for Independence Based on Ranks (Spearman). In: HOLLANDER, M.; WOLFE, D. A.; CHICKEN, E. **Nonparametrical Statistical Methods**. 3ª. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc., 2014c. Cap. 8, p. 427-442. ISBN 978-0-470-38737-5.

HOLLANDER, M.; WOLFE, D. A.; CHICKEN, E. Local Regression (Cleveland). In: HOLLANDER, M.; WOLFE, D. A.; CHICKEN, E. **Nonparametrical Statistical Methods**. 3ª. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc., 2014d. Cap. 14, p. 662-667. ISBN 978-0-470-38737-5.

HOROWITZ, A. J. **A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry**. Department of the Interior. [S.I.], p. 142. 1991.

IBAMA. **Instrução Normativa 4, de 13 de abril de 2011: Estabelece procedimentos para elaboração de Projeto de Recuperação de Área Degradada (PRAD) ou Área Alterada**. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais. [S.I.]. 2011.

INB. **IA-UTM-CP-033: Determinação de sódio e potássio por fotometria de chama**. Indústrias Nucleares do Brasil. [S.I.], p. 8pp. 2004.

INB. **IA-UTM-MA-04: Coleta e preparo de amostras ambientais na Unidade de Tratamento de Minério**. Indústrias Nucleares do Brasil. [S.I.], p. 8pp. 2006a.

INB. **IA-UTM-CP-038: Matriz "água" - Análise por ICP**. Indústrias Nucleares do Brasil. [S.I.], p. 7pp. 2006b.

INB. **IA-UTM-CP-031: Determinação potenciométrica de pH em águas**. Indústrias Nucleares do Brasil. [S.I.]. 2007a.

INB. **IA-UTM-MA-04: Determinação de fluoreto em água - eletrodo seletivo**. Indústrias Nucleares do Brasil. [S.I.], p. 7pp. 2007a.

INB. **IA-UTM-CP-052: Determinação de sólidos (totais, em suspensão e dissolvidos) em água**. [S.I.], p. 9. 2007b.

INB. **IA-UTM-CP-032: Determinação de turbidez em águas**. Indústrias Nucleares do Brasil. [S.l.], p. 7. 2007c.

INB. **Programa de Amostragem Ambiental da Unidade de Tratamento de Minérios/INB**. Indústrias Nucleares do Brasil. [S.l.]. 2016.

INB. **Relatório de Gestão do Exercício de 2016**. Indústrias Nucleares do Brasil. [S.l.]. 2017a.

INB. **Relatório Anual**. Indústrias Nucleares do Brasil. [S.l.], p. 47. 2017b.

INB. Obras na barragem de Caldas seguem no prazo. **Site institucional das Indústrias Nucleares do Brasil**, 2019. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br/Detalhe/Conteudo/obras-na-barragem-de-caldas-seguem-no-prazo/Origem/1634>>.

INB. **Relatório Integrado**. Indústrias Nucleares do Brasil. [S.l.]. 2020.

INB. INB instala sistema para leitura automatizada de piezômetros nas barragens da UDC. **Página institucional das Indústrias Nucleares do Brasil**, 2021. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br/Detalhe/Conteudo/inb-instala-sistema-para-leitura-automatizada-de-piezometros-nas-barragens-da-ud/Origem/1634>>.

INB. Monitoração Ambiental. **Página institucional das Indústrias Nucleares do Brasil**, 2022a. Disponível em: <www.inb.gov.br/Sociedade-e-Meio-Ambiente/Meio-Ambiente/monitoracao-ambiental>.

INB. Que atividades são desenvolvidas pela INB atualmente em Caldas? **Página institucional das Indústrias Nucleares do Brasil**, 2022b. Disponível em: <<https://www.inb.gov.br/Detalhe/Conteudo/que-atividades-sao-desenvolvidas-pela-inb-atualmente-em-caldas/Origem/1143>>.

INB. **Plano de Ação de Emergência - Unidade em Descomissionamento de Caldas**. Indústrias Nucleares do Brasil. [S.l.], p. 96. 2022c.

INB. INB Caldas. **Página institucional das Indústrias Nucleares do Brasil**, 2023. Disponível em: <<http://www.inb.gov.br/A-INB/Onde-estamos/Caldas>>.

INMET. Dados Históricos Anuais. **Portal do INMET**, 2022. Disponível em: <<https://portal.inmet.gov.br/dadoshistoricos>>.

JACOBY, W. G. Loess: a nonparametric, graphical tool for depiction relationships between variables. **Electoral Studies**, 19, 2000. 577-613.

JOSSE, J.; HUSSON, F. Selecting the number of components in PCA using cross-validation approximations. **Computational Statistics and Data Analysis**, 6, 2011. 1869-1879.

JOSSE, J.; HUSSON, F. Handling missing values in exploratory multivariate data analysis methods. **Journal de la Société Française de Statistique**, 153, n. 2, 2013. 79-99.

JOSSE, J.; HUSSON, F. missMDA: A package for Handling Missing Values in Multivariate Data Analysis. **Journal of Statistical Software**, 70, n. 1, 2016.

KANNAN, K. S.; MANOJ, K.; ARUMUGAM, S. Labeling Methods for Identifying Outliers. **International Journal of Statistics and Systems**, 10, n. 2, 2015. 231-238.

KASSAMBARA, A. **ggpubr**: 'ggplot2' Based Publication Ready Plots, 2022. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=ggpubr>>.

KASSAMBARA, A.; MUNDT, F. **factoextra**: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses, 2020. Disponível em: <<https://CRAN.R-project.org/package=factoextra>>.

KRMAR, M. et al. Correlations of natural radionuclides in sediment from Danube. **Journal of Geochemical Exploration**, 100, n. 1, 2009. 20-24.

KRUPKA, K. M. et al. **Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d, Values - Volume I: The K_d Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes**. United States Environmental Protection Agency (EPA). [S.I.]. 1999.

KUMAR, S. et al. Distribution coefficients of radionuclides around uranium mining area and effect of different analytical parameters on their determination. **Radionalytical Nuclear Chemistry**, 2014.

LADEIRA, A. C. Q.; GONÇALVES, C. R. Uranium recovery and manganese removal from acid mine drainage. In: RICO, D. P.; BREBBIA, C. A.; ESTEVE, Y. V. **Water Pollution IX**. [S.I.]: WIT Press, 2008. p. 465-474.

LAURIA, D. C.; ALMEIDA, R. R. D. **Radium Isotope Ratio as Indicator of Natural Contamination Input in**. International Conference on Isotopes in Environmental Studies. Monaco: [s.n.]. 2004. p. 151-152.

LAURIA, D. C.; GODOY, J. M. Abnormal high natural radium concentration in surface waters. **Journal of Environmental Radioactivity**, 61, 2002. 159-168.

LE MEUR, M. et al. Characterization of suspended particulate matter in the Moselle River (Lorraine, France): evolution along the course of the river and in different hydrologic regimes. **Journal of Soils and Sediments**, 16, 2015. 1625-1642.

LYNCH, C. F. Relationship of Fluoride in Drinking Water to Other Drinking Water Parameters. **Archives of Environmental Health: An International Journal**, Iowa, 2010. 37-41.

MACULAN, G. G.; ALBERTI, H. L. C. **Avaliação temporal das descargas de sólidos em suspensão nas águas ácidas tratadas da mina Osamu Utsumi/INB**. International Nuclear Atlantic Conference. Belo Horizonte: [s.n.]. 2011.

MAJDALANI, S. A.; TAVARES, A. M. **Status of Uranium in Brazil**. Assessment of uranium deposit types and resources - A worldwide perspective. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2001.

MANIKANDAN, S. Data transformation. **Journal of Pharmacology and Pharmacotherapeutics**, 1, n. 2, 2010. 126-127.

MELLO, J. W. V. D.; ABRAHÃO, W. A. P. Geoquímica da drenagem ácida. In: DIAS, L. E.; MELLO, J. W. V. D. **Recuperação de Áreas Degradadas**. Viçosa: Folha de Viçosa, 1998. p. 45-57.

METCALF, P. E. **Management of Waste from the Mining and Milling of Uranium and Thorium Bearing Ores**. Council for Nuclear Safety. South Africa: [s.n.]. 1990.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Vigilância e controle de qualidade da água para consumo humano**. Brasília: Secretaria de Vigilância em Saúde, 2006.

MISHRA, S. et al. Activity Ratio of Caesium, Strontium and Uranium with Site Specific Distribution Coefficients in Contaminated Soil near Vicinity of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant. **Chromatography Separation Techniques**, 5, n. 6, 2014.

MONIZ, A. C. **Estudo mineralógico de argilas do maciço alcalino de Poços de Caldas**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 138. 1964.

MOREIRA, F. H. D. S. **Interações entre escoamento superficial, hidrossedimentos e radionuclídeos (Pb-210, Ra-226, Ra-228, Th e U) no Alto Ribeirão das Antas**,

Poços de Caldas - MG. Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, p. 138. 2017.

MOTOKI, A. et al. **Nível de denudação atual do Complexo Alcalino de Poços de Caldas, MG-SP.** Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 16. 2004.

NAS. **The Radiochemistry of Radium.** National Research Council. [S.l.], p. 216. 1964.

NÓBREGA, F. A. **Análise de múltiplas variáveis no fechamento de mina - Estudo de caso da pilha de estéril BF-4, mina Osamu Utsumi, INB Caldas, Minas Gerais.** Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, v. [dissertação], 2007.

NURMESNIEMI, E.-T. et al. Sulphate removal from mine water by precipitation as ettringite by newly developed electrochemical aluminium dosing method. **Desalination and Water Treatment**, 217, 2021. 195-202.

OLIVEIRA, M. C. G. D. Correlação entre Movimentos de Massa e Pluviosidade para o Município de Florianópolis, SC. **Trabalho de Conclusão de Curso**, 2021. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/187888>>.

OLIVEIRA, P. E. D. S. D. **Avaliação da qualidade dos sedimentos fluviais no entorno da mina de urânio de Caldas.** Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, v. [dissertação], 2016.

OMS. **Uranium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.** Organização Mundial de Saúde. [S.l.], p. 23. 2004.

PATERSON, E.; GOODMAN, B. A.; FARMER, V. C. The chemistry of aluminium, iron and manganese oxides in acid soils. In: PATERSON, E.; GOODMAN, B. A.; FARMER, V. C. **The Chemistry of Oxides in Acid Soils.** [S.l.]: [s.n.], 1991.

PEREIRA, W. D. S. et al. Análise de agrupamento na avaliação do comportamento de elementos químicos estáveis e parâmetros físico-químicos em efluente de mineração de urânio. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, 2014.

PEREIRA, W. D. S. et al. Assessment of uranium release to the environment from a disabled uraniummine in Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, 188, 2018. 18-22. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0265931X17305568>>.

PEREIRA, W. D. S. et al. Evaluation of the radiological quality of water released by a uranium mining in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, 2020. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-020-09672-6>>.

PEREIRA, W. S. et al. Radiological quality of wastewater released from a waste dam containing natural radionuclides. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2021. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1007/s10967-021-07973-9>>.

QGIS.ORG. Geographic Information System. **QGIS Association**. Disponivel em: <<https://www.qgis.org>>.

R CORE TEAM. **R: A Language and Environment for Statistical Computing**, 2022. Disponivel em: <<https://www.R-project.org/>>.

ROUSSEEUW, P. J.; HUBERT, . Robust statistics for outlier detection. **WIREs Data Mining and Knowledge Discovery**, 1, n. 1, 2011. 73-79. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1002/widm.2>>.

ROYSTON, J. P. An Extension of Shapiro and Wilk's W Test for Normality to Large Samples. **Applied Statistics**, 31, n. 2, 1982. 115. Disponivel em: <<https://www.jstor.org/stable/10.2307/2347973?origin=crossref>>.

SARKAR, D. **Lattice: Multivariate Data Visualization with R**, 2008.

SARMIENTO, A. M. et al. Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain). **Applied Geochemistry**, 24, 2008. 697-714.

SAVVIN, S. B. Analytical use of arsenazo III: Determination of thorium, zirconium, uranium and rare earth elements. **Talanta**, 8, n. 9, 1961. Disponivel em: <[https://doi.org/10.1016/0039-9140\(61\)80164-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(61)80164-1)>.

SCHRÖER, G.; TRENKLER, D. Exact and randomization distributions of Kolmogorov-Smirnov tests two or three samples. **Computational Statistics & Data Analysis**, 20, n. 2, 1995. 185-202. Disponivel em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016794739400040P>>.

SEQUEIRA, C. D. **Tratamento de Efluentes Resultantes da Exploração de Urânio**. Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, p. 69. 2008.

SEQUINEL, R.; ARRÚA, M. E. P.; COSTA, W. Um levantamento das concentrações dos íons NO_3^- , PO_4^{3-} , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes nas águas do Rio Verde e sua correlação com atividades humanas existentes na área. **Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, Ponta Grossa, 17, n. 1, 2011. 29-37.

SILVA, A. M. **Remoção do Manganês e do Sulfato de Água de Mina**. Universidade Estadual de Minas Gerais. Ouro Preto, p. 127. 2012.

SIMATE, G. S.; NDLOVU, S. Acid mine drainage: Challenges and opportunities. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2, 2014. 19.

SINGH, S.; RANI, A.; MAHAJAN, R. K. Ra-226, Th-232 and K-40 analysis in soil samples from some areas of Punjab and Himachal Pradesh, India using gamma ray spectrometry. **Radiation Measurements**, 39, n. 4, 2005. 431-439. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2004.09.003>>.

SLOOT, H. A. V. D.; HEASMAN, L.; QUEVAUVILLER, P. **Harmonization of Leaching/Extraction Tests**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1997.

STURCHIO, N. C.; BOHLKE, J. K.; MARKUN, F. J. Radium isotope geochemistry of thermal waters, Yellowstone National Park, Wyoming, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1993. 1203-1214.

TARGA, D. A. **Diagnóstico hidrogeológico-geotécnico por meio de análise estrutural na mina Osamu Utsumi (Poços de Caldas - MG)**. Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, p. 74. 2018.

TARGA, D. A. **Análise da geração de drenagem ácida de mina em pilha de rejeito sulfetada a partir de levantamento geofísico e dados hidroquímicos**. Rio Claro: Universidade Estadual Paulista, 2020.

TARGA, D. A. et al. Structural analysis and geophysical survey for hydrogeological diagnosis in uranium mine, Poços de Caldas (Brazil). **Springer Nature**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0309-7>>.

TAUHATA, L. et al. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. 9ª. ed. Rio de Janeiro: Instituto de Radioproteção e Dosimetria, 2013.

TAVARES, T. **Investigação de anomalias hidrogeoquímicas de bário em aquíferos do Estado de São Paulo**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 287. 2013.

TAYLOR, B. E.; WHEELER, M. C.; NORDSTROM, D. K. Stable isotopo geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pirite. **Geochemica et Cosmochimica Acta**, 48, 1984. 2669-2678.

TEMPL, M.; GUSSENBAUER, J.; FILZMOSE, P. Evaluation of robust outlier detection methods for zero-inflated complex data. **Journal of Applied Statistics**, 2019. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1080/02664763.2019.1671961>>.

THODE, H. C. Testing For Normality, 2002. Disponivel em: <<https://www.taylorfrancis.com/books/9780203910894>>.

U.S. EPA. **Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d, Values - Volume I: The K_d Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes**. United States Environmental Protection Agency. [S.l.], p. 212. 1999a.

U.S. EPA. **Understanding Partition Coefficient, K_d, Values Volume II: Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (3H), and Uranium**. United States Environmental Protection Agency. [S.l.], p. 341. 1999b.

U.S. EPA. **Understanging Variation in Partition Coefficient, K_d, Values – Volume III: Review of Geochemistry and Available K_d Values for Americium, Arsenic, Curium, Iodine, Neptunium, Radium, and Technetium**. United States Environmental Protection Agency. [S.l.], p. 341. 2004.

WICKHAM, H. **ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis**. ISBN 978-3-319-24277-4, 2016. Disponivel em: <<https://ggplot2.tidyverse.org>>.

WU, W.-M. et al. Pilot-Scale in Situ Bioremediation of Uranium in a Highly Contaminated Aquifer. 2. Reduction of U(VI) and Geochemical Control of U(VI) Bioavailability. **Environmental Science & Technology**, 40, n. 12, 2006. 3986–3995.

ZHANG, S. et al. Applications of water-stable metal-organic frameworks in the removal of water pollutants: A review. **Environmental Pollution**, 291, 2021.

ZHANG, T. et al. Co-precipitation of Radium with Barium and Strontium Sulfate and Its Impact on the Fate of Radium during Treatment of Produced Water from Unconventional Gas Extraction. **Environmental Science & Technology**, 48, 2014. 4596-4603.