UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE - UNICENTRO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E AMBIENTAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

THIAGO HENRIQUE RIBEIRO

CONTROLE DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA DE CARVÃO POR MEIO DE *WETLANDS* CONSTRUÍDOS

IRATI
2021

THIAGO HENRIQUE RIBEIRO

CONTROLE DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA DE CARVÃO POR MEIO DE *WETLANDS* CONSTRUÍDOS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de mestre em Engenharia Sanitária e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, área de concentração em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos, da Universidade Estadual do Centro-Oeste-UNICENTRO.

Orientadora: Prof. Dra. Jeanette Beber de Souza

IRATI

2021

Catalogação na Publicação
Rede de Bibliotecas da Unicentro

Ribeiro, Thiago Henrique

R484c Controle de drenagem ácida de mina de carvão por meio de *wetlands* construídos / Thiago Henrique Ribeiro. – – Irati, 2021.

xii, 106 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, área de concentração em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos, 2021.

Orientadora: Jeanette Beber de Souza

Banca examinadora: Jeanette Beber de Souza, Cristiane Kreutz, Izabel Passos Bonete

Bibliografia

1. Drenagem ácida de mina. 2.*Wetlands* construídos. 3. Remoção de ferro. 4. Remoção de manganês. 5. Elevação de pH. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

CDD 628.4

TERMO DE APROVAÇÃO

Thiago Henrique Ribeiro

Controle de drenagem ácida de mina de carvão por meio de *wetlands* construídos

Dissertação aprovada em 08/03/2021, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Sanitária e Ambiental, área de concentração em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos, da Universidade Estadual do Centro-Oeste, pela seguinte Banca Examinadora:

Dra. Jeanette Beber de Souza
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Orientadora e Presidente da Banca

Dra. Cristiane Kreutz
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Izabel Passos Bonete
Universidade Estadual do Centro-Oeste

Irati-PR, 08 de março de 2021.

Impresso com recursos públicos por joelma na UNICENTRO

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por sempre me guiar e me iluminar ao longo do meu caminho.

À minha esposa e amiga Patrícia por todo amor, companheirismo e apoio incondicional. À minha filha Mariana que mesmo com poucos meses de idade se viu obrigada a me acompanhar nos deslocamentos até Irati e até mesmo a participar das aulas. Aos meus pais Anselmo e Maria, e a toda minha família, que sempre me apoiaram e incentivaram mesmo à distância.

À minha orientadora Prof. Dra. Jeanette Beber de Souza, por acreditar no meu potencial, pela imensa compreensão, incentivo e pelos ensinamentos compartilhados.

A todos os professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária da UNICENTRO-PR, por todo o conhecimento que transmitiram e por estarem sempre à disposição. À Joelma Fedalto pela motivação e por ser sempre tão solícita.

Aos membros da banca examinadora que aceitaram participar e colaborar com esse trabalho.

À minha cunhada Prof. Dra. Bruna Fontes Ferraz que prontamente se ofereceu para realizar a revisão ortográfica dessa dissertação.

Ao Engenheiro de Minas Nilo Schneider que abriu as portas da empresa e permitiu a coleta das amostras, além de fornecer valiosas informações que contribuíram muito para a realização desse trabalho.

À Agro Mercantil Kraemer Eireli que disponibilizou o local para a montagem e execução dos experimentos.

À Engenheira Ambiental Karoline Souza Cardoso por toda a ajuda e paciência na realização dos ensaios laboratoriais.

Aos colegas do PPGESA pela parceria ao longo de nossa caminhada.

A todos que de alguma forma participaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A drenagem ácida de mina – DAM – caracteriza-se como um significativo impacto ambiental decorrente da mineração de carvão, que deve ser devidamente tratada de forma a não causar grandes danos aos recursos naturais. No âmbito dos tratamentos passivos da DAM, destacam-se os *wetlands* construídos por ser uma tecnologia de fácil operação e de baixo custo. Diante do exposto, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar o desempenho de dois *wetlands* construídos de fluxo vertical (WCFV) em escala de microcosmo, operado em bateladas, para o tratamento de drenagem ácida de mina proveniente de pilhas de rejeito de mineração de carvão. O meio suporte foi composto por uma camada basal de calcário ou granito e uma camada de composto orgânico, formada por solo arenoso, esterco bovino e cascas de pinus. A macrófita utilizada como cobertura vegetal nos dois *wetlands* foi a do gênero *Typha*, conhecida como Taboa. Os sistemas de tratamento foram avaliados a partir do aumento do pH, redução da acidez e eficiência de remoção de ferro e manganês nos efluentes após o período de detenção hidráulica de 24 horas. Além disso, realizou-se a comparação estatística entre os resultados obtidos nos dois diferentes tipos de WCs. O *wetland* construído de base calcítica (WCC) apresentou uma elevação de pH superior ao *wetland* construído de base granítica (WCG), cuja maior elevação média observada foi de 2,8 para 5,8. Os maiores valores em termos da redução da acidez foram de 76,9% no WCC e de 63,8% no WCG. Não houve diferença estatística significativa entre os dois sistemas de tratamento em termos de remoção de metais, sendo que as eficiências de remoção de ferro e de manganês alcançaram, nessa ordem, os patamares de 60,9% e 49,3% no sistema de tratamento composto por calcário e de 59,0% e 45,0% naquele construído com granito. Desse modo, ficou comprovada a aplicabilidade dos *wetlands* construídos no tratamento de drenagens ácidas de mina. Porém, para efluentes com valores de pH muito baixos e com alta concentração de metais, ressalta-se que essa tecnologia deve ser utilizada como uma alternativa conjugada a outros tipos de tratamento.

Palavras-chave: Drenagem ácida de mina. *Wetlands* construídos. Remoção de ferro. Remoção de manganês. Elevação de pH.

ABSTRACT

Acid mine drainage - AMD is characterized as a significant environmental impact resulting from coal mining, which must be properly treated so as not to cause major damage to natural resources. In the ambit of passive treatments from AMD, constructed wetlands stands out for being a technology of easy operation and low cost. In view of the above, the present research aimed to evaluate the performance of two vertical flow constructed wetlands (VFCW) on a microcosm scale, operated in batches, for the treatment of acid mine drainage from coal mining waste piles. The support medium was composed by a basal layer of limestone or granite and a layer of organic compound, formed by sandy soil, bovine manure and pine bark. The macrophyte used in the two wetlands was *Typha*, known as Taboa. The treatment systems were evaluated based on the increase in pH, the reduction of acidity and the efficiency of removing iron and manganese in the effluents after the 24-hour hydraulic detention period. In addition, a statistical comparison was made between the results obtained in the two different types of CWs. The calcite-based wetland (CCW) showed a pH increase higher than the granite-based wetland (GCW), whose highest average increase was from 2,8 to 5,8. The highest values in terms of acidity reduction were 76,9% in the CCW and 63,8% in the GCW. There was no statistically significant difference between the two treatment systems in terms of metal removal, with iron and manganese removal efficiencies reaching, in that order, levels of 60,9% and 49,3% in the treatment system composed of limestone and 59,0% and 45,0% in that built with granite. Thus, the applicability of constructed wetlands in the treatment of acid mine drainage has been proven. However, for effluents with very low pH values and with a high concentration of metals, it is emphasized that this technology should be used as an alternative combined with other types of treatment.

Keywords: Acid mine drainage. Constructed wetlands. Iron removal. Manganese removal. pH rise.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Método de lavra por câmaras e pilares. 19
Figura 2 - Esboço do equipamento de jigagem. 20
Figura 3 - Principais impactos causados pela DAM. 22
Figura 4 – Classificação das drenagens da indústria de mineração em relação ao pH..... 25
Figura 5 - Representação do intemperismo de minerais sulfeto, formação de DAM, acidificação do meio, lixiviação de metais (M^+) e transporte até as águas subterrâneas..... 26
Figura 6 - Tipos de wetlands construídos. 34
Figura 7 – Tipos de wetlands construídos mais utilizados. 34
Figura 8 – Comparação entre a necessidade de energia para operação e manutenção em relação à requerida entre os diferentes tipos de wetlands construídos. 35
Figura 9 - Principais constituintes do WCFVD. 36
Figura 10 - Localização do município de Figueira. 43
Figura 11 - Perfil esquemático do sistema de tratamento. 46
Figura 12 - Experimento composto por dois wetlands construídos de fluxo vertical descendente, com camada basal de calcário calcítico (esquerda) e granito (direita), plantados com Typha, no local da instalação. A (alimentação) e S (saída do efluente). 46
Figura 13 - Local da coleta das amostras brutas. 48
Figura 14 - Fluxograma da análise para determinação do ferro total. 51
Figura 15 - Fluxograma da análise para determinação do manganês. 53
Figura 16 – Boxplot dos valores de pH no afluente e nos dois tipos de wetlands. 60
Figura 17 – Avaliação da acidez proveniente das amostras do afluente e dos efluentes. 67
Figura 18 - Eficiência na redução da acidez. 74
Figura 19 –Boxplot para avaliação dos dados da concentração de ferro. 76
Figura 20 - Eficiência na remoção do ferro. 83
Figura 21 – Plotagem dos dados referentes à concentração de manganês no afluente e nos efluentes dos wetlands no primeiro ensaio. 87
Figura 22 - Eficiência na remoção do manganês. 94

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais minerais associados à drenagem ácida de mina 23
Quadro 2 – Principais propriedades da drenagem ácida de mina e seus impactos gerados. 27
Quadro 3 – Principais vantagens e desvantagens dos tratamentos ativo e passivo. 29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados referentes aos estudos realizados sobre o tratamento de drenagem ácida por meio da utilização de wetlands construídos. 41
Tabela 2 – Tempos de ciclo do tratamento 48
Tabela 3 - Parâmetros e métodos utilizados na caracterização das amostras. 49
Tabela 4 – Dados da estatística descritiva do pH do afluente e dos efluentes dos dois tipos de wetlands nas três bateladas de ensaios. 61
Tabela 5 - Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para os dados de pH do afluente e dos efluentes 62
Tabela 6 - Testes estatísticos para comparação entre os resultados de pH do afluente e dos efluentes dos wetlands de base calcítica e granítica. 64
Tabela 7 - Média, mediana, desvio padrão, máximo e mínimo da acidez do afluente e dos efluentes dos dois tipos de wetlands construídos. 69
Tabela 8 - Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para os dados da acidez do afluente e dos efluentes dos dois tipos de wetlands. 71
Tabela 9 - Resultados das análises estatísticas para comparação entre os resultados da acidez obtidos nos afluentes e efluentes. 73
Tabela 10 - Resultados da estatística descritiva da concentração de ferro no afluente e nos efluentes dos wetlands. 78
Tabela 11 - Teste de normalidade de Shapiro-Wilk dos dados concernentes à concentração de ferro total no afluente e efluentes. 80
Tabela 12 - Comparação entre os dados relativos à concentração de ferro total do afluente e dos efluentes dos wetlands por meio de testes estatísticos. 82
Tabela 13 - Estatística descritiva apresentando os valores de média, mediana, desvio padrão, mínimo e máximo da concentração de manganês no afluente e nos efluentes. 89
Tabela 14 - Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para os dados da concentração de manganês do afluente e dos efluentes. 91
Tabela 15 - Análise estatística da comparação entre os dados da concentração de manganês no afluente e nos efluentes dos wetlands construídos. 93

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

2 OBJETIVOS 16

2.1 Objetivo Geral 16

2.2 Objetivos Específicos 16

3 REFERENCIAL TEÓRICO 17

3.1 Carvão Mineral 17

3.2 A Mineração de Carvão 18

3.3 Problemas Ambientais Associados à Mineração 20

3.4 Drenagem Ácida de Mina (DAM) 23

3.5 Formas de Tratamento de DAM 28

3.6 Mecanismos de remoção de ferro em tratamentos passivos 29

3.7 Mecanismos de remoção de manganês no tratamento por *wetlands* 31

3.8 Acidez e alcalinidade da DAM 32

3.9 *Wetlands* 33

3.9.1 Aspectos construtivos dos *wetlands* 37

3.9.2 Tratamento de DAM por meio de *wetlands* construídos 40

4 METODOLOGIA 43

4.1 Caracterização da Área de Coleta das Amostras 43

4.2 Características da Área de Realização dos Experimentos com os *Wetlands* 44

4.3 Construção dos *Wetlands* para Tratamento da Drenagem Ácida de Mina 45

4.4 Alimentação, Coleta e Preparação das Amostras 47

4.5 Análises Químicas 49

4.6 Cálculos da eficiência dos *wetlands* construídos 53

4.7 Tratamento dos dados 54

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 59

5.1 Avaliação do potencial hidrogeniônico - pH 59

5.2 Avaliação da acidez 66

5.3 Avaliação da redução de ferro total 75

5.4 Avaliação da concentração de manganês 86

6 CONCLUSÕES 97

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 99

8 REFERÊNCIAS 100

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um recurso energético não renovável, formado pela deposição em camadas sobrepostas de material orgânico, ao logo de milhares de anos, em ambientes saturados de água, que sofrem transformações bioquímicas e geoquímicas. Trata-se de um recurso mineral de grande importância para a produção de energia elétrica, utilizado como fonte de calor em indústrias (CARRISSO; POSSA, 1995).

Esse recurso é composto por átomos de carbono, oxigênio, nitrogênio, enxofre, associados a outros elementos rochosos (como arenito, siltito, folhelhos e diamictitos), e minerais, como a pirita. Pode ser dividido em dois grandes grupos de acordo com o teor de energia do carvão: baixa qualidade como linhito e sub-betuminoso e alta qualidade como a hulha, que por sua vez, pode ser subdividida nos tipos betuminoso e antracito, sendo o primeiro grupo aquele encontrado nas reservas minerais brasileiras (ANEEL, 2008).

O carvão mineral pode ser extraído por meio de lavra a céu aberto ou subterrânea, sendo que a seleção do método de extração depende das características geológicas do corpo mineral, da topografia do terreno, dos custos envolvidos, dos impactos ambientais, dentre outros fatores (DARLING, 2011). Não obstante ao método de lavra, o processo de extração e beneficiamento do carvão gera resíduos, compostos basicamente por materiais carbonosos, pirita e argilominerais. Esses rejeitos e estéreis, quando em contato com o oxigênio do ar, água e bactérias do gênero *Thiobacilus ferroxidans*, oxidam-se e formam a drenagem ácida de mina (DAM), que apresenta caráter ácido e com elevada presença de metais (FUNGARO; IZIDORO, 2006).

Segundo Mello, Duarte e Ladeira (2014) a DAM na mineração é gerada principalmente pela oxidação do mineral pirita (FeS_2), sendo caracterizada, na maioria das vezes, por baixos valores de pH (por vezes inferiores a 3,5), altas concentrações de sulfato (valores atingindo até 2000 mg L^{-1}) e cátions metálicos em concentrações superiores àquelas normalmente encontradas em ambientes naturais.

A DAM, quando não tratada corretamente, pode vir a provocar contaminação de corpos hídricos tanto superficiais quanto subterrâneos, causando consideráveis impactos ambientais e alterações nos compartimentos ambientais e ecossistemas.

Para que a atividade de extração de carvão possa ocorrer de forma a não causar danos severos ao meio ambiente, em especial aos recursos hídricos, faz-se necessário o emprego de técnicas de remediação e de tratamento dos efluentes provenientes da drenagem ácida de mina.

Técnicas de remediação da DAM podem ser divididas em dois grandes grupos de tratamento, os ativos e os passivos. Os tratamentos ativos caracterizam-se pela melhoria da qualidade da água através da utilização contínua de algum tipo de energia artificial e/ou da inserção de reagentes (bio)químicos ao sistema, além de aportes contínuos para operação e manutenção do sistema. Os passivos, por sua vez, caracterizam-se pela utilização de materiais não artificiais que promovam o tratamento do efluente, por meio de processos físicos, geoquímicos e biológicos naturais. Os tratamentos biológicos passivos dependem de atividade bacteriana, como um catalisador bacteriano para a oxidação de Fe e Mn, da geração de alcalinidade e da remoção dos metais por meio da redução microbiana dos sulfatos, junto à remoção dos metais via adsorção e reações de troca com a matéria orgânica. Os tratamentos geoquímicos passivos dependem da reação do efluente com materiais geradores de alcalinidade, como calcários e escórias de aço alcalinas (YOUNGER; BANWART; HEDIN, 2002; SKOUSEN et al., 2016).

Quanto aos tratamentos passivos de drenagem ácida de mina, os *wetlands* construídos (WCs) figuram como uma opção técnica e economicamente viável para o tratamento de águas residuárias, devido aos baixos custos de construção, operação e manutenção em comparação com outras formas de tratamento. Por demandar pouca utilização de mão de obra durante seu funcionamento, suportar flutuações no fluxo e facilitar a reutilização e reciclagem da água, os WCs são um sistema energeticamente sustentável, tendo em vista que utilizam apenas energia natural para reduzir os poluentes, além de se encaixarem harmoniosamente na paisagem (DAVIS, 1995 *apud* CHEN et al., 2006).

Os *wetlands* construídos são ecossistemas projetados, construídos e operados com a finalidade de tratamento de águas residuárias, manipulando, para isso, os processos físicos, químicos e biológicos simultâneos que ocorrem nos *wetlands* naturais (WU; VYMAZAL; BRIX, 2019).

Conforme Dotro et al. (2017) os WCs podem ser subdivididos em sistemas de fluxo superficial e sistemas de fluxo subsuperficial, sendo que estes últimos, por sua vez, são caracterizados de acordo com a direção do fluxo de água, em *wetlands* construídos de fluxo subsuperficial horizontal (WCFH) e *wetlands* construídos de fluxo subsuperficial vertical (WCFV).

Os WCFH normalmente são formados por um leito de cascalho plantado com macrófitas, onde a água, mantida abaixo da superfície do leito, flui horizontalmente da entrada para a saída do sistema. Já os WCFV distribuem água pela superfície de uma camada

constituída, geralmente, por areia ou cascalho, plantada com macrófitas. A água é tratada à medida que se infiltra pela zona de raízes das plantas (KADLEC; WALLACE, 2009).

Na presente pesquisa foi avaliado o comportamento de *wetlands* construídos de fluxo vertical descendente, formados por um substrato constituído por britas de calcário ou granito, solo e matéria orgânica, com macrófitas do gênero *Typha* (Taboa), como alternativa à redução de acidez (elevação do pH) e redução da concentração de metais provenientes da drenagem ácida de uma mina de carvão.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência de um sistema de *wetlands* construídos de fluxo vertical (WCFV) em escala de microcosmo, operados em bateladas, para o tratamento de drenagem ácida de mina proveniente de pilhas de rejeito de mineração de carvão, visando redução da acidez do efluente (aumento do pH) e redução das concentrações de ferro e manganês.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o comportamento do pH e da acidez do efluente proveniente das pilhas de rejeitos do processo de beneficiamento do carvão submetido ao tratamento por *wetland* construído.
- Verificar a eficiência de remoção de ferro (Fe) e manganês (Mn) pelo método de tratamento.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Carvão Mineral

Um mineral pode ser definido como um sólido homogêneo, cristalino, inorgânico, cuja ocorrência é natural e com composição química definida (JORDT-EVANGELISTA, 2002). Por não possuir esta última característica, o carvão mineral não é rigorosamente um mineral, sendo, portanto, um recurso energético (CHAVES, 2008). Trata-se do combustível não renovável de maior abundância no planeta, sendo conhecido pela civilização há vários séculos. Sua exploração mineral permitiu o desenvolvimento de cidades em torno de minas de carvão, impulsionou grandes eventos, como a Revolução Industrial na Europa, além de ter viabilizado a criação da máquina a vapor em locomotivas, navios, guindastes, entre outros equipamentos valorosos, que se tornaram mecanismos de trocas e comercialização em escala global (GOMES; CRUZ; BORGES, 2003).

No Brasil, as ocorrências de carvão estão concentradas na região Sul do país, cuja descoberta ocorreu em 1795 no Rio Grande do Sul e em 1822 em Santa Catarina; porém, a mineração de carvão foi intermitente e primitiva por várias décadas. O consumo nacional passou por alguns momentos de ápice, como por ocasião da Primeira Guerra Mundial, no Governo Getúlio Vargas, devido à promulgação de lei que obrigava o consumo de 20% do carvão nacional, à criação da Companhia Siderúrgica Nacional e devido à criação do Plano Nacional do Carvão. No entanto, em 1990, houve a desregulamentação, com desobrigação de compra de carvão metalúrgico nacional pelas siderúrgicas, o que ocasionou uma queda drástica na extração de carvão (GOMES et al., 1998; GOMES; CRUZ; BORGES, 2003).

Atualmente, a extração de carvão mineral está concentrada no Rio Grande do Sul, no sudeste de Santa Catarina, e no Paraná, que possui apenas uma única mina.

As camadas de carvão das jazidas brasileiras fazem parte da formação Rio Bonito, situada estratigraficamente na porção inferior do pacote de rochas sedimentares da Bacia do Paraná, de idade Permiana, ou seja, com cerca de 260 milhões de anos. Nessa bacia, os estratos sedimentares de carvão são verticalmente heterogêneos, pouco espessos e com baixa concentração de matéria orgânica (GOMES et al., 1998; GOMES; CRUZ; BORGES, 2003).

A qualidade do carvão é definida de acordo com parâmetros geométricos e físico-químicos. Dentre os geométricos, destacam-se a espessura, cobertura, extensão em área, encaixantes próximas, padrão estrutural, entre outros. Os parâmetros físico-químicos, por sua vez, levam em conta matéria volátil, poder calorífico, refletância de vitrinitas (*rank*), relação

entre matéria orgânica e matéria inorgânica numa camada de carvão, além da análise das características da matéria inorgânica presente (GOMES et al., 1998; GOMES, 2002; GOMES; CRUZ; BORGES, 2003).

No carvão brasileiro, a qualidade varia do Sul para o Norte, ou seja, o teor de cinzas diminui e o teor de enxofre aumenta nesse sentido. O carvão possui um altíssimo teor de matérias voláteis, o que desvirtua uma classificação pelos critérios de *ranking*, isto é, a quantidade de matérias voláteis corresponde a um carvão de alto voláteis, embora seu comportamento à coqueificação seja mais próximo de um carvão classificado como médio voláteis (CHAVES, 2008).

O carvão mineral produzido no Estado do Paraná é classificado como sub-betuminoso, alto volátil, utilizado para a queima em fornalhas, tendo em vista que libera grande quantidade de gases combustíveis, favorecendo, assim, a manutenção da chama (CARBONÍFERA DO CAMBUÍ, 2020).

3.2 A Mineração de Carvão

A lavra do carvão mineral pode ocorrer a céu aberto ou ser subterrânea. A seleção do método de extração depende de vários fatores, entre eles: profundidade; espessura; inclinação; qualidade do carvão; geologia e topografia da área; impacto econômico e custo do método selecionado; condições geomecânicas do maciço; presença de corpos d'água e aquíferos; impactos ambientais; e requisitos de recuperação ambiental (DARLING, 2011).

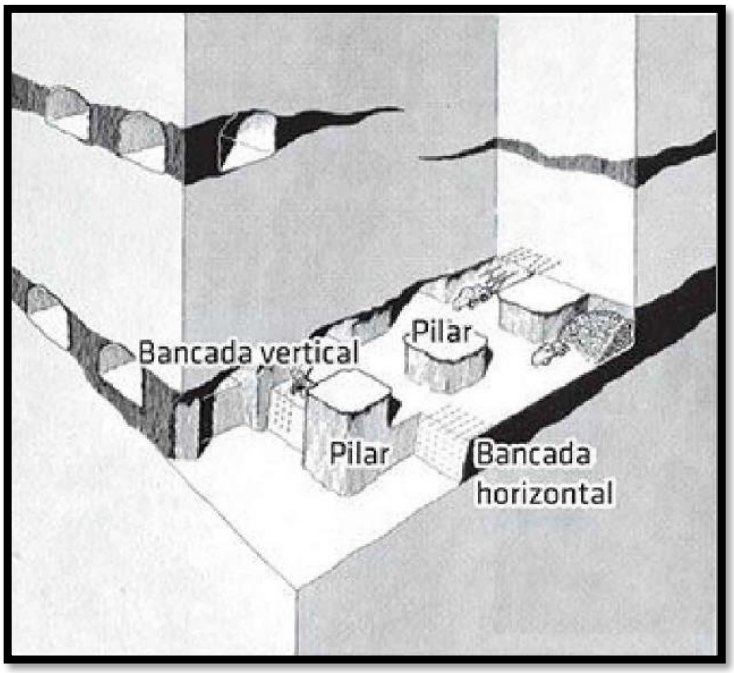
A mineração subterrânea compreende vários métodos aplicados a depósitos de carvão, bem como de outros minerais, que não podem ser extraídos a céu aberto e que estão localizados em profundidades superiores a 200 m, ou em profundidades rasas, mas que não são tecnicamente viáveis para serem explorados superficialmente, sendo os métodos mais comuns o *longwall mining* e o de câmaras e pilares (HYDER, 2017).

De acordo com Figueiredo e Curi (2004), no método de câmaras e pilares, as operações de produção são conduzidas em aberturas denominadas câmaras, que permitem a extração do minério. Esse método provém acesso de pessoal, equipamentos, circulação de ar, entre outros. Entre as aberturas, são deixados *in loco* alguns pilares remanescentes de minério, com o intuito de garantir a segurança estrutural da mina e limitar os vãos dos tetos das câmaras vizinhas (Figura 1).

O ciclo da lavra subterrânea é composto pelas etapas de desmonte do minério por explosivos ou mineradores contínuos; carregamento do minério e limpeza das frentes de lavra

para a retirada do estéril residual; transporte horizontal (do material desmontado) em subsolo e vertical do subsolo até a superfície. Este último é realizado por meio de vagonetas sobre trilhos, correias transportadoras, *shuttle car* (carros transportadores especialmente adaptados) ou caminhões rebaixados até uma planta de beneficiamento localizada em superfície (CURI, 2017).

Figura 1 - Método de lavra por câmaras e pilares.



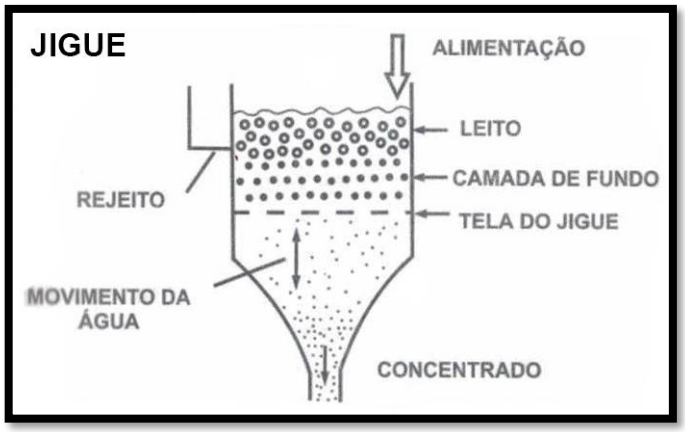
Fonte: Adaptado de CURI (2017).

O carvão é um material heterogêneo em termos de constituição petrográfica e estrutural e, por possuir uma vasta quantidade de poros, trincas, interfaces e capilaridades, torna-se um sólido pré-fraturado. Dessa forma, tendo em vista a "fraqueza" do carvão, a cominuição é realizada por meio de britadores especiais. Normalmente, para a britagem primária, utiliza-se um britador Bradford, enquanto na britagem secundária, um britador de impacto ou de mandíbulas. A moagem pode ser realizada por meio de moinhos de rolo, de martelos ou, até mesmo, de moinhos Raymond (CHAVES, 2008; CHAVES; PERES, 2003).

Como o carvão possui grande quantidade de água, seja nos vazios estruturais ou mesmo em sua superfície, sua classificação granulométrica torna-se mais difícil por meio de peneiras. Sendo assim, a concentração gravítica é a forma de tratamento mais aplicada. Trata-se de um método no qual as partículas, devido à diferença de densidade, tamanhos e formas, são distribuídas para diferentes locais em consequência da força gravitacional ou da força centrífuga (CHAVES, 2008; LINS, 2018).

Segundo Lins (2018), dentre os equipamentos aplicados a este fim, destacam-se os jigues, mais apropriados para a separação do carvão mineral dos materiais considerados rejeitos. A separação das partículas minerais ocorre em virtude da diferença de densidade entre elas, quando submetidas a um leito dilatado por uma corrente pulsante de água, que provoca a estratificação dos minerais (Figura 2).

Figura 2 - Esboço do equipamento de jigagem.



Fonte: Adaptado de LINS (2018).

O principal rejeito do beneficiamento do carvão é a pirita, um dissulfeto de ferro (FeS_2), que, por ocasião de sua disposição em pilhas a céu aberto, propicia a formação de drenagem ácida de mina (DAM), sendo esta uma das principais fontes de contaminação do meio ambiente pela atividade de mineração de carvão.

3.3 Problemas Ambientais Associados à Mineração

De acordo com a Resolução CONAMA nº 1, de 23 de janeiro de 1986, um impacto ambiental pode ser descrito como qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais (BRASIL, 1986).

É indubitável a importância da mineração para o desenvolvimento e bem-estar da sociedade, pois é através dela que há a obtenção de minerais essenciais à fabricação da grande maioria dos bens materiais utilizados pela população, além de ser um setor que contribui para a geração de emprego e renda no país.

Todavia, as atividades de mineração, independente do porte do empreendimento, do método de lavra ou mesmo das técnicas de beneficiamento, causam algum tipo de impacto negativo ao meio ambiente, como, por exemplo, alteração dos aspectos paisagísticos locais, emissão de particulados (poeiras e gases), impacto sonoro, supressão de vegetação, subsidência do terreno, erosão do solo, contaminação de corpos hídricos, alterações no lençol freático, entre outros.

Fungaro e Izidoro (2006) apontam a disposição em pilhas de resíduos sólidos estéreis e rejeitos como sendo o principal problema ambiental atrelado à exploração do carvão, pelo fato de esses materiais possuírem em sua composição mineralógica grande quantidade de sulfetos de ferro, que se oxidam em contato com a presença do ar, da água e da ação de bactérias, como *Thiobacilus ferroxidans.* Tal fenômeno desencadeia um processo de acidificação das águas e dissolução de metais denominado de drenagem ácida de mina (DAM).

Mesmo pequenas frações de minerais sulfeto presentes no minério, carvão ou rejeitos de mineração possuem o potencial de propiciar degradação ambiental significativa que pode durar longos períodos de tempo (YOUNGER; BANWART; HEDIN, 2002).

De acordo com Souza (2015) as drenagens ácidas causam os seguintes impactos ao meio ambiente:

- Severas ameaças à saúde para as espécies aquáticas, ao hábitat nativo e à vida das plantas;
- Poluição das águas subterrâneas e de superfície;
- Deterioração da qualidade do solo;
- Liberação de metais pesados;
- Liberação de metais pesados contidos no solo.

A drenagem ácida de mina pode contaminar tanto os recursos hídricos superficiais quanto os subterrâneos. A exposição de rejeitos de mineração ao intemperismo produz soluções ácidas com altos teores de metais, que podem influenciar a composição química de águas subterrâneas, contribuindo para sua contaminação (CAMPANER; LUIZ-SILVA, 2009; CAMPANER; LUIZ-SILVA; MACHADO, 2014).

Silva (2009) considera a DAM, proveniente de sulfetos metálicos e carvão, como um dos principais problemas ambientais decorrentes da atividade de mineração, sendo responsável pela alteração da qualidade dos recursos hídricos nas imediações das jazidas.

Nos sistemas aquáticos lóticos, a DAM pode causar impactos diretos e indiretos nos organismos, comprometendo a estrutura do ecossistema. De forma geral, tais impactos podem

ser classificados como químicos, físicos, biológicos e ecológicos (Figura 3). Independente da classificação, os impactos gerados pela drenagem ácida de mina podem culminar com a eliminação de espécies, simplificação da cadeia alimentar e significativa redução da estabilidade ecológica (GRAY, 1997).

Ainda segundo o mesmo autor, a drenagem ácida de mina é um poluente composto por vários fatores, como, acidez, salinização, toxicidade proveniente dos metais e processos de sedimentação, cuja importância varia de acordo com os diferentes locais afetados.

Figura 3 - Principais impactos causados pela DAM.

Químicos	Físicos	Biológicos	Ecológicos
• Aumento da acidez • Redução do pH • Destruição do sistema tampão • Aumento na concentração de metais solúveis • Aumento de metais particulados	• Alteração do substrato • Aumento na velocidade do fluxo • Turbidez • Sedimentação • Adsorção de metais nos sedimentos • Redução na turbulência devido à sedimentação, aumentando assim o fluxo laminar • Diminuição da penetração da luz	• Comportamental • Respiratório • Reprodução • Osmorregulação • Toxicidade aguda e crônica • Morte de espécies mais sensíveis • Falha do balanço ácido-base nos organismos • Migração ou evasão	• Alteração do habitat • Perda de nicho • Bioacumulação na cadeia alimentar • Perda de fontes de comida • Eliminação de espécies sensíveis • Modificação da cadeia alimentar

Fonte: Adaptado de GRAY (1997).

Os metais provenientes da DAM, quando presentes no ambiente aquático, podem permanecer em solução como íons livres ou na forma de complexos, sendo absorvidos pelos organismos vivos por meio da superfície respiratória ou atravessando diretamente as membranas das plantas e das bactérias. Além disso, uma gama variada de metais é ingerida via cadeia alimentar na forma orgânica, já outros são incorporados pelos animais bentônicos por meio da ingestão de sedimentos (HODSON, 1988 *apud* LAUS et al., 2006).

Precipitados químicos provenientes da drenagem ácida de mina, tais como ferro, alumínio e manganês, são ambientalmente significativos por aderirem aos sedimentos presentes

no leito dos corpos hídricos receptores, por diminuírem a vida útil de *wetlands*, drenos de calcário e lagoas de sedimentação construídos para redução de drenagem de minas, e por desempenharem um papel importante na ligação e transporte de elementos tóxicos (BIGHAM; NORDSTROM, 2000).

A consequência mais evidente de contaminação pela DAM nos corpos hídricos é a precipitação de minerais secundários de ferro e enxofre de cor laranja ou amarelo (SHEORAN, 2017).

Galhardi e Bonotto (2016) identificaram que a drenagem ácida proveniente da mineração de carvão, localizada no município de Figueira/PR, aumentou a lixiviação e o transporte de ferro e alumínio dos depósitos de rejeitos da mina para o aquífero e para os corpos d'água superficiais. Como resultado da acidificação do efluente, em locais com elevada concentração de ferro, a contaminação do solo e das águas subterrâneas tornam-se difíceis de serem tratadas e recuperadas.

3.4 Drenagem Ácida de Mina (DAM)

De acordo com Akcil e Koldas (2006) a DAM é formada a partir da exposição ao oxigênio, à água e à ação de bactérias, de materiais provenientes de rochas que contêm sulfeto, em especial aqueles com sulfeto de ferro. Embora seja um processo de ocorrência natural, a mineração pode promover a geração da DAM simplesmente aumentando a quantidade de sulfetos expostos.

A produção de DAM é a conversão da acidez na sua fase sólida (minerais sulfetados) para uma acidez em sua fase solúvel (prótons e metais dissolvidos, principalmente Fe e Al). O baixo valor de pH e a alta concentração de metais neste efluente é o resultado de um complexo conjunto de reações de oxidação, hidrólise e precipitação, que se iniciam com a oxidação dos sulfetos metálicos (SKOUSEN et al., 2016).

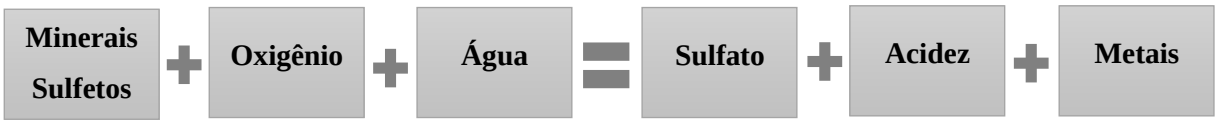
Qualquer ambiente que contenha minerais sulfetos pode tornar-se uma fonte potencial de geração de drenagem ácida. O Quadro 1 apresenta os principais minerais associados à DAM.

Quadro 1 - Principais minerais associados à drenagem ácida de mina

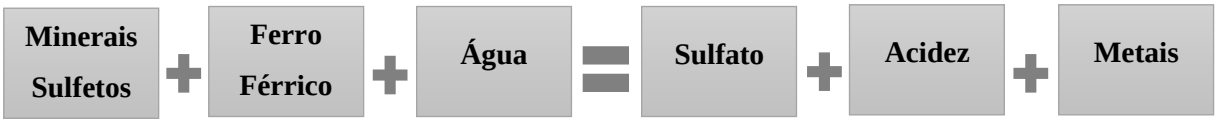
Mineral	Composição química	Mineral	Composição química
Arsenopirita	$FeAsS_2$	Millerita	NiS
Bornita	$CuFeS_4$	Molibdenita	MoS_2
Calcocita	Cu_2S	Pirita	FeS_2
Calcopirita	$CuFeS_2$	Pirrotita	$Fe_{11}S_{12}$
Covelita	CuS	Esfalerita	ZnS
Galena	PbS		

Fonte: Adaptado de GRAY (1997).

De uma forma simples, a formação da drenagem ácida de mina pode ser descrita como:



Além disso, outros oxidantes podem substituir o ar na reação, como, por exemplo, o ferro férrico aquoso:



As drenagens provenientes de atividades de mineração podem ser classificadas de acordo com o efeito que os minerais primários exercem sobre o pH, resultando em quatro classes (Figura 4), sendo que a mais preocupante é a drenagem ácida, embora, às vezes, a química da drenagem das outras classes possa ser mais severa e mais tóxica (MORIN; HUTT, 2001).

Figura 4 – Classificação das drenagens da indústria de mineração em relação ao pH.

Ácida

- Drenagem com pH < 6,0 com acidez gerada pela oxidação mineral, principalmente oxidação de sulfetos; níveis de metal aquoso quase sempre mais altos do que na drenagem neutra; associado a muitas minas de extração de metais e minas de pirita.

Alcalina

- pH da drenagem > 9,0 - 10,0 com altos níveis de alcalinidade gerados pela dissolução de minerais, principalmente óxidos, hidróxidos e alguns silicatos; às vezes associado à mineração de diamante (kimberlito), cinzas volantes da combustão de carvão, moagem de bauxita ("lama vermelha") e escória de fundição dentro de uma mina; os níveis de alguns metais como o alumínio podem ser mais elevados do que na drenagem neutra.

Neutra

- 6,0 < pH da drenagem < 9,0 - 10,0; drenagem onde os minerais geradores de ácido não conseguem superar os minerais que neutralizam ácido ou onde os minerais geradores de base não conseguem superar os minerais neutralizantes; pode se tornar ácida ou alcalina com o tempo, dependendo da abundância de minerais e das taxas de reação; as concentrações de metal aquoso, às vezes, podem exceder os níveis tóxicos.

Outras

- O pH geralmente é irrelevante, mas pode afetar as concentrações aquosas; mineração de não metálicos como potássio, halita, borato, outros evaporitos, bentonita, caulinita, areia / cascalho e argilas.

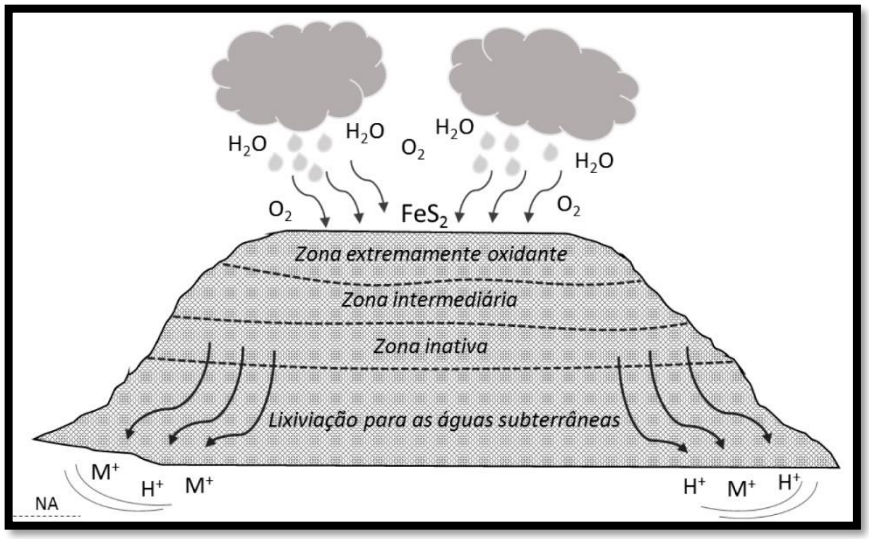
Fonte: Adaptado de MORIN; HUTT (2001).

Conforme Pat-Espadas et al. (2018) o potencial de uma mina ou pilhas de estéreis e rejeitos de gerar ácidos e liberar metais contaminantes depende de características locais, tais como: água, oxigênio e bactérias (fatores de geração); tipo de contaminantes, quantidade de minerais geradores de ácido e de minerais capazes de neutralizar acidez (fatores de controle químico); além de fatores físicos, como tamanho de partículas, área superficial, permeabilidade, hidrologia, entre outros.

Segundo Galhardi e Soldera (2018) as pilhas de rejeitos e/ou estéreis provenientes das atividades de mineração podem ser divididas em três grandes zonas, cuja diferenciação se baseia no grau de intemperismo químico (Figura 5). Na parte superior, onde a espessura é inferior a 50 cm, o intemperismo é extremamente ativo para a maioria dos processos biogeoquímicos que se processam em larga escala na interface água-rocha-ar. A camada posterior é caracterizada pela lixiviação química, onde os rejeitos/estéreis não são diretamente expostos à atmosfera, embora recebam algum oxigênio advindo da percolação da água de

superfície ou nível freático flutuante. A última zona permanece saturada por água a maior parte do tempo, mantendo uma relativa uniformidade nas condições físico-químicas.

Figura 5 - Representação do intemperismo de minerais sulfeto, formação de DAM, acidificação do meio, lixiviação de metais (M^+) e transporte até as águas subterrâneas.



Fonte: Adaptado de GALHARDI; SOLDERA (2018).

Tendo em vista que na mineração de carvão o principal sulfeto causador da drenagem ácida é a pirita, a compreensão do processo de produção de acidez a partir deste mineral pode ser alcançada através das equações 1, 2, 3 e 4 (YOUNGER; BANWART; HEDIN, 2002):

$$2FeS_2(s) + 7O_2(aq) + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4SO_4^{2-} + 4H^+ \quad (1)$$

$$2Fe^{2+} + 1/2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O \quad (2)$$

$$2Fe^{3+} + 6H_2O \leftrightarrow 2Fe(OH)_3(s) + 6H^+ \quad (3)$$

$$14Fe^{3+} + FeS_2(s) + 8H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 15Fe^{2+} + 16H^+ \quad (4)$$

A oxidação da pirita (Equação 1) gera sulfato e libera acidez e ferro ferroso solúvel (Fe^{2+}). Na presença de oxigênio dissolvido suficiente ou se o efluente for oxigenado pelo contato com o ar atmosférico, o Fe^{2+} dissolvido sofre oxidação, transformando-se em ferro férrico (Fe^{3+}), consumindo acidez no processo (Equação 2). A oxidação de Fe^{2+} dissolvido a Fe^{3+} é um processo complexo, onde o ferro férrico é um oxidante mais eficiente do que o oxigênio. Os hidróxidos ferrosos e férricos, associados na reação química da Equação 2, são responsáveis pela cor vermelha alaranjada característica da drenagem ácida de mina. Qualquer Fe^{3+} da Equação 2 que não precipita da solução através da Equação 3 pode ser utilizado para oxidar pirita adicional (Equação 4). O Fe^{2+} produzido na Equação 4 pode então ser reoxidado pelo oxigênio dissolvido disponível, perpetuando o ciclo entre as Equações 2 e 4 (YOUNGER;

BANWART; HEDIN, 2002; FUNGARO; IZIDORO, 2006; AKCIL; KOLDAS, 2006; NORDSTROM; BLOWES; PTACEK, 2015).

As taxas de geração de DAM variam em ordem de grandeza, dependendo do pH e da presença ou ausência de atividade bacteriana, área superficial exposta de sulfeto metálico, grau de saturação com água, temperatura, atividade química do ferro férrico e precipitação (NORDSTROM; BLOWES; PTACEK, 2015; AKCIL; KOLDAS, 2006).

Cabe ressaltar que, além das reações que tornam o meio ácido, pode ocorrer a dissolução de minerais carbonatados que consomem H^+ e neutralizam a acidez, conforme indicado na Equação 5, porém as reações de oxidação da pirita são ilimitadas em condições atmosféricas, enquanto que as reações produtoras de alcalinidade são limitadas pela solubilidade dos carbonatos (MELLO; DUARTE; LADEIRA, 2014).

$$CaCO_3(s) + 2H^+ (aq) \rightarrow Ca^{2+} (aq) + CO_2(g) + H_2O (aq) \quad (5)$$

As principais propriedades, concentrações e impactos gerados pela drenagem ácida de mina proveniente das atividades de mineração são apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Principais propriedades da drenagem ácida de mina e seus impactos gerados.

Propriedades	**Compostos químicos típicos associados**	**Faixa de concentração**	**Impactos**
Acidez	H_2SO_4	2,0 – 4,0	Mobilização de íons metálicos
Ferro	Fe^{2+}, Fe^{3+}, Fe_2O_3 e hidróxidos	100,0 – 3.000,0 $mg.L^{-1}$	Descoloração e turbidez das águas; aumento do pH; precipitação do Fe III
Metais pesados	Cu, Mg, Zn, Cd, Hg, Pb e As	1,0 – 200,0 $mg.L^{-1}$	Redução da flora e fauna aquática; bioacumulação; redução da qualidade da água potável

Fonte: Adaptado de FARFAN; BARBOSA FILHO; SOUZA (2004).

Dessa forma, a DAM é caracterizada por ser ácida e rica em sulfato e metais, o que, em conjunto, produz respostas tóxicas em comunidades aquáticas. Particularmente, o baixo pH resultante nas drenagens ácidas aumenta a dessorção de metais pesados e a dissolução de minerais, levando, assim, ao aumento da concentração de metais pesados tóxicos e alterando sobremaneira o ambiente bentônico (WOULDS; NGWENYA, 2004).

3.5 Formas de Tratamento de DAM

A remediação dos impactos causados pela drenagem ácida de mina pode ser feita através da utilização de métodos “ativos” e “passivos”. Younger, Banwart e Hedin (2002) definem os tratamentos ativos como aqueles que requerem o aporte contínuo de energia artificial e/ou reagentes (bio)químicos.

A inserção de energia nos processos ativos pode ocorrer de diversas formas, tais como fornecimento de calor para controle de pressão e temperatura, energia elétrica para, por exemplo, bombear, misturar e aerar, entre outros. Em relação aos reagentes, frequentemente são utilizados cal (óxido de cálcio), cal reduzida, carbonato de cálcio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio e óxido e hidróxido de magnésio, além de polímeros orgânicos (coagulantes e floculantes) e, até mesmo, gases pressurizados (JOHNSON; HALLBERG, 2005; YOUNGER; BANWART; HEDIN, 2002).

Segundo Campaner e Luiz-Silva (2009), nas áreas de mineração, os sistemas convencionais de neutralização de DAM, através da utilização de reagentes alcalinos, por exemplo CaO e $CaCO_3$, são os mais empregados.

Os tratamentos passivos, por sua vez, fazem uso de processos biológicos, geoquímicos e físicos naturais para melhorar a qualidade do efluente. Os métodos de tratamento podem ser divididos em sistemas biológicos (tais como *wetlands* construídos aeróbicos e anaeróbicos, *wetlands* construídos de fluxo vertical, biorreatores e leitos de remoção de Mn) e sistemas geoquímicos que contêm materiais inorgânicos, como carbonatos (por exemplo, drenos anóxicos de calcário, canais abertos de calcário, leitos de calcário, leitos de escória de aço, canais de oxidação de baixo pH, etc.). Ressalta-se que alguns sistemas biológicos também fazem uso de processos geoquímicos (SKOUSEN et al., 2016). Dentre os métodos de tratamento passivo, os *wetlands* e os drenos de rochas carbonáticas são os mais amplamente utilizados para remediar a drenagem ácida (HUMPHRIES; MCCARTHY; PILLAY, 2017).

Como vantagens da utilização dos métodos passivos, pode-se citar os baixos custos de instalação e operação; o uso de materiais não perigosos; a grande longevidade do sistema, desde que bem dimensionado e implantado; a integração com a paisagem e com o ecossistema local. As desvantagens, por sua vez, estão atreladas à necessidade de extensas áreas para tratamento de grandes vazões ou efluentes muito contaminados, além da falta de controle preciso da qualidade dos efluentes, tendo em vista que não é possível uma intervenção diária nos processos envolvidos (YOUNGER; BANWART; HEDIN, 2002).

No Quadro 3 são apresentas algumas vantagens e desvantagens dos métodos ativos e passivos de tratamento (ACHARYA; KHAREL, 2020):

Quadro 3 – Principais vantagens e desvantagens dos tratamentos ativo e passivo.

	Tratamento Ativo	**Tratamento Passivo**
Vantagens	Baixo custo de capital	Baixo custo operacional
	Flexível	Manutenção periódica
	Permite relativo controle	Menor supervisão
		Os efeitos são mais uniformes
		Regido por processo pseudo-natural
Desvantagens	Alto custo operacional	Alto custo de capital
	Manutenção mais elevada e frequente	Menos flexível
	Maior supervisão (afetados por clima, falha de equipamento, entre outros)	Controle Inferior
	Manuseio e descarte adequado do lodo produzido	Formação de géis de carbonato ferroso e de carbonato de manganês

Fonte: Adaptado de ACHARYA; KHAREL (2020).

Kefeni, Msagati e Mamba (2017) e Skousen et.al (2016) apontam que a escolha do método de tratamento da drenagem ácida depende de fatores ambientais, das características químicas da DAM, do pH, da vazão e da topografia local, além de aspectos econômicos.

Em geral, os *wetlands* aeróbicos são eficazes para remover precipitados de metal em drenagens alcalinas, enquanto os *wetlands* construídos anaeróbicos e os de fluxo vertical podem tratar drenagens ácidas com concentrações mais altas de Al, Fe^{3+} e oxigênio dissolvido (SKOUSEN et al.,2016).

3.6 Mecanismos de remoção de ferro em tratamentos passivos

Em termos de redução da concentração de ferro em sistemas passivos aeróbicos operando sob condições alcalinas, o processo mais importante é a remoção oxidativa do Fe como um oxihidróxido, cujo processo ocorre em três etapas (YOUNGER; BANWART; HEDIN, 2002):

Oxidação: $Fe^{2+} + 1/4\ O_2 + H^+ = Fe^{3+} + 1/2\ H_2O$ (6)

Hidrólise: $Fe^{3+} + 2H_2O = FeOOH_{(suspensão)} + 3H^+$ (7)

Sedimentação: $FeOOH_{(suspensão)} = FeOOH_{(precipitado)}$ (8)

Sendo assim, nos sistemas de tratamento onde o pH é mantido entre 6 e 8, a hidrólise do ferro é mais rápida, o que permite melhor precipitação do metal na forma de um oxihidróxido sólido (HEDIN, 2008). Em valores de pH inferiores a 3, os processos microbianos oxidam Fe^{2+} a Fe^{3+}, mas a cinética lenta da hidrólise limita a formação de um sólido. Com valores de pH entre 3 e 6, a remoção do ferro é limitada pela etapa de oxidação (YOUNGER; BANWART; HEDIN, 2002).

Ainda segundo os autores, existem ao menos quatro grandes processos responsáveis pelo processo de sedimentação de oxihidróxidos de ferro, que geralmente ocorrem simultaneamente no sistema de tratamento; são eles:

- Assentamento de flocos de hidróxido férrico em suspensão aquosa, sendo que este processo predomina onde os efluentes neutralizados e completamente oxidados são encaminhados para bacias de decantação;
- Filtração física de hidróxido férrico coloidal da solução por sólidos fixos (por exemplo, caules e raízes de plantas, materiais fibrosos do substrato de *wetlands* ou por constituintes de filtro não biológico);
- Formação de placas de ferro nas raízes e rizomas das macrófitas dos *wetlands*;
- Acréscimo *in situ* de hidróxido férrico, por um processo denominado oxidação catalisada por superfície de ferro ferroso. Este processo baseia-se em três etapas: (i) na adsorção de Fe^{2+} dissolvido pelo hidróxido férrico existente no substrato; (ii) a própria superfície do hidróxido férrico atua como um poderoso catalisador para a oxidação do ferro ferroso adsorvido à forma férrica (Fe^{3+}); (iii) Fe^{3+} hidrolisa *in situ* formando uma nova camada superficial de hidróxido férrico fresco (que pode então adsorver mais Fe^{2+} e reiniciar o processo).

Já em condições redutoras (anaeróbicas), o ferro pode ser removido em sistemas de tratamento passivos pela formação de sulfetos de ferro e carbonatos de ferro:

$Fe^{2+} + HS^- = FeS + H^+$ (9)

$Fe^{2+} + HCO_3^- = FeCO_3 + H^+$ (10)

A formação e estabilidade de ambos os sólidos requerem condições de pH neutras, sendo que a produção dos ânions HS^- e HCO^3 depende de processos de geração de alcalinidade microbiana (YOUNGER; BANWART; HEDIN, 2002).

3.7 Mecanismos de remoção de manganês no tratamento por *wetlands*

Segundo Neculita e Rosa (2019) a sorção e a precipitação são os dois principais mecanismos responsáveis pela remoção de Mn de águas residuárias. Ambos os processos são dependentes das condições de pH e da presença de outros íons dissolvidos concorrentes, como, por exemplo, o ferro.

O mecanismo de sorção pode abranger a adsorção, que representa o sequestro de metal por aderência física ou ligação à superfície de um material sólido, sendo este o principal fator de remoção para diversos metais, em especial sob condições moderadamente ácidas; e a absorção, que pode ser caracterizada como a incorporação de um metal em um material sólido.

O mecanismo de precipitação engloba fatores químicos, que são predominantes em drenagens de mineração e fatores biológicos.

A oxidação abiótica de Mn em superfícies de minerais que contêm manganês ocorre em duas etapas, sendo iniciada pela adsorção de Mn (II) na superfície mineral (presente na solução), seguida pela oxidação do Mn adsorvido (II) para Mn (III). A superfície sólida recém-formada torna-se, então, o local mais reativo para continuar o processo de oxidação-adsorção. Posteriormente, este processo pode ser seguido pela oxidação de Mn (III) a Mn (IV).

A oxidação biótica do Mn (II), por sua vez, é catalisada por bactérias e superfícies reativas. Caso a oxidação do Mn ocorra em pH inferior a 8, ela é considerada mediada por microrganismos, sendo este um processo mais rápido do que o abiótico com o mesmo pH.

A remoção do manganês em sistemas passivos aeróbicos é decorrente de reações de oxidação e hidrólise:

$$Mn^{2+} + 1/2\ O_2 + 2H^+ = Mn^{4+} + H_2O \quad (11)$$

$$Mn^{4+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ \quad (12)$$

A cinética das reações de oxidação do manganês é fortemente influenciada pelo pH. Como as taxas de oxidação abiótica de Mn^{2+} são muito lentas em valores de pH menores que 8, para a oxidação do manganês em sistemas passivos, geralmente, considera-se a atuação de

catalisador microbiano, porém sua atividade é limitada a valores de pH maiores que 6 (HEDIN; NARIN; KLEINMANN, 1994; YOUNGER; BANWART; HEDIN, 2002).

De acordo com Hedin et. al. (1994) *apud* Younger, Banwart e Hedin (2002), a remoção de manganês em sistemas aeróbicos passivos ocorre apenas em condições de pH próximas da neutralidade devido a fatores como:

- Os microrganismos catalisadores podem ser intolerantes a pH inferior a 6;
- A formação de MnO_2, por processos bióticos ou abióticos, pode exigir a formação de $MnCO_3$, que não precipita em pH baixo;
- Os óxidos de manganês são instáveis em pH mais baixo devido ao aumento da solubilidade;
- Muitos sistemas de baixo pH contêm altas concentrações de ferro ferroso que reduzem e solubilizam prontamente os óxidos de manganês.

3.8 Acidez e alcalinidade da DAM

A acidez nas drenagens ácidas de mina é oriunda dos prótons livres (baixo pH) e da acidez mineral associada à dissolução de metais, tais como Fe, Mn e Al, que geram íons H^+ através de reações de hidrólise, sendo esse mecanismo predominante na geração de acidez na maioria das DAM (HEDIN; NARIN; KLEINMANN, 1994).

Quando uma solução possui pH superior a 4,5, ela tem capacidade de neutralização de ácidos, sendo considerado, portanto, que ela contém alcalinidade.

Segundo Younger, Banwart e Hedin (2002) existem basicamente dois processos principais de geração de alcalinidade em sistemas passivos, sendo eles a dissolução de materiais carbonáticos e o metabolismo microbiano.

O material carbonático mais comum usado em sistemas passivos é o calcário, rico em calcita ($CaCO_3$). A calcita reage com a água para neutralizar a acidez do próton e gerar alcalinidade por meio do bicarbonato, conforme as equações a seguir:

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O + CO_2 \quad (13)$$

$$CaCO_3 + H_2CO_3 = Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad (14)$$

Entre os processos biológicos que podem afetar o equilíbrio acidez-alcalinidade, o mais importante em sistemas passivos de tratamento DAM é o realizado por bactérias sulfato-redutoras, que pode ser descrito, de uma forma muito simplificada, como:

$$SO_4^{2-} + 2CH_2O = H_2S + 2HCO_3^- \quad (15)$$

O desenvolvimento dessas bactérias necessita da presença de sulfato, de um pH maior que 4, da ausência de agentes oxidantes como O_2, Fe^{3+} e Mn^{4+}. Tais condições podem ser atendidas através da utilização de *wetlands* que contenham matéria orgânica e um substrato anaeróbico (HEDIN; NARIN; KLEINMANN, 1994).

De forma geral, se a acidez total no sistema de tratamento não for equilibrada por uma quantidade suficiente de alcalinidade, então a hidrólise dos vários íons metálicos levará ao desenvolvimento de um pH baixo, o que retardará as reações de remoção dos metais e degradará a qualidade da água (YOUNGER; BANWART; HEDIN, 2002).

3.9 *Wetlands*

Wetlands construídos (WCs) são sistemas capazes de reproduzir e otimizar processos naturais de transformação da matéria orgânica e ciclagem de nutrientes, que ocorrem em ambientes alagados, como pântanos e mangues (BRASIL, 2018).

Conforme Wu et al. (2015) os WCs são amplamente utilizados para tratamento de vários tipos de efluentes, tais como esgoto doméstico, águas residuais agrícolas, efluentes industriais, drenagem ácida de mina, entre outros.

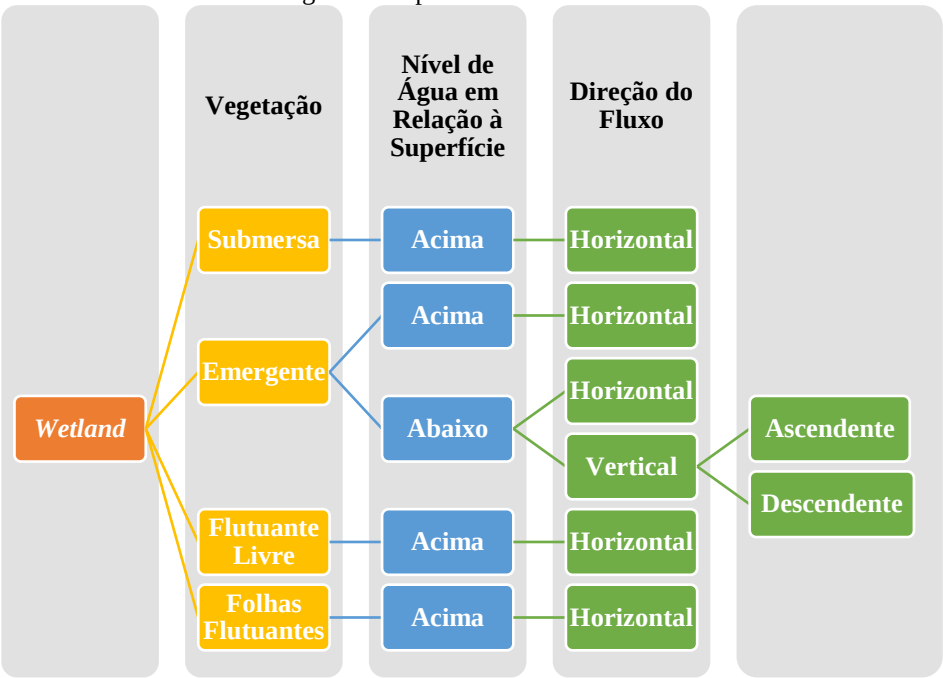
Esses sistemas são compostos principalmente por vegetação, substratos, solos, microrganismos e água. São processos complexos que envolvem mecanismos físicos, químicos e biológicos para remover vários contaminantes ou melhorar a qualidade da água (VYMAZAL, 2010; SAEED e SUN, 2012 *apud* WU et al., 2015).

As principais vantagens do tratamento de águas residuárias por meio de WCs são o baixo custo de implantação e operação, a pouca necessidade de mecanização do processo, a baixa necessidade de manutenção, além da facilidade de operação do sistema (MATOS; MATOS, 2017).

Segundo Vymazal (2010) os *wetland*s construídos podem ser categorizados de acordo com vários parâmetros de projeto, porém os três critérios mais importantes são (Figura 6): hidrologia (fluxo da água em superfície aberta e fluxo subsuperficial); tipo de crescimento das

macrófitas (emergente, submerso, flutuante livre e com folhas flutuantes); e tipo de fluxo subsuperficial (horizontal e vertical).

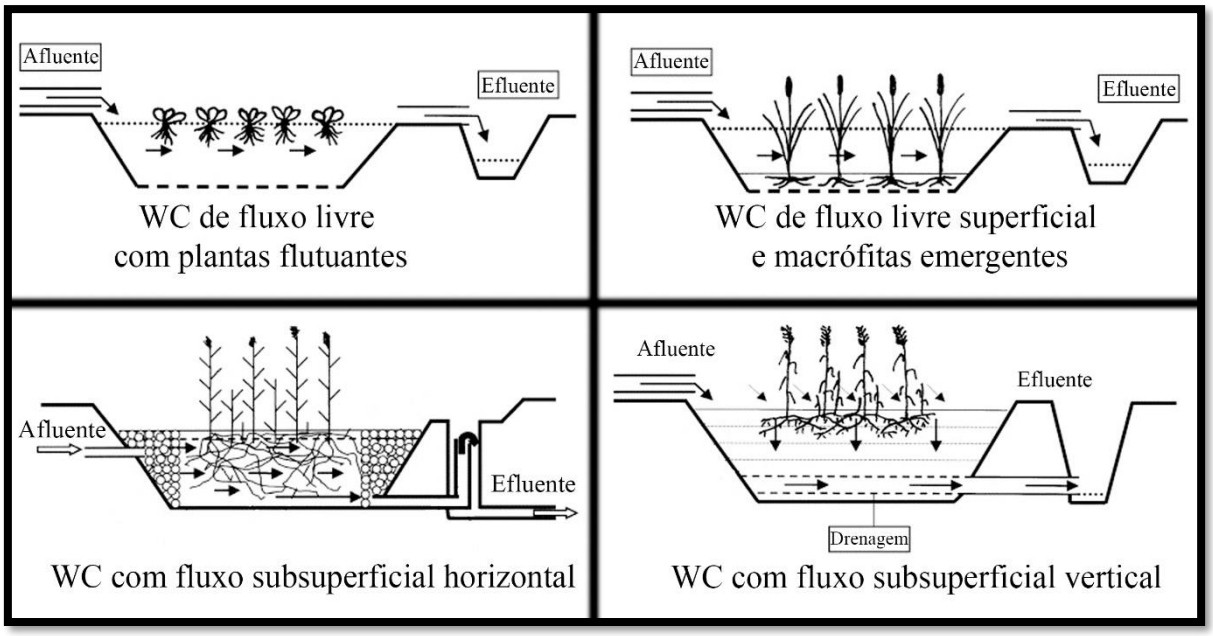
Figura 6 - Tipos de *wetlands* construídos.



Fonte: Adaptado de VYMAZAL (2010).

Na Figura 7 são apresentados desenhos esquemáticos dos tipos de *wetlands* construídos mais comumente utilizados.

Figura 7 – Tipos de *wetlands* construídos mais utilizados.

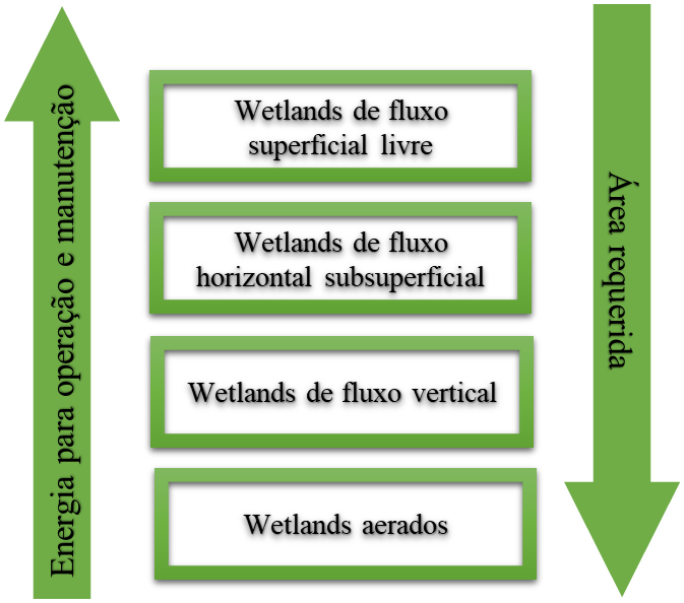


Fonte: Adaptado de VYMAZAL (2007).

Wu et al. (2015) compara as necessidades de energia para operação e manutenção de *wetlands* à exigência de área para a implantação de seus diferentes tipos (Figura 8). *Wetlands* construídos de fluxo superficial livre precisam de menos energia para operação e manutenção, porém, demandam maior área superficial. Por outro lado, os *wetlands* aerados necessitam de custos adicionais para operação e manutenção, mas certamente ocupam área muito menor. Já os WC de fluxo horizontal subsuperficial e os de fluxo vertical possuem características intermediárias tanto em relação aos custos de operação e manutenção quanto em relação à área requerida.

Embora os *wetlands* construídos exijam grandes áreas superficiais, seu baixo consumo de energia e os requisitos de manutenção normalmente baixos, os tornam uma opção em potencial para o tratamento de águas residuárias ácidas em locais remotos (ALLENDE; FLETCHER; SUN, 2012).

Figura 8 – Comparação entre a necessidade de energia para operação e manutenção em relação à requerida entre os diferentes tipos de *wetlands* construídos.



Fonte: Adaptado de WU et al. (2015).

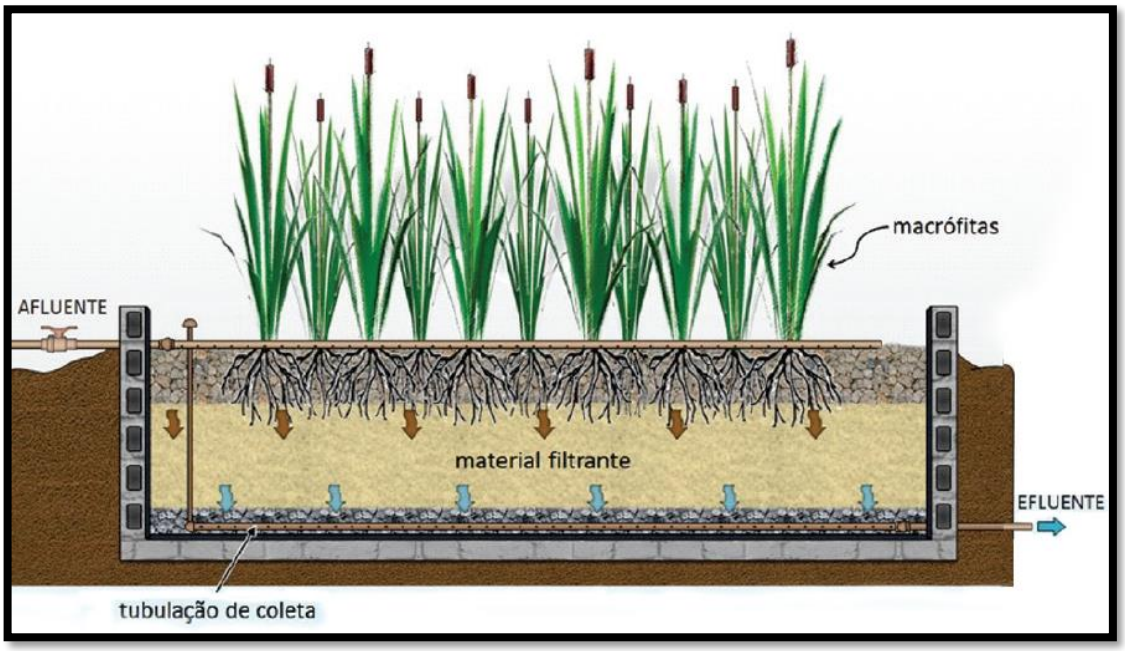
Nos *wetlands* construídos de fluxo vertical descendente (WCFVD) o efluente é aplicado uniformemente na superfície e percola por meio do maciço filtrante, que se encontra não saturado, sendo, então, coletado no fundo do sistema por meio de um conjunto de tubulações (Figura 9). As alimentações são realizadas de forma intermitente, ou seja, com intervalos de repouso entre as aplicações (BRASIL, 2018).

Segundo Pat-Espadas et al. (2018), de todos os arranjos possíveis para os WCs, os sistemas de fluxo subsuperficial se mostram como os mais eficientes para o tratamento de

drenagem ácida de mina, principalmente por promover a interação completa do afluente com o material de suporte e com as raízes das plantas, além de fornecer condições anaeróbicas que levam à remoção de metais pesados por adsorção e mecanismos de precipitação.

Nos WCs, ocorrem processos químicos, físicos e biológicos, como, por exemplo: a filtração dos sólidos em suspensão do efluente pelo material filtrante (físico); adsorção na superfície dos grãos do material filtrante (químico); e fito extração pelas macrófitas (biológico) (BRASIL, 2018).

Figura 9 - Principais constituintes do WCFVD.



Fonte: Adaptado de BRASIL (2018).

Um grande número de processos nos WCs pode contribuir para a remoção ou redução de qualquer poluente, tais como reações que ocorrem como resultado da atividade de bactérias ou outros microrganismos; volatilização, ou seja, criação de gases que são liberados do ambiente úmido para a atmosfera, como amônia, sulfeto hidrogênio, óxido nitroso e metano; sedimentação; sorção; absorção pelas plantas que utilizam os nutrientes em seu metabolismo; precipitação, co-precipitação de minerais traço com hidróxido de Fe e óxidos de Mn; redução de metais e formação de metais sulfetos na camada de matéria orgânica; complexação de matéria orgânica; entre outros (KADLEC; WALLACE, 2009).

Os processos de remoção de contaminantes e sua retenção nos sedimentos dos *wetlands* construídos podem ser abióticos (físicos/químicos) ou bióticos (microbianos/fitológicos). Os processos abióticos primários incluem sedimentação, sorção em

matéria orgânica ou fases minerais, oxidação e hidrólise, formação de carbonatos, formação de fases minerais insolúveis e ligação a óxidos de ferro e manganês. Os processos bióticos, por sua vez, incluem biodegradação aeróbica/anaeróbica, fito acumulação/fito estabilização e fito degradação/rizo degradação (KNOX et al., 2006).

Sheoran e Sheoran (2006) mostram que todos os mecanismos envolvidos na remoção de poluentes são dependentes uns dos outros, tornando, assim, o processo de remoção como um todo muito complexo. Além disso, a extensão em que as reações de remoção ocorrem nos *wetlands* depende da composição do substrato, do pH, da natureza das águas residuais e das espécies de plantas.

Nos *wetlands* construídos de fluxo vertical, a remoção de metais dissolvidos tende a ocorrer por vias abióticas, como precipitações em hidróxido insolúvel ou compostos de sulfeto, conforme o valor do pH aumenta (BAVANDPOUR et al., 2018).

3.9.1 Aspectos construtivos dos *wetlands*

O material filtrante, também denominado meio suporte ou maciço filtrante, é o elemento de sustentação das macrófitas, que permite a aderência do biofilme e garante a filtração do efluente nos *wetlands* construídos (BRASIL, 2018). Ademais, o meio suporte fornece os locais de alcalinidade e adsorção necessários para a oxidação, precipitação e adsorção do metal, além das superfícies e fontes de carbono para o crescimento de microrganismos, por exemplo, as bactérias redutoras de enxofre (BAVANDPOUR et al., 2018).

Desta forma, o material filtrante deve ser suficientemente permeável a fim de garantir um fluxo uniforme através do *wetland*, de forma a não permitir que ocorra um fluxo de superfície. Assim, uma maior permeabilidade é obtida com o uso de materiais mais grosseiros, porém o tempo em que a água permanece nessa zona será menor e a área superficial de grãos também será menor (STANKOVIć, 2017).

Segundo Yadav et al. (2012) um meio suporte mais profundo pode melhorar o desempenho dos WCs, tendo em vista o consequente aumento da área superficial disponível para a adsorção de metais, o que, além disso, pode levar a uma redução considerável na necessidade de área para a construção dos *wetlands*.

Para a drenagem de fundo, poderão ser usados brita, cascalho, escória siderúrgica ou outros materiais que possuam resistência física e que não sofram desagregação devido às atividades químicas e biológicas que ocorrem no leito, que possuam granulometria em torno de

4,8 a 9,5 mm (brita 0) ou 9,5 a 19 mm (brita 1). No leito da camada de filtração, pode-se utilizar areia grossa, com granulometria de1,2 a 4,8 mm (VON SPERLING; SEZERINO, 2018).

Como os tratamentos geoquímicos passivos dependem da reação da drenagem ácida com materiais geradores de alcalinidade, como calcários e escórias de aço alcalinas, pode-se utilizar brita de calcários calcíticos, por serem mais prontamente solúveis do que os calcários dolomíticos (alta concentração de Mg).

Deve-se considerar a inserção de matéria orgânica no leito filtrante, como, por exemplo, lascas de madeira e esterco, pois esses materiais fornecem um substrato que facilita a conversão de sulfato em sulfeto, de modo que uma parte escapa para a atmosfera como gás H_2S, enquanto outra precipita como sulfetos metálicos. Ademais, essa camada cria um ambiente de sorção de metais e nutrientes, bem como permite o desenvolvimento de microrganismos que desempenham funções essenciais ao sistema de tratamento (SHEORAN, 2006; SKOUSEN et al., 2016). Sheoran (2006) considera a proporção de 25% de esterco e 5% de lascas de madeira como uma proporção ideal para a composição do leito filtrante.

Além disso, a camada de compostos orgânicos facilita a remoção de oxigênio dissolvido, resultando em um ambiente anaeróbico que altera Fe^{3+} (ferro férrico) em Fe^{2+} (ferro ferroso) com a atuação de bactérias sulfato-redutoras na DAM (LEE et al., 2013).

Segundo Mello, Duarte e Ladeira (2014) a precipitação dos cátions metálicos como sulfetos, a redução de sulfatos e a produção de alcalinidade são representadas pelas Equações 16 e 17, em que M representa um metal qualquer e CH_2O representa a matéria orgânica.

$$SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2CH_2O_{(aq)} \rightarrow H_2S_{(aq)} + 2HCO_3^{-}{}_{(aq)} \quad (16)$$

$$H_2S_{(aq)} + M^{+2}{}_{(aq)} \rightarrow MS_{(s)} + 2H^{+}{}_{(aq)} \quad (17)$$

Segundo Bavandpour et. al. (2018) meios suportes compostos por elementos fontes de cálcio podem fornecer substâncias químicas (como HCO_3^{-}) para precipitações de metal em suas superfícies e/ou podem prover sítios ativos para adsorção. Teoricamente, *wetlands* possuem capacidade limitada para reduzir a acidez e/ou reter os metais por meio de rotas abióticas. Quando sua capacidade total é atingida, a quantidade de metais removidos das águas residuárias pode diminuir rapidamente. Vias bióticas de remoção de metal (especialmente oxidação induzida por microrganismos e redução de sulfato) são desejáveis.

As macrófitas nos *wetlands* construídos têm várias propriedades em relação ao processo de tratamento que as tornam um componente essencial do projeto, tais como degradação aeróbica, captação e armazenamento de nutrientes, aparência estética agradável ao

sistema, estabilização da superfície (menos erosão), prevenção do entupimento médio em sistemas de fluxo vertical, fornecimento de superfície para crescimento bacteriano, etc. (VYMAZAL, 2013).

Nos *wetlands* plantados, as raízes em decomposição das plantas promovem locais para troca e absorção de metais, bem como fornecem nutrientes para as bactérias. Além disso, as plantas podem acumular metais nos seus tecidos, embora essa acumulação, frequentemente, contribua apenas para uma fração da remoção dos metais. Desta forma, identificar e usar espécies de plantas que possam sobreviver às condições locais, produzir biomassa e acumular metais pode facilitar a remediação da drenagem ácida de mina (COLLINS; SHARITZ; COUGHLIN, 2005).

Além disso, o pleno desenvolvimento das espécies de macrófitas, em condições extremas de pH (pH < 4,0), é essencial para a manutenção de fontes de carbono prontamente disponíveis para os microrganismos decompositores (MAYES et al., 2009).

Porém, apesar de as plantas realizarem uma considerável absorção de metais pelos processos de rizo filtração e fito extração, sua participação no processo de remoção como um todo é mínima. Na presença de elevadas concentrações de metais, a precipitação e a sorção tornam-se os principais mecanismos de diminuição dos poluentes metálicos. Por isso, a fito remediação não é uma opção efetiva de tratamento nesses casos, devendo ser priorizada para afluentes com baixa carga de metais. No entanto, mesmo que as plantas não desempenhem papel principal na bioacumulação de metais, sua contribuição para o processo total de tratamento da DAM através dos processos de fito estabilização e fito estimulação não deve ser subestimada (KARATHANASIS; JOHNSON, 2003).

Para a seleção da vegetação, podem ser analisados os seguintes critérios: compatibilidade com o substrato selecionado; compatibilidade com o clima local; capacidade de suportar flutuações pluviométricas e alterações no tempo de detenção hidráulica; além de custo e disponibilidade (HAWKINS et al., 1997).

Segundo Wu et al. (2015) as espécies emergentes mais comuns utilizadas nos WC são *Phragmites* spp. (Poaceae), *Typha* spp. (Typhaceae), *Scirpus* spp. (Cyperaceae), *Iris* spp. (Iridaceae), *Juncus* spp. (Juncaceae) and *Eleocharis* spp. (Spikerush).

Algumas macrófitas como *Typha angustifolia*, *T. elephantiana*, *Desmostachya bipinnata*, *Saccharum bengalense* podem tolerar alta concentração de vários metais em sua massa corporal sem apresentar efeitos negativos no crescimento (SHEORAN, 2004 *apud* SHEORAN, 2006).

A espécie de macrófita conhecida por Taboa, do gênero *Typha*, é uma planta bastante vigorosa, chegando a produzir 7.000 kg de rizomas por hectare (BIANCO; PITELLI; PITELLI, 2003). As espécies desse gênero são capazes de tolerar baixos valores de pH, além de se adaptar a climas tropicais (BAVANDPOUR et al., 2018).

A estrutura de entrada do *wetland* deve fornecer uma distribuição uniforme do fluido por toda área construída, para que o material filtrante seja bem utilizado. A saída do sistema de tratamento dos WCFVD deve possuir uma tubulação perfurada ao longo do fundo do leito, com número suficiente de aberturas (orifícios) e diâmetro mínimo de 8,0 mm, através de uma camada de drenagem feita de cascalho ou pedra britada (STANKOVIć, 2017).

Existe uma grande variedade no tempo de detenção hidráulica no tratamento de águas ácidas por meio de WCs. Segundo Lee et al. (2013), para os *wetlands*, o tempo de detenção de 1 ou 2 dias pode ser considerado apropriado e economicamente viável. Sheoran (2017) relata, a partir de um estudo desenvolvido com tempos de detenção de 24, 48, 72, 96 e 168 horas, que a maioria dos poluentes são removidos nas primeiras 24 horas de tratamento nos *wetlands.*

3.9.2 Tratamento de DAM por meio de *wetlands* construídos

A utilização de WCs para o tratamento de drenagens ácidas tem sido estudada por diversos autores e em vários locais ao longo dos anos, conforme pode ser observado na Tabela 1.

De forma geral, o tratamento de drenagens ácidas por meio da utilização de *wetlands* construídos tem se mostrado eficiente em termos de remoção de metais e de elevação do pH, fatores que contribuem para uma melhoria da qualidade dos efluentes.

Observa-se que as diferenças entre os resultados obtidos se dão em função dos distintos tipos de *wetlands* utilizados, das diversas composições de substrato e das heterogêneas características dos afluentes tratados.

Tabela 1 - Dados referentes aos estudos realizados sobre o tratamento de drenagem ácida por meio da utilização de *wetlands* construídos.

(continua)

Tipo de WC	Escala	Substrato	Natureza da água residual	Tipo de vegetação	Características do afluente	Eficiência de remoção (%) (exceto pH)	Autores
Fluxo Horizontal Subsuperficial	Industrial	Calcário (30 cm) Composto orgânico de feno e esterco (50 cm)	Drenagem ácida de duas minas de carvão	*Typha latifolia* *Scirpus validus* *Bidens aristosa*	pH (3,2) Fe (158,0 mg.L^{-1}) Mn (13,0 mg.L^{-1})	pH (6,4) Fe (62,0) Mn (8,5)	Karathanasis e Johnson (2003)
Fluxo superficial	Industrial	Calcário, palha e composto orgânico de cogumelos	Drenagem de uma pilha de estéril de minério de ferro	*Typha latifolia*	pH (2,6) Fe (200,0 – 250,0 mg.L^{-1}) Mn (30,0 - 100,0 mg.L^{-1})	pH (-) Fe (31) Mn (19)	Woulds e Ngwenya (2004)
Fluxo Vertical	Mesocosmo	Mistura (1:3) de resíduo de calcário e compostagem	Drenagem de uma pilha de carvão	Não plantado	pH (2,4) Fe (142,0 mg.L^{-1}) Mn (3,9 mg.L^{-1})	pH (6,4) Fe (89,0) Mn (-13,0)	Collins, Sharitz e Coughlin (2005)
Fluxo superficial	Bancada	Solo arenoso (75%), esterco de cabra (20%) e lascas de madeira (5%)	DAM sintética	*Typha angustifolia*	pH (2,9 – 3,3) Fe (18,0 mg.L^{-1}) Mn (2,2 mg.L^{-1})	pH (6,9 – 7,3) Fe (84,0) Mn (48,0)	Sheoran (2006)
Fluxo Vertical	Laboratorial	Calcário britado	DAM sintética	*Phragmites australis*	pH (2,0) Fe (107,0 mg.L^{-1})	pH (6,7) Fe (98,0)	Allende, Fletcher e Sun (2012)
Fluxo Vertical	Bancada	Calcário, cascalho e turfa	DAM sintética	*Typha latifolia*	pH (4,2) Fe (38,0 mg.L^{-1}) Mn (2,6 mg.L^{-1})	pH (8,0) Fe (98,6) Mn (75,5)	Dufresne et al. (2015)

Tabela 1 - Dados referentes aos estudos realizados sobre o tratamento de drenagem ácida por meio da utilização de *wetlands* construídos.

(conclusão)

Tipo de WC	Escala	Substrato	Natureza da água residual	Tipo de vegetação	Características do afluente	Eficiência de remoção (%) (exceto pH)	Autores
Fluxo superficial	Bancada	Solo arenoso (75%), esterco de cabra (20%) e lascas de madeira (5%)	DAM sintética	*Desmostachya bipinnata*	pH (2,9 – 3,3) Fe (18,0 mg.L^{-1}) Mn (2,2 mg.L^{-1})	pH (7,1 – 7,2) Fe (95,0) Mn (36,0)	Sheoran (2017)
Fluxo Vertical	Laboratorial	Cascalho e conchas marinhas	DAM sintética	*Typha domingensis*	pH (2,6) Fe (160,0 mg.L^{-1}) Mn (18,0 mg.L^{-1})	pH (7,8) Fe (99,1) Mn (55,6)	Bavandpour et al. (2018)
Fluxo superficial	Mesocosmo	Hidropônico	Drenagem ácida de mina de carvão abandonada	Capim Vetiver *(Chrysopogon zizanioides)*	pH (2,5) Fe (81,4 mg.L^{-1}) Mn (21,9 mg.L^{-1})	pH (3,6) Fe (81,0) Mn (27,0)	Kiiskila et al. (2019)
Fluxo Horizontal Subsuperficial	Laboratorial	Cascalho fino, lascas de bambu, esterco bovino e solo	DAM sintética	*Typha latifolia*	pH (2,0) Fe (100,0 mg.L^{-1}) Mn (6,0 mg.L^{-1})	pH (6,4) Fe (91,6) Mn (-150,0)	Singh e Chakraborty (2020)

Fonte: Autoria própria (2021).

4 METODOLOGIA

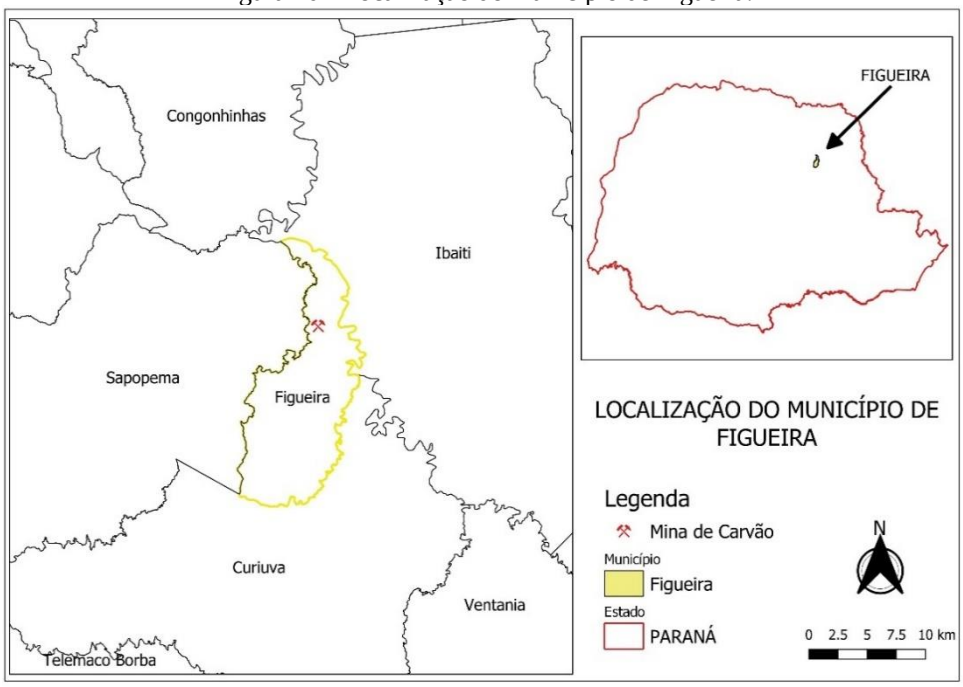
Neste capítulo são apresentadas informações referentes ao local onde foi desenvolvida a pesquisa, os materiais utilizados para a construção dos *wetlands*, a forma de operação do sistema de tratamento, além dos parâmetros empregados nos ensaios e na realização das análises físico-químicas.

4.1 Caracterização da Área de Coleta das Amostras

A pesquisa foi desenvolvida a partir do efluente proveniente de pilhas de rejeito de uma mina de carvão mineral, localizada no nordeste do Estado do Paraná, no Município de Figueira (Figura 10), que possui área de 129,69 Km² (PARANÁ, 2019).

Geologicamente, a área em foco está inserida na Bacia do Paraná, onde ocorrem a presença de rochas da Formação Palermo e Formação Rio Bonito. Nesta última, destaca-se o Membro Triunfo por apresentar as ocorrências de carvão, constituindo a maior jazida em explotação deste bem mineral no Estado, com reservas de 18 milhões de toneladas (MINEROPAR, 2001).

Figura 10 - Localização do município de Figueira.



Fonte: Autoria própria (2020).

A exploração do carvão é realizada em uma mina subterrânea de onde é extraído o carvão bruto que, após passar por processos de beneficiamento em uma planta (lavador de carvão), transforma-se em carvões utilizados nas mais variadas aplicações industriais.

O método de extração é a lavra subterrânea pelo método Câmaras e Pilares (*Room and Pillars*).

O beneficiamento do carvão é composto por etapas de britagem, peneiramento, classificação densitária, por meio de jigagem, e planta de finos, composta por hidrociclones, espirais e peneiras desaguadoras.

O beneficiamento do ROM (*Run-of-mine*) ou carvão bruto da mina gera 3 (três) tipos de resíduos:

- **Cata Pedra:** material estéril separado na pré-britagem, formado por fragmentos de siltito (>2,5") originário do realce (desmonte com explosivos) do teto das galerias da mina;
- **Rejeito Grosso:** resíduo originário do processo de jigagem (lavador de carvão), processo gravimétrico que separa o carvão (mais leve) do rejeito piritoso/siltoso (mais pesado). Esse rejeito possui granulometria de até 1,0" e o teor médio de enxofre é de aproximadamente 10-12%;
- **Rejeito Fino:** resíduo originário da planta de finos, após passar por hidrociclones, espirais e peneiras desaguadoras. Esse rejeito é extremamente fino (<100#), sendo composto principalmente por siltito e carvão (perdas do processo).

O rejeito gerado na etapa de beneficiamento do minério de carvão é acondicionado em pilhas expostas às intempéries climáticas. Esse rejeito é composto por siltito, carvão mineral não recuperado no processo e rochas sulfetadas, em especial a pirita (FeS_2), que, em contato com o ar atmosférico e com a água proveniente da precipitação pluviométrica, faz com que ocorra a geração de drenagem ácida.

4.2 Características da Área de Realização dos Experimentos com os *Wetlands*

Os experimentos com os *wetlands* construídos foram realizados em um terreno localizado no município de Castro/PR, coordenadas UTM - Universal Transversa de Mercator, Zona 22 J, Longitude 599354 e Latitude 7256973.

A definição de um diferente local para a realização dos experimentos daquele onde foram realizadas as coletas das amostras brutas se justifica devido a questões de ordem logística.

O município em questão possui classificação climática segundo Köppen definida como Cfb, ou seja, clima mesotérmico, sempre úmido (sem estação seca definida) e com verões amenos. A média anual da temperatura do ar na região oscila entre 17 e 18°C, com temperaturas entre 20 e 22° no verão e entre 14 e 15° no inverno. A precipitação anual possui a média entre 1.400 e 1.600 mm, sendo a estação mais seca o inverno e a mais chuvosa o verão (NITSCHE *et al.*, 2019*).*

4.3 Construção dos *Wetlands* para Tratamento da Drenagem Ácida de Mina

Para o desenvolvimento da pesquisa foram construídos 02 (dois) *wetlands* de fluxo vertical descendente, em escala de microcosmo, ou seja, com área inferior a 0,5 m² (BRISSON; CHAZARENC, 2009), a partir de uma bombona plástica cortada ao meio, ou seja, dois cilindros com as dimensões de 0,45 m de altura e 0,58 m de diâmetro, com área superficial da base de 0,27 m² e volume total de 0,12 m³.

Os WCs foram dispostos em paralelo em uma bancada distante 0,60 m acima do nível do solo, de forma a facilitar a alimentação manual do sistema, bem como a coleta de amostras.

O dreno de fundo constituiu-se de tubo PVC com diâmetro de 32,0 mm em formato de "U", no qual foram realizados furos de 8,0 mm. A tubulação foi revestida com manta geotêxtil, de forma a garantir a permeabilidade e a retenção de sólidos que pudessem vir a causar o entupimento da tubulação de drenagem. Ao final da tubulação, foi conectado um registro para permitir a coleta regular das amostras.

O meio suporte foi composto de uma camada basal de 150,0 mm de brita 1 (9,5 a 19,0 mm) e uma camada de 250,0 mm de composto orgânico, formado por solo arenoso (75,0%), esterco bovino (20,0%) e cascas de pinus *Pinus elliotti* (5,0%).

A principal diferença entre os dois *wetlands* construídos consistiu no tipo de rocha utilizada como camada basal, sendo elas calcário calcítico e granito. Desta forma, a denominação de cada um dos *wetlands* foi elaborada de acordo com o material utilizado como camada basal:

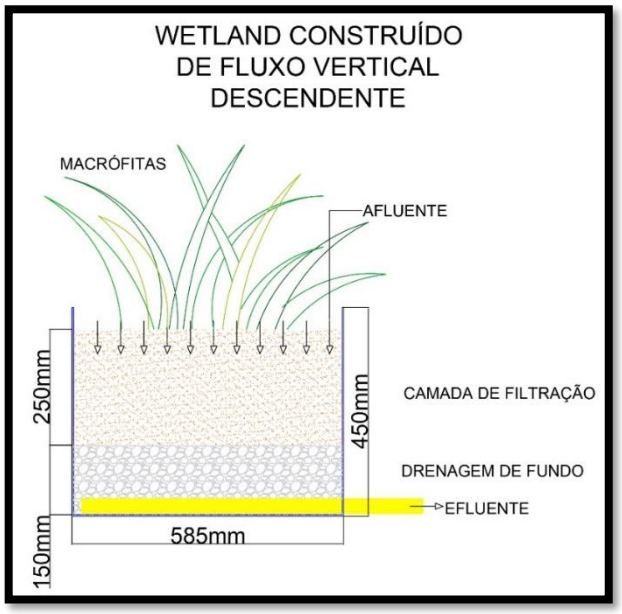
WCC – *Wetland* Construído Base Calcítica WCG - *Wetland* Construído Base Granítica

A espécie de macrófita escolhida foi a do gênero *Typha,* vulgarmente conhecida por Taboa, que pode ser facilmente encontrada na região dos Campos Gerais/PR, além de tolerar

baixos valores de pH (< 4). Foram coletadas plantas já desenvolvidas, com altura entre 30 e 40 cm, de um ambiente natural e transplantadas nos *wetlands* em uma densidade de aproximadamente 15 mudas/m² (4 mudas em cada *wetland* construído). Após serem transplantadas, as espécies foram submetidas a água potável por um período de 30 (trinta) dias para adaptação, até serem expostas à drenagem ácida de mina. Foram inicialmente alimentados 12 litros de água potável, com drenagem e reposição semanal na mesma quantidade.

Na Figura 11 é apresentado o perfil esquemático do sistema de tratamento e na Figura 12 a fotografia do experimento.

Figura 11 - Perfil esquemático do sistema de tratamento.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 12 - Experimento composto por dois *wetlands* construídos de fluxo vertical descendente, com camada basal de calcário calcítico (esquerda) e granito (direita), plantados com *Typha*, no local da instalação. A (alimentação) e S (saída do efluente).

Fonte: Autoria própria (2020).

4.4 Alimentação, Coleta e Preparação das Amostras

As amostras de DAM bruta foram provenientes das pilhas de rejeito da mineração de carvão implantada em Figueira, PR. As amostras foram coletadas diretamente no ponto de captação dos drenos de fundo das pilhas de rejeito por meio de bombeamento (Figura 13) e armazenadas *in natura* em recipientes de 20 litros para transporte até o local onde foram construídos os *wetlands*. Ao longo de todo o experimento foram realizadas 3 coletas, totalizando 320 litros de amostra bruta em cada coleta.

Figura 13 - Local da coleta das amostras brutas.

Fonte: Autoria própria (2020).

Cada um dos *wetlands* foi alimentado manualmente com o efluente da DAM bruta (12 litros), de maneira uniforme, mantendo sempre o líquido no interior da camada filtrante, de forma a caracterizar um escoamento subsuperficial.

Além disso, a alimentação foi realizada em bateladas, sendo o tempo de detenção hidráulica de 24 horas. A Tabela 2 apresenta os tempos para cada ciclo do tratamento: enchimento, reação e esgotamento do sistema.

Tabela 2 – Tempos de ciclo do tratamento

Ciclo	Tempo	Unidade
Alimentação	10	Minutos
Reação	1.440	Minutos
Esgotamento	60	Minutos

Antes de cada alimentação dos WCs foram coletados 500 ml de amostra em recipientes de polietileno para determinação dos parâmetros químicos do afluente.

Após a DAM passar pelo sistema de tratamento, respeitando-se o tempo de detenção hidráulica definido, coletou-se o líquido efluente em recipientes de polietileno com capacidade volumétrica de 500 ml, sendo estes armazenados sob refrigeração, para posterior análise laboratorial.

Após a coleta das amostras dos efluentes de cada um dos WCs, procedia-se a drenagem total do sistema e realizava-se nova alimentação com DAM bruta, finalizando, assim, o ciclo do tratamento proposto.

As amostras provenientes de cada campanha experimental foram denominadas de acordo com sua origem, acrescida da numeração do teste, conforme exemplo a seguir:

- AF1 – Afluente da campanha experimental nº 1;
- EFWCC1 – Efluente do *Wetland* Construído Base Calcítica do ensaio nº 1;
- EFWCG1 – Efluente do *Wetland* Construído Base Granítica do ensaio nº 1.

No total foram coletadas 39 amostras, divididas em 03 ensaios com 13 amostras cada.

4.5 Análises Químicas

As análises químicas foram desenvolvidas no Laboratório de Saneamento Ambiental e Qualidade da Água do Departamento de Engenharia ambiental da UNICENTRO, *Campus* Irati/PR.

Nesta pesquisa, foram analisados os parâmetros pH, acidez, além da concentração de ferro total (Fe) e manganês (Mn), tanto para o afluente quanto para os efluentes coletados.

As análises laboratoriais realizadas para determinação das características das amostras estão de acordo com as metodologias preconizadas internacionalmente indicadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros e métodos utilizados na caracterização das amostras.

Parâmetro	Símbolo	Unidade	Método de Análise	Autores
Potencial hidrogeniônico	pH	-	Potenciométrico	(BAIRD; EATON; RICE, 2017)
Acidez total	Acidez	$mgCaCO_3.L^{-1}$	Titulométrico	(BAIRD; EATON; RICE, 2017)
Ferro total	Fe	mgL^{-1}	Colorimétrico	(MERCK, 1971)
Manganês	Mn	mgL^{-1}	Colorimétrico	(FRIES; GETROST, 1977)

Fonte: Autoria própria (2021).

O pH foi medido diretamente por meio de pHmetro de bancada da marca Gehaka, modelo PG 1800. O equipamento realiza leituras em uma faixa de -2,0 a 20,0 pH, com a divisão 0,01 pH em toda a faixa.

Antes do início da obtenção dos valores de pH, realizava-se a calibração do equipamento por meio de soluções de referência, com pH conhecido, no caso em epígrafe, com uma solução buffer neutro (pH 7,0) e outra solução tampão ácida (pH 4,0).

A acidez das amostras foi determinada por meio do método de titulação potenciométrica, no qual o reagente utilizado foi o hidróxido de sódio (NaOH), com concentração de 0,1 N. Uma bureta graduada foi preenchida com a solução de NaOH para a titulação da amostra contida em um bécker, que dispunha de um pHmetro. Titulou-se vagarosamente a amostra até atingir-se o pH de 8,3. Atingindo-se o valor determinado, registrou-se o volume gasto de reagente para a neutralização do ácido carbônico-carbonato.

A acidez foi determinada pela seguinte fórmula:

$$Acidez\ total_{\mathrm{mgCa}CO_3L^{-1}} = \frac{N_{NaOH}\ x\ V_{NaOHgasto}\ \ x\ 50.000}{volume\ da\ amostra} \quad (18)$$

Sendo:

N: normalidade do reagente hidróxido de sódio

V: volume gasto do reagente

As análises relativas às concentrações de ferro total foram realizadas pelo método colorimétrico-Tiocianato, por meio do produto “Spectro Kit Ferro Total” fornecido pela empresa Alfakit. A metodologia utilizada é adaptada pela fornecedora de Merck (1971).

Esse método consiste em determinar a concentração de Ferro Total através da reação com íons Tiocianato (reações de Tiocianato de Potássio com soluções de cloreto de Ferro III). A cor salmão muito intensa é devido à presença dos complexos indissociáveis $[Fe(SCN)_3(H_2O)_3]$, juntamente aos íons $[Fe(SCN)_2(H_2O)_4]^+$ e $[Fe(SCN)(H_2O)_5]_2^+$.

O procedimento de análise consiste na adição intercalada de 3 (três) reagentes à amostra previamente acondicionada em um cuvete, com posterior leitura em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 480 nm.

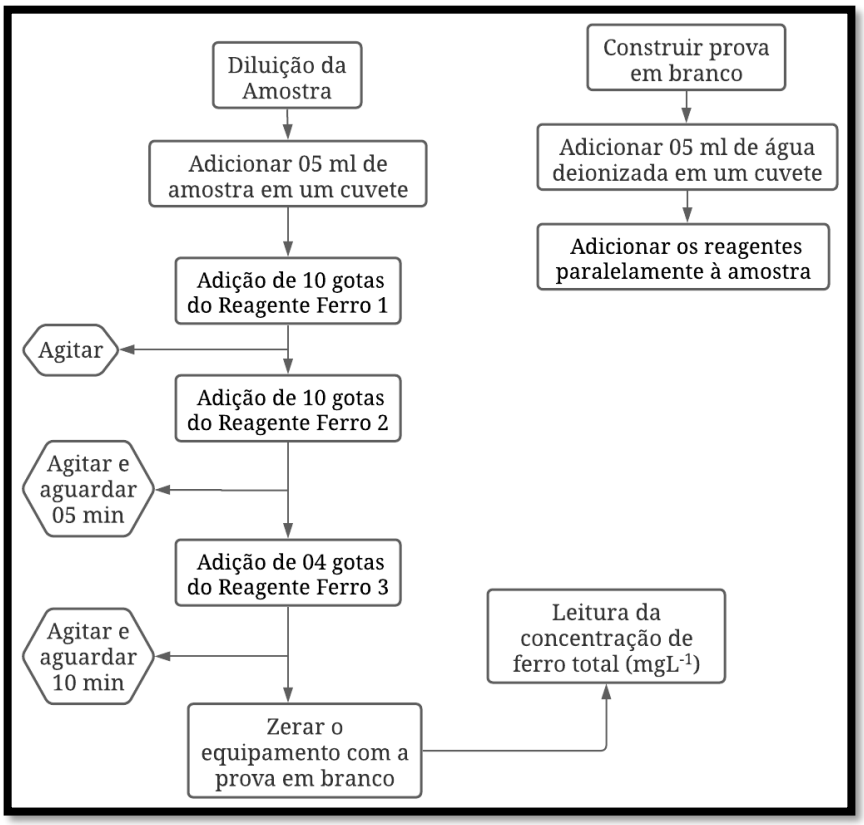
De acordo com a ficha de informações de segurança de produtos químicos – FISPQ (ALFAKIT, 2018), os reagentes utilizados possuíam as seguintes características:

1. Ferro 1: Reagente líquido, incolor, com odor irritante à base de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) numa concentração <= 30% (m/v);
2. Ferro 2: Reagente líquido, incolor, com odor irritante e corrosivo à base de Ácido Clorídrico (HCl) com concentração <= 60% (v/v);

3. Ferro 3: Reagente líquido, amarelado, com odor irritante à base de Tiocianato de Potássio (KSCN), com concentração de 20% (m/v).

Na Figura 14 é apresentado o fluxograma do procedimento de análise do Ferro total pelo método do colorimétrico-tiocianato.

Figura 14 - Fluxograma da análise para determinação do ferro total.



Fonte: Autoria própria (2021).

Inicialmente, as amostras foram diluídas com fator de diluição de 1:500 e reservou-se esta solução em um cuvete. Adicionou-se 01 (uma) gota do reagente denominado Ferro 1, homogeneizou-se a amostra e realizou-se o acréscimo de 04 (quatro) gotas do reagente Ferro II. Novamente procedeu-se à homogeneização da amostra e aguardou-se o tempo de reação de 05 (cinco) minutos. Finalizado o tempo de espera, foram adicionadas 04 gotas do reagente Ferro III, executou-se a mistura completa da amostra e aguardou-se o tempo de 10 (dez) minutos para a realização da leitura em espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em mgL^{-1} Fe.

As concentrações de Mn foram determinadas com o uso do produto “Spectro Kit Manganês”, também fornecido pela empresa Alfakit, cujo procedimento de análise constituiu-se da adição espaçada de 5 (cinco) diferentes reagentes à amostra disposta em um cuvete,

seguida da realização de leitura direta em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 450 nm. A metodologia é derivada da proposta por Fries e Getrost (1977).

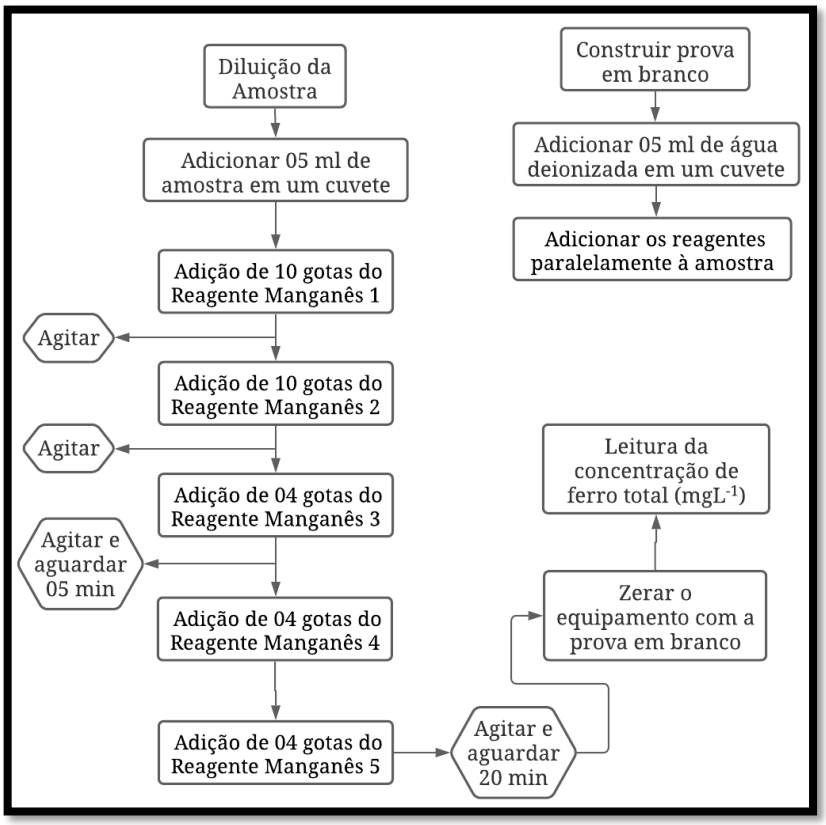
A determinação da concentração do metal em epígrafe é decorrente do método colorimétrico formaldoxima, que é baseado na reação entre a formaldoxima e os íons de manganês, na presença de oxigênio atmosférico, formando um complexo colorido vermelho-acastanhado $(CH_2NO)_3Mn$, proporcional à quantidade de manganês na amostra.

Segundo a ficha de informações de segurança de produtos químicos – FISPQ (ALFAKIT, 2018), as características dos reagentes utilizados nesta metodologia são:

1. Manganês 1: Reagente líquido, incolor, sem odor, a base de Sulfato de Hidroxilamina $[(NH_2OH)_2.H_2SO_4]$ com concentração de 11,75% (m/v) e Paraformaldeído $[OH(CH_2O)_nH$ (n = 8 – 100) numa concentração de 5% (m/v), em meio aquoso;
2. Manganês 2: Reagente líquido, sem odor, incolor, a base de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) com concentração de 0,1% (v/v) e Sulfato de Ferro II (oso) e Amônio Hexahidratado $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 . 6 H_2O]$ com concentração de 0,014% (m/v);
3. Manganês 3: Reagente líquido, incolor, com odor irritante, a base de Hidróxido de Amônio (NH_4OH), com concentração de 75% (m/v);
4. Manganês 4: Reagente líquido, incolor, sem odor, a base de ácido etilenodiaminotetracético $(C_{10}H_{16}N_2O_8)$, com concentração em 3,72 % (m/v), em meio aquoso;
5. Manganês 5: Reagente líquido, incolor, sem odor, a base de Cloridrato de Hidroxilamina $(H_3NO . HCl)$, numa concentração de 1,0% (m/v), em meio aquoso.

Na Figura 15 é apresentado o fluxograma descritivo do procedimento de análise de manganês.

Figura 15 - Fluxograma da análise para determinação do manganês.



Fonte: Autoria própria (2021).

A princípio, realizou-se a diluição das amostras em 1:100 e acondicionou-se cada uma em cuvetes. Inseriu-se, a seguir, 10 (dez) gotas dos Reagentes Manganês 1, 2 e 3, intervalados entre si pelo procedimento de agitação da amostra, e aguardou-se o tempo de reação de 5 (cinco) minutos. Após, foram adicionadas 10 (dez) gotas do reagente Manganês 4, agitou-se a amostra, acrescentou-se 10 (dez) gotas do Manganês 5 e procedeu-se à homogeneização da solução por completo. Respeitou-se, por fim, o tempo de 20 (vinte) minutos e efetivou-se a leitura dos resultados em espectrofotômetro. Os resultados obtidos foram expressos em mg L^{-1} Mn.

Tanto a leitura dos valores do ferro quanto do manganês foi realizada em espectrofotômetro de bancada com faixa de comprimento de onda Ultravioleta/Visível (de 190 a 1.100 nm), marca HACH, modelo DR6000.

4.6 Cálculos da eficiência dos *wetlands* construídos

A eficiência de redução da acidez proporcionada pelo tratamento com os WCs foi mensurada com base na diferença entre a acidez nos afluentes e efluentes de cada um dos

sistemas, dividida pela acidez inicial (acidez do afluente) e multiplicada por 100, obtendo, assim, a redução percentual da acidez após o tratamento (Equação 19).

$$Efr = \frac{A_a - A_e}{A_a} \; x \; 100 \qquad (19)$$

Onde:

Efr = Eficiência de redução (%)

A_a = Acidez no afluente ($mgCaCO_3L^{-1}$)

A_e = Acidez no efluente ($mgCaCO_3L^{-1}$)

De maneira análoga, a eficiência dos *wetlands* construídos na remoção de ferro e manganês foi calculada a partir da diferença entre as concentrações de cada um dos metais nos afluentes e efluentes, dividida pela concentração total (concentração afluente), multiplicada por 100, de forma a obter-se o valor da remoção em termos percentuais (Equação 20).

$$Ef = \frac{C_a - C_e}{C_a} \; x \; 100 \qquad (20)$$

Sendo:

Ef = Eficiência de remoção (%)

C_a = Concentração no afluente (mgL^{-1})

C_e = Concentração no efluente (mgL^{-1})

4.7 Tratamento dos dados

Inicialmente, com a posse dos dados quantitativos obtidos por meio das análises laboratoriais, foram traçados gráficos do tipo *boxplot* (diagrama de caixa), que consistem em uma caixa que se estende do primeiro quartil (Q1) ao terceiro quartil (Q3); uma marca na mediana; e “bigodes” que se estendem do primeiro quartil ao valor mínimo, e do terceiro quartil ao valor máximo. Normalmente, os bigodes são significativamente mais longos do que a caixa, porém bigodes curtos podem indicar uma distribuição mais uniforme (DAWSON, 2011). Nos gráficos são apresentados ainda o valor da média e os valores atípicos (*outliers*).

Mediante os valores atípicos, estes foram analisados em termos da identificação de sua origem. Chandola, Banerjee e Kumar (2009) apresentam como sendo as principais causas dos *outliers* a atividade maliciosa, o erro de instrumento, a mudança abrupta no meio ambiente e o erro humano.

Os *outliers* podem ter efeitos deletérios nas análises estatísticas, influenciando nos cálculos de parâmetros como média e desvio padrão, aumentando a variância do erro e reduzindo o poder dos testes estatísticos, levando a distorções de conclusões e generalizações sobre o conjunto de dados analisados (OSBORNE E OVERBAY, 2004; TRIOLA, 2012).

Assim, após a identificação dos valores atípicos, definiu-se a ação a ser tomada em relação a estes.

Após a análise gráfica inicial, os dados foram estudados em função de estatísticas descritivas, como média, desvio padrão, valores máximos e mínimos.

Com o intuito de se definir quais testes estatísticos seriam utilizados sobre os estimadores dos parâmetros pH, acidez, concentração de ferro e manganês, realizou-se, inicialmente, a avaliação da normalidade da distribuição dos dados pelo teste de Shapiro-Wilk. As hipóteses avaliadas neste teste foram:

- H0: Os dados seguem a distribuição Normal;
- H1: Os dados não seguem a distribuição Normal.

O teste de Shapiro-Wilk fornece o parâmetro valor de prova (*valor-p, p-value* ou significância), que pode ser interpretado como a medida do grau de concordância entre os dados e a hipótese nula (H0). Quanto menor o *p-value*, menor é a consistência entre os dados e a hipótese nula. Se o *p-value* é maior que o nível de significância (α=0,05), não se rejeita H0, ou seja, a distribuição Normal é uma distribuição possível para o conjunto de dados em questão (LOPES; BRANCO; SOARES, 2013).

Constatada a normalidade dos dados, verificou-se a homogeneidade das variâncias para então lançar mão do teste paramétrico *t* de Student. Nos casos em que os dados não apresentam uma distribuição próxima da normal, utilizou-se o teste não-paramétrico Mann-Whitney.

Realizou-se o teste bilateral para verificação da existência de diferença significativa entre as médias. Existindo diferença, procedeu-se ao teste unilateral, tendo em vista o interesse em mostrar que os valores médios dos parâmetros obtidos nas amostras dos efluentes era significativamente superior ou inferior àqueles obtidos nas amostras dos afluentes.

Foram formuladas as seguintes hipóteses para o teste paramétrico *t* de Student bilateral:

- H0: $\mu_1=\mu_2$ (não há diferença entre as médias do parâmetro avaliado no afluente e no efluente);

- H1: $\mu_1 \neq \mu_2$ (há diferença entre as médias, portanto o tratamento surtiu algum efeito).

No teste unilateral, foram desenvolvidas as hipóteses:

- H0: $\mu_1 = \mu_2$ (não há diferença entre as médias do parâmetro avaliado no efluente e no afluente);
- H1: $\mu_1 > \mu_2$ (a média do parâmetro avaliado no efluente é significativamente superior do que no afluente).

ou

- H0: $\mu_1 = \mu_2$ (não há diferença entre as médias do parâmetro avaliado no efluente e no afluente);
- H1: $\mu_1 < \mu_2$ (a média do parâmetro avaliado no efluente é significativamente inferior do que no afluente).

Foram formuladas ainda hipóteses acerca da eficiência do tratamento nos dois tipos de *wetlands* construídos (WCC e WCG). No caso da análise bilateral do teste paramétrico *t* de Student, temos:

- H0: $\mu_1 = \mu_2$ (não há diferença entre as médias do parâmetro avaliado nos tratamentos 1 e 2);
- H1: $\mu_1 \neq \mu_2$ (há diferença entre as médias, portanto os tratamentos apresentam efeitos distintos).

Havendo diferença, executou-se a análise unilateral do teste paramétrico *t* de Student a partir das seguintes hipóteses:

- H0: $\mu_1 = \mu_2$ (não há diferença entre as médias do parâmetro avaliado nos tratamentos 1 e 2);
- H1: $\mu_1 > \mu_2$ (a média do parâmetro avaliado no tratamento 1 é significativamente superior do que no tratamento 2).

ou

- H0: $\mu_1 = \mu_2$ (não há diferença entre as médias do parâmetro avaliado nos tratamentos 1 e 2);
- H1: $\mu_1 < \mu_2$ (a média do parâmetro avaliado no tratamento 1 é significativamente inferior do que no tratamento 2).

Para os testes estatísticos realizados a partir do teste não-paramétrico Mann-Whitney, as hipóteses construídas foram análogas às apresentadas para o teste paramétrico *t* de Student, tanto para a comparação entre as amostras dos efluentes e dos afluentes quanto para a

comparação entre os métodos de tratamento, possuindo, como diferença principal, o fato de que a análise pelo método de Mann-Whitney considera as medianas e não as médias dos dados.

Desta forma, foram elaboradas as hipóteses para o teste não-paramétrico Mann-Whitney bilateral:

- H0: $M_{d1} = M_{d2}$ (não há diferença entre as medianas do parâmetro avaliado no afluente e no efluente);
- H1: $M_{d1} \neq M_{d2}$ (há diferença entre as medianas, portanto o tratamento surtiu algum efeito).

No teste unilateral, foram desenvolvidas as hipóteses:

- H0: $M_{d1} = M_{d2}$ (não há diferença entre as medianas do parâmetro avaliado no efluente e no afluente);
- H1: $M_{d1} > M_{d2}$ (a mediana do parâmetro avaliado no efluente é significativamente superior do que no afluente).

ou

- H0: $M_{d1} = M_{d2}$ (não há diferença entre as medianas do parâmetro avaliado no efluente e no afluente);
- H1: $M_{d1} < M_{d2}$ (a mediana do parâmetro avaliado no efluente é significativamente inferior do que no afluente).

Também foram criadas hipóteses acerca da eficiência do tratamento nos dois tipos de *wetlands* construídos (WCC e WCG). No caso da análise bilateral do teste não-paramétrico Mann-Whitney, temos:

- H0: $M_{d1} = M_{d2}$ (não há diferença entre as medianas do parâmetro avaliado nos tratamentos 1 e 2);
- H1: $M_{d1} \neq M_{d2}$ (há diferença entre as medianas, portanto os tratamentos apresentam efeitos distintos).

Havendo diferença, executou-se a análise unilateral do teste não-paramétrico Mann-Whitney a partir das seguintes hipóteses:

- H0: $M_{d1} = M_{d2}$ (não há diferença entre as medianas do parâmetro avaliado nos tratamentos 1 e 2);
- H1: $M_{d1} > M_{d2}$ (a mediana do parâmetro avaliado no tratamento 1 é significativamente superior do que no tratamento 2).

ou

- H0: $M_{d1} = M_{d2}$ (não há diferença entre as medianas do parâmetro avaliado nos tratamentos 1 e 2);
- H1: $M_{d1} < M_{d2}$ (a mediana do parâmetro avaliado no tratamento 1 é significativamente inferior do que no tratamento 2).

Os cálculos foram realizados por meio do software R-4.0.3 para Windows e o nível de significância dos testes (α) foi de 5%. Desta forma, a tomada de decisão foi realizada com base no *p-value*, ou seja, quando este apresentou valor menor que o nível de significância escolhido (*p-value* ≤ 0,05), rejeitou-se H0, caso contrário, aceitou-se H0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

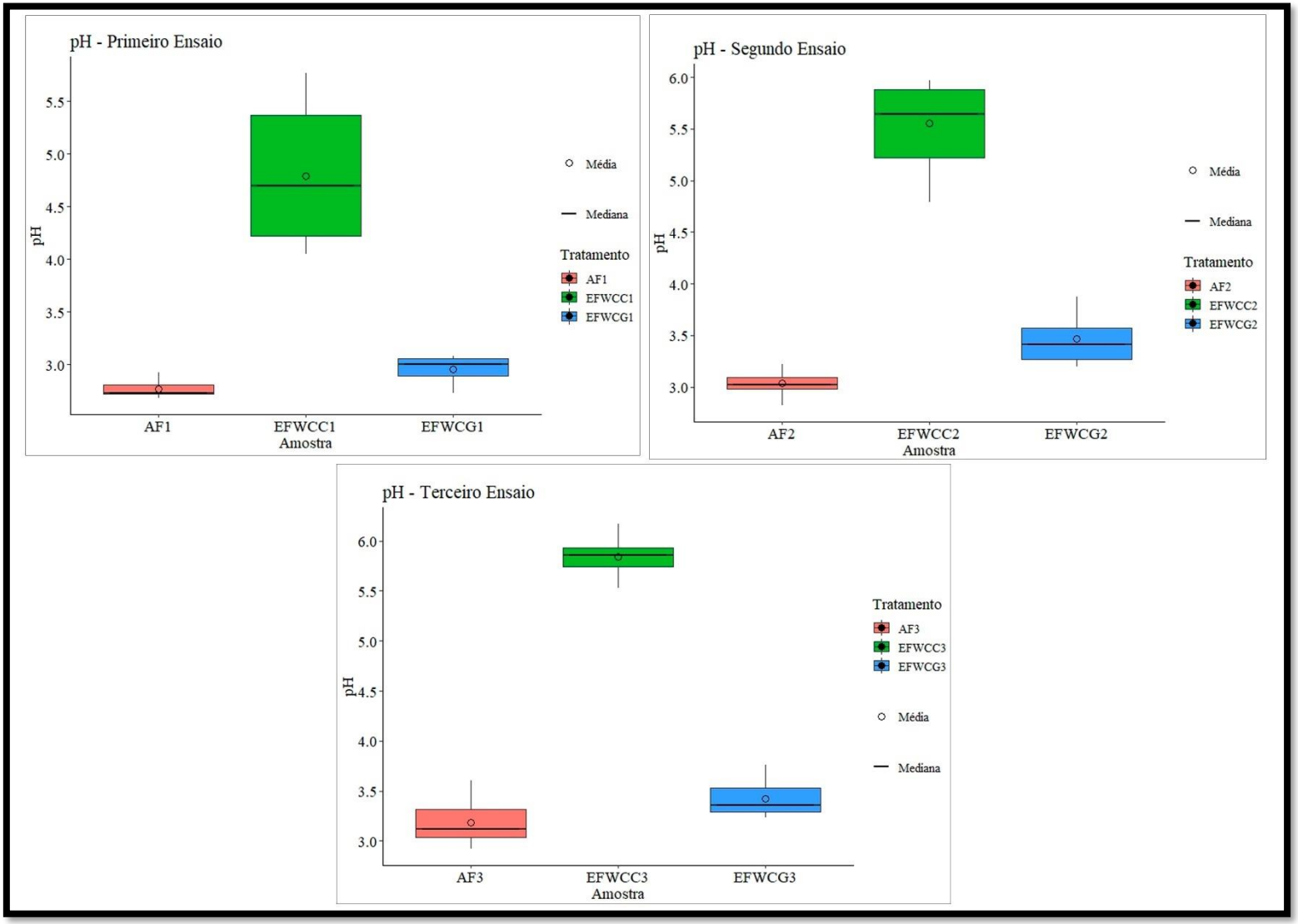
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos após a realização das campanhas experimentais de tratamento da drenagem ácida de mina por meio da utilização dos *wetlands* construídos de fluxo vertical descendente.

Os resultados são apresentados e discutidos em termos de avaliação dos parâmetros pH, acidez e concentração dos metais ferro e manganês.

5.1 Avaliação do potencial hidrogeniônico - pH

Na Figura 16 são apresentados gráficos do tipo *boxplot* relativos às análises de pH do efluente nas três campanhas experimentais de ensaios.

Figura 16 – *Boxplot* dos valores de pH no afluente e nos dois tipos de *wetlands.*



Fonte: Autoria própria (2021).

Em relação aos dados obtidos para o pH no primeiro ensaio, observa-se, pela Figura 16, que não ocorreram valores atípicos. Além disso, percebeu-se maior dispersão dos dados nas amostras do efluente do WCC do que nos demais conjuntos de dados das amostras do afluente e do efluente do WCG. O afluente e o efluente do WCC apresentaram uma distribuição positivamente assimétrica, enquanto o efluente do WCG mostrou uma distribuição negativamente assimétrica.

Já no segundo ensaio, verificou-se no afluente e no efluente do *wetland* de base granítica uma distribuição relativamente simétrica, com os valores da mediana similares aos da média, enquanto o WCC mostrou assimetria negativa e uma maior dispersão dos dados. Também não foram verificados *outliers* nos conjuntos de dados.

No terceiro ensaio, constatou-se uma assimetria positiva no afluente e no efluente do WCG, enquanto os dados do efluente do *wetland* calcítico apresentaram uma distribuição um pouco mais simétrica, com a posição da mediana mais próxima do centro da caixa. Não foram identificados valores atípicos nos conjuntos de dados.

Os valores da média aritmética, mediana, desvio padrão, mínimo e máximo do potencial hidrogeniônico, no afluente e efluente de cada *wetland* construído (base granítica e base calcítica), no primeiro, segundo e terceiro ensaios, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados da estatística descritiva do pH do afluente e dos efluentes dos dois tipos de *wetlands* nas três bateladas de ensaios.

Parâmetro	**Ensaio 1**			**Ensaio 2**			**Ensaio 3**		
	Afluente	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**
Média	2,8	4,8	3,0	3,0	5,5	3,5	3,2	5,8	3,4
Desvio Padrão	0,1	0,6	0,3	0,1	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2
Mínimo	2,7	4,0	2,7	2,8	4,8	3,2	2,9	5,5	3,2
Máximo	2,9	5,8	3,7	3,2	6,0	3,9	3,6	6,2	3,8
Mediana	2,7	4,7	3,0	3,0	5,6	3,4	3,1	5,9	3,4
Número de amostras	13	13	13	13	13	13	13	13	13

Fonte: Autoria própria (2021).

Observa-se, na Tabela 4, que a variação de pH do afluente no ensaio 1 foi de 2,7 a 2,9, com média de 2,8, mediana de 2,7 e desvio padrão de 0,1. No efluente proveniente do *wetland* de base calcítica, o pH variou de 4,0 a 5,8, com média de 4,8, mediana de 4,7 e desvio padrão de 0,6. Os valores de pH do efluente de base granítica oscilou entre 2,7 e 3,7, apresentado um valor médio de 3,0, mediana de 3,0, com desvio padrão de 0,3.

No ensaio 2, o pH afluente variou de 2,8 a 3,2, cuja média foi de 3,0, mediana de 3,0 e desvio padrão de 0,1. O pH do efluente do WCC alternou entre 4,8 e 6,0, com média de 5,5, mediana de 5,6 e desvio padrão de 0,4. No efluente oriundo do WCG, o pH alternou valores entre 3,2 e 3,9, além de média equivalente a 3,5, desvio padrão de 0,2 e mediana com valor de 3,4.

Analisando os resultados do ensaio 3 percebe-se que a alternância de pH no afluente foi de 2,9 a 3,6, a média e a mediana apresentadas foram de 3,2 e 3,1, nessa ordem, e o desvio padrão de 0,2. Do efluente derivado do *wetland* calcítico, observa-se a oscilação do pH entre 5,5 e 6,2, cuja média foi de 5,8, desvio padrão de 0,2 e mediana de 5,9. Por fim, o pH do *wetland* granítico mostrou valores compreendidos entre 3,2 e 3,8, com média de 3,4, mediana de 3,4 e desvio padrão de 0,2.

De acordo com Younger, Banwart e Hedin (2002) se uma amostra de DAM apresentar um pH abaixo de 4,5, ela é ácida, e se o pH estiver acima de 4,5, ela é alcalina. Desta forma, nesta pesquisa, observa-se que o pH da drenagem proveniente das pilhas de rejeitos da mina de carvão é caracterizada como ácida.

Os dados obtidos dos monitoramentos do pH foram submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para os dados de pH do afluente e dos efluentes

Parâmetro	**Ensaio 1**			**Ensaio 2**			**Ensaio 3**		
	Afluente	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**
Nº de amostras	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Média	2,8	4,8	0,6	3,0	5,5	3,5	3,2	5,8	3,4
Desvio Padrão	0,1	0,6	0,3	0,1	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2
p-value	0,12	0,15	<0,01	0,10	0,15	0,23	0,14	0,73	0,07
Normalidade	Sim	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim

Fonte: Autoria própria (2021).

Observa-se na Tabela 5 que tanto as amostras do afluente quanto do efluente do WCC no primeiro ensaio apresentaram condição de normalidade (*p-value* > 0,05), diferentemente do WCG.

Desta forma, o teste paramétrico *t* de Student foi utilizado para a análise estatística entre os dados do afluente e do WCC, enquanto o teste não-paramétrico Mann-Whitney foi realizado para as comparações envolvendo os dados do WCG.

No segundo e terceiro ensaios, verifica-se que todos os conjuntos de dados apresentaram *p-value* superior ao nível de significância (α=0,05), ou seja, apresentam uma

distribuição normal. Sendo assim, para estes conjuntos de dados, foi utilizado o teste paramétrico *t* de Student para a análise estatística.

Os resultados dos testes estatísticos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Testes estatísticos para comparação entre os resultados de pH do afluente e dos efluentes dos *wetlands* de base calcítica e granítica.

Análise do pH	**Ensaio 1**			**Ensaio 2**			**Ensaio 3**		
	Afluente e WCC	**Afluente e WCG**	**WCC e WCG**	**Afluente e WCC**	**Afluente e WCG**	**WCC e WCG**	**Afluente e WCC**	**Afluente e WCG**	**WCC e WCG**
Nº de amostras	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Teste Realizado	*t* de Student	Mann-Whitney	Mann-Whitney	*t* de Student	*t* de Student	*t* de Student	*t* de Student	*t* de Student	*t* de Student
p-value (bilateral)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
p-value (unilateral)*	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Fonte: Autoria própria (2021).
Legenda: *Análise unilateral: AF < WCC; AF < WCG; WCC > WCG.

Analisando-se a Tabela 6, em todos os ensaios, tendo em vista que os resultados obtidos para o *p*-value são menores que 0,05, é perceptível que há diferença significativa entre os valores de potencial hidrogeniônico do afluente e dos efluentes de ambos os *wetlands* construídos, sendo ainda o pH do afluente significativamente inferior aos dos efluentes.

Ao se comparar os resultados obtidos entre os dois tipos de *wetlands*, verifica-se que existe diferença significativa entre eles, sendo que os valores obtidos de pH do WCC foram superiores àqueles do WCG em todos os ensaios realizados (*p-value* < 0,05).

Karathanasis e Johnson (2003) obtiveram um aumento do potencial hidrogeniônico em um *wetland* construído de escoamento horizontal subsuperficial, de 3,2 para 6,4. Os autores reportaram o aumento como resultado de uma camada de calcário adicionada ao substrato, que contribuiu para diminuir a solubilidade e as concentrações dos metais em etapas subsequentes do processo de tratamento da DAM.

Collins, Sharitz e Coughlin (2005) realizaram estudos envolvendo um *wetland* construído de fluxo vertical, cujo substrato era uma mistura de resíduo de calcário e compostagem, na proporção de 1:3, sem a presença de macrófitas, para o tratamento da drenagem de uma pilha de carvão. A partir de pH 2,4 na entrada do sistema, atingiram um valor de 6,4 como pH efluente.

Sheoran (2006) no tratamento de DAM sintética com *wetlands* plantados com *Typha angustifolia*, partindo de afluentes com valores de pH de 3,3; 3,2 e 2,9, alcançou os valores de 7,0; 7,3 e 6,3, respectivamente, como elevações para o parâmetro em questão, após o período de 24 horas de detenção hidráulica.

Os substratos nos *wetlands* providos de matéria orgânica (por exemplo, esterco e lascas de madeira) desempenham um papel muito importante no aumento do pH, devido ao fato de fornecerem uma fonte de carbono para o desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato, reduzindo o sulfato a sulfetos, diminuindo a acidez e aumentando o pH (SHEORAN, 2006).

Allende, Fletcher e Sun (2012) desenvolveram pesquisa para tratamento de água residual ácida sintética, empregando *wetlands* construídos de fluxo vertical em escala laboratorial. Foram utilizados quatro substratos diferentes: cascalho, zeólitas, casca de coco e calcário britado. Com pH inicial de 2,0, cada um dos substratos atingiu como resultado final valores de pH: 2,0, 1,8, 2,6 e 6,7, respectivamente, com um período de detenção hidráulica variando de 1 a 3 semanas.

Dufresne et al. (2015) tratando afluente sintético em *wetland* construído de fluxo vertical, cujo material de suporte era constituído por calcário, cascalho e turfa, plantado com

Typha latifólia, alcançaram aumento de pH de 4,2 para 8,0, após cinco dias de detenção hidráulica.

Sheoran (2017) no desenvolvimento de uma pesquisa em escala de bancada envolvendo três *wetlands* construídos, plantados com *Desmotachya bipinnata (D. bibinnata)*, para o tratamento de efluente produzido em laboratório com as mesmas características de uma DAM, reporta elevações de pH de 3,3 para 7,1; de 3,2 para 7,2 e de 2,9 para 7,2, em três ensaios realizados com o tempo de detenção hidráulica de 24 horas.

Bavandpour et al. (2018) utilizaram *wetland* construído de fluxo vertical, constituído de cascalho e conchas marinhas, plantado com *Typha domingensis*, para o tratamento de água residual ácida sintética. Em termos de pH, relataram a elevação do pH de 2,6 para 7,8 após sete dias de operação.

Kiiskila et al. (2019) tratando efluente de drenagem ácida de uma mina de carvão abandonada por meio de um *wetland* de fluxo superficial dotado de um substrato hidropônico, cujo pH inicial era de 2,5, atingiram como valor final de pH 3,6, após um período de 308 dias.

Singh e Chakraborty (2020) realizaram estudos em escala laboratorial para o tratamento de afluente sintético por meio de *wetland* construído de fluxo horizontal subsuperficial. No referido estudo, os autores relatam um aumento de pH de 2,0 para 6,4 após um tempo de detenção hidráulica de 7 dias.

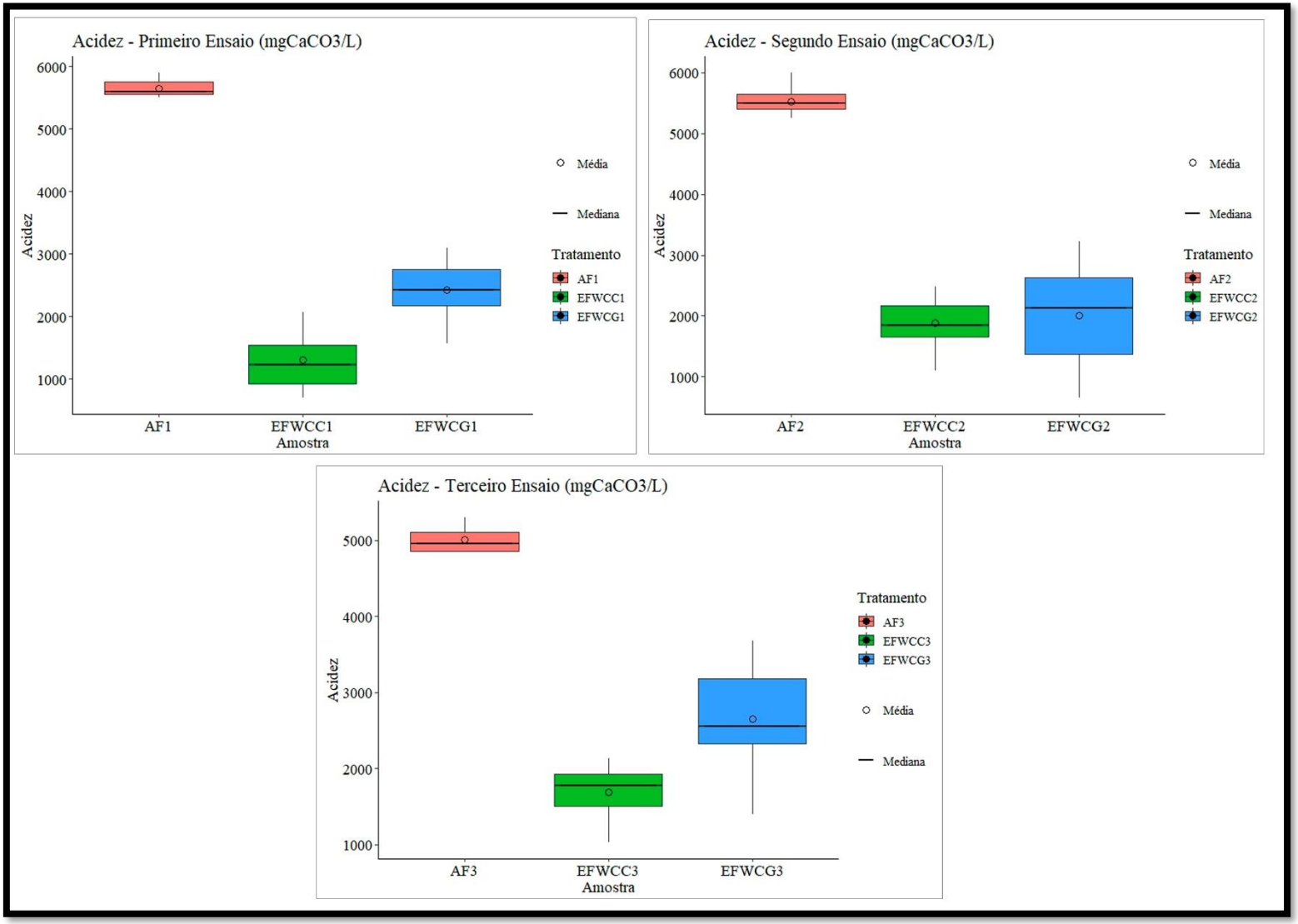
Considerando as informações apresentadas, bem como os resultados obtidos nesta pesquisa, é perceptível que a maior elevação no pH do efluente proveniente do *wetland* construído de base calcítica, em relação ao de base granítica, tendo em vista que ambos possuíam a mesma composição de substrato, se justifica devido à presença de calcário (fonte de $CaCO_3$) na camada de base, cuja dissolução do carbonato de cálcio consome H^+ e neutraliza a acidez.

Mesmo no WC que possuía uma camada de calcário, os resultados em termos de elevação do pH foram inferiores àqueles obtidos em outras pesquisas. Tal fato pode ser explicado devido às diferenças na composição e profundidade do substrato, principalmente no que diz respeito à quantidade de matéria orgânica disponível (25% de esterco e casca de pinus), que auxilia na redução de sulfatos e, por consequência, propicia o aumento do pH.

5.2 Avaliação da acidez

Na Figura 17 são apresentados os *boxplots* obtidos a partir dos resultados alcançados para a variável acidez.

Figura 17 – Avaliação da acidez proveniente das amostras do afluente e dos efluentes.



Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com a Figura 17, as amostras do afluente foram aquelas que apresentaram menor variabilidade dos dados, com distribuição assimétrica positiva. Os dados dos efluentes de ambos os *wetlands* construídos apresentaram valores da mediana similares aos da média. Em nenhum dos agrupamentos de dados percebeu-se a presença de *outliers.*

No segundo ensaio observam-se distribuições relativamente mais simétricas no afluente e no WCC, e uma assimetria levemente negativa no WCG, que também possui uma maior dispersão dos dados. Novamente não se verifica a ocorrência de valores discrepantes.

O *boxplot* do terceiro ensaio não indica a existência de *outliers* e exibe assimetria positiva no WCG, negativa no WCC e uma distribuição mais simétrica no afluente. O conjunto de dados que apresentou maior variabilidade foi o do *wetland* construído de base granítica.

Os dados concernentes à média aritmética, mediana, desvio padrão, mínimo e máximo da acidez provenientes dos ensaios do afluente e dos efluentes dos *wetlands* são apresentados na Tabela 7

Tabela 7 - Média, mediana, desvio padrão, máximo e mínimo da acidez do afluente e dos efluentes dos dois tipos de *wetlands* construídos.

Parâmetro	**Unidade**	**Ensaio 1**			**Ensaio 2**			**Ensaio 3**		
		Afluente	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**
Média	$mgCaCO_3.L^{-1}$	5.650,0	1.307,0	2.425,0	5.527,0	1.881,0	2.000,0	5.004,0	1.690,0	2.648,0
Desvio Padrão	$mgCaCO_3.L^{-1}$	130,7	452,1	455,9	196,4	412,1	906,6	153,4	343,0	736,0
Mínimo	$mgCaCO_3.L^{-1}$	5.500,0	700,0	1.575,0	5.250,0	1.100,0	650,0	4.850,0	1.025,0	1.400,0
Máximo	$mgCaCO_3.L^{-1}$	5.900,0	2.075,0	3.100,0	6.000,0	2.475,0	3.225,0	5.300,0	2.125,0	3.675,0
Mediana	$mgCaCO_3.L^{-1}$	5.600,0	1.225,0	2.425,0	5.500,0	1.850,0	2.125,0	4.950,0	1.775,0	2.550,0
Número de amostras	-	13	13	13	13	13	13	13	13	13

Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme a Tabela 7, no primeiro ensaio, a variação da acidez no afluente ocorreu entre 5.500,0 e 5.900,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$, com média, mediana e desvio padrão de 5.650,0, 5.600,0 e 130,7 $mgCaCO_3.L^{-1}$, respectivamente. No efluente do WCC, os valores oscilaram entre 700,0 e 2.075,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$, cuja média foi de 1.307,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$, mediana de 1.225,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$ e desvio padrão de 452,1 $mgCaCO_3.L^{-1}$. Em relação ao efluente do WCG, os valores da acidez variaram entre 1.575,0 e 3.100,0 $mgCaCO_3L^{-1}$, apresentando média e mediana de 2.425,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$, além do desvio padrão de 455,9 $mgCaCO_3.L^{-1}$.

No ensaio 2, os valores de acidez no afluente oscilaram entre 5.250,0 e 6.000,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$, apresentando média de 5.650,0 $mgCaCO_3L^{-1}$, mediana de 5.500,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$e desvio padrão de 196,4 $mgCaCO_3.L^{-1}$. No efluente do *wetland* de base calcítica, a acidez alternou entre 1.100,0 e 2.475,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$, com valor médio de 1.881,0 $mgCaCO_3L^{-1}$, valor da mediana de 1.850,0 $mgCaCO_3L^{-1}$e desvio padrão de 412,1 $mgCaCO_3.L^{-1}$, enquanto no *wetland* de base granítica, a variação da acidez ocorreu entre 650,0 e 3.225,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$, com média, mediana e desvio padrão de, respectivamente, 2.000,0, 2.125,0 e 906,6 $mgCaCO_3.L^{-1}$.

A partir dos dados do terceiro ensaio, apresentados na Tabela 7, o quantitativo da acidez do afluente alternou entre 4.850,0 e 5.300,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$, cuja média, mediana e desvio padrão foram, nessa ordem, 5.004,0, 4.950,0 e 153,4 $mgCaCO_3.L^{-1}$. A acidez do efluente do WCC foi de 1.025,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$ até 2.125,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$, culminando no valor médio de 1.690,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$, na mediana de 1.775,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$ e desvio padrão de 343,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$. O efluente do WCG, por sua vez, exibiu valores para a acidez variando entre 1.400,0 e 3.675,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$, cuja média foi de 2.648,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$, mediana com valor de 2.550,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$ e desvio padrão de 736,0 $mgCaCO_3.L^{-1}$.

Os dados obtidos para a acidez foram submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk. Os resultados são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 - Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para os dados da acidez do afluente e dos efluentes dos dois tipos de *wetlands.*

Parâmetro	**Ensaio 1**			**Ensaio 2**			**Ensaio 3**		
	Afluente	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**
Nº de amostras	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Média ($mg.L^{-1}$)	5.650,0	1.307,0	2.425,0	5.527,0	1.881,0	2.125,0	5.004,0	1.690,0	2.648,0
Desvio Padrão ($mg.L^{-1}$)	130,7	452,1	455,9	196,4	412,1	906,6	153,4	343,0	736,0
p-value	0,25	0,44	0,90	0,36	0,75	0,20	0,04	0,43	0,58
Normalidade	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Sim

Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com os dados obtidos no primeiro e segundo ensaios, Tabela 8, respectivamente, verifica-se que todos os conjuntos de dados apresentaram *p-value* superior ao nível de significância (α=0,05), ou seja, apresentam uma distribuição normal.

Já no terceiro ensaio, os dados do afluente apresentaram *p-value* inferior a α=0,05, não apresentando, portanto, uma distribuição próxima da normalidade. Em contrapartida, os dados provenientes dos efluentes apresentaram condições de normalidade.

Assim, foi aplicado o teste não-paramétrico Mann-Whitney nas análises estatísticas que envolveram os dados do afluente do terceiro ensaio, enquanto que as demais análises foram realizadas a partir do teste paramétrico *t* de Student.

Os resultados dos testes estatísticos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados das análises estatísticas para comparação entre os resultados da acidez obtidos nos afluentes e efluentes.

Análise da Acidez	**Ensaio 1**			**Ensaio 2**			**Ensaio 3**		
	Afluente e WCC	**Afluente e WCG**	**WCC e WCG**	**Afluente e WCC**	**Afluente e WCG**	**WCC e WCG**	**Afluente e WCC**	**Afluente e WCG**	**WCC e WCG**
Nº de amostras	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Teste Realizado	*t* de Student	*t* de Student	*t* de Student	*t* de Student	*t* de Student	*t* de Student	Mann-Whitney	Mann-Whitney	*t* de Student
p-value (bilateral)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,67	< 0,01	< 0,01	< 0,01
p-value (unilateral)*	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,33	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Fonte: Autoria própria (2021).
Legenda: *Análise unilateral: AF > WCC; AF > WCG; WCC < WCG.

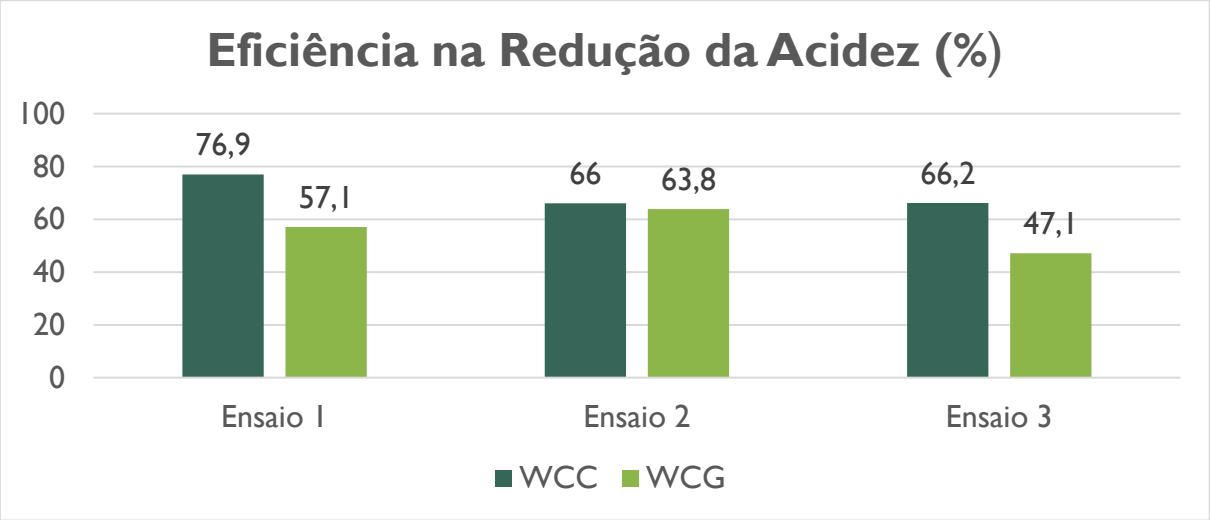
Como os valores de *p-value* nos três ensaios foram inferiores ao nível de significância (α=0,05) no que concerne aos valores da acidez no afluente e nos efluentes dos dois *wetlands* construídos, conclui-se que existe diferença significativa entre o nível de acidez, sendo este inferior ao do afluente em ambos os casos

Ao se confrontar os valores de acidez nos efluentes do WCC e do WCG, verifica-se que existe diferença significativa entre os tratamentos nos ensaios 1 e 3 (Tabela 9), sendo a redução do nível de acidez mais proeminente no *wetland* de base calcítica (*p-value* < 0,05).

Porém, ao se averiguar os dados do segundo ensaio, nota-se que o valor de *p-value* alcançado foi superior a 0,05, o que permite inferir que não houve diferença significativa no nível de acidez entre os dois tratamentos.

Os resultados obtidos em termos de eficiência na redução da acidez são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Eficiência na redução da acidez.



Fonte: Autoria própria (2021).

A eficiência de redução da acidez proporcionada pelo tratamento com o *wetland* de base calcítica foi de 76,87% na primeira campanha de ensaios, 65,97% na segunda, e 66,22% na terceira. No *wetland* de base granítica os resultados alcançados em termos de redução da acidez foram de 57,08%, 63,81% e 47,08% nos ensaios 1, 2 e 3, respectivamente.

Na maioria dos *wetlands* construídos, a neutralização da acidez no sistema de tratamento é o processo caracteristicamente mais lento (HEDIN; NARIN; KLEINMANN, 1994).

Sheoran (2017) relata resultados de redução de acidez superiores a 88% no tratamento de uma DAM sintética envolvendo três *wetlands* construídos, plantados com *Desmotachya bipinnata (D. bibinnata).* O autor atribuiu a redução gradual da acidez e consequente geração

de alcalinidade à remoção dos íons sulfato, que, por sua vez, foi potencializada por meio da adição de matéria orgânica ao substrato, que fornece carbono para processos de geração de alcalinidade anaeróbica.

Hedin, Narin e Kleinmann (1994) relatam eficiência de remoção da acidez de 94% em um *wetland* construído de fluxo superficial, com um substrato que continha calcário e um composto orgânico de cogumelos, cuja redução de sulfatos e a dissolução do calcário contribuíram igualmente para a geração de alcalinidade no sistema de tratamento.

Barton e Karathanasis (1999) alcançaram eficiência na redução da acidez da ordem de 94%, porém utilizando um sistema que dispunha de drenos anóxicos de calcário antes da drenagem ácida ser alimentada no *wetland* construído.

Neste estudo, em dois ensaios (1 e 3), a acidez no efluente do WCC foi inferior àquela obtida no WCG, fato este que pode ser justificado devido à dissolução do calcário no primeiro, que contribuiu para a elevação do pH e, por conseguinte, auxiliou na redução da acidez. No ensaio 2, não houve diferença significativa entre a acidez dos efluentes de ambos os *wetlands* construídos, o que pode ser decorrente da dissolução dos metais.

De qualquer forma, a redução da acidez nos dois tipos de *wetlands* foi prejudicada devido à hidrólise dos íons metálicos de Fe e Mn, que gera íons H^+ e, consequentemente, aumenta a acidez e leva ao desenvolvimento de valores de pH mais baixos.

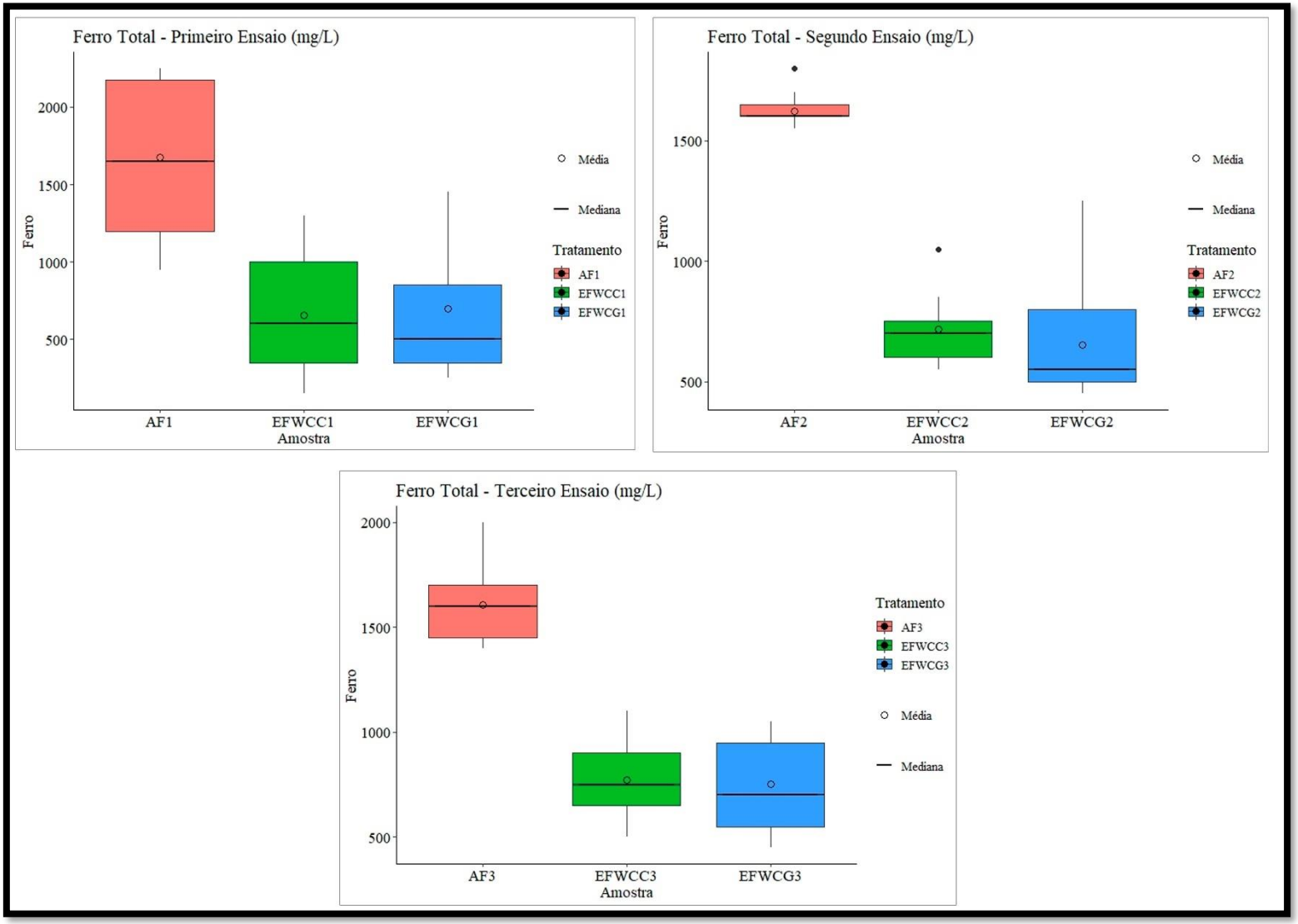
Ressalta-se que a baixa redução da acidez e os valores de pH mais baixos inibem a geração de alcalinidade, primordial para uma eficiente remoção dos metais presentes no afluente.

A utilização de matéria orgânica nos *wetlands* construídos favorece o desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato, que se alimentam de material orgânico e utilizam o oxigênio presente no sulfato para sua respiração. Essas bactérias oxidam a matéria orgânica, produzindo bicarbonatos (HCO_3^-) e aumentando assim o pH e a alcalinidade do efluente. (TRINDADE; SOARES, 2004; ZAGURY; NECULITA, 2007).

5.3 Avaliação da redução de ferro total

Os resultados das análises das concentrações de ferro total relativas às três campanhas experimentais realizadas são representados na Figura 19.

Figura 19 –*Boxplot* para avaliação dos dados da concentração de ferro.



Fonte: Autoria própria (2021).

Os dados do afluente do primeiro ensaio (Figura 19) apresentam uma maior dispersão, com distribuição simétrica satisfatória, enquanto aqueles referentes aos efluentes apresentam assimetria positiva. Não foram verificados pontos discrepantes nos gráficos.

No ensaio 2, percebe-se uma assimetria positiva no afluente e no WCG, além de uma assimetria negativa no WCC. A maior variabilidade dos dados foi evidenciada no WCG.

Ponto notável é a presença de *outliers* no afluente e no efluente do WCC do segundo ensaio, com valores próximos de 1.800,0 e 1.050,0 mg L^{-1}, respectivamente. A causa para a ocorrência destes valores pode estar relacionada a falhas na preparação das amostras (diluição), ou mesmo na adição dos reagentes nas amostras (realizado manualmente).

Assim, os pontos atípicos foram descartados a fim de se obter uma estimativa mais honesta dos parâmetros populacionais.

Considerando o ensaio 3, verifica-se que o WCG apresentou maior dispersão dos dados e assimetria positiva, como também foi o caso da assimetria do WCC. Os dados do afluente apresentaram valores de mediana razoavelmente similares ao da média. Neste ensaio não foram verificados valores atípicos.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados para média aritmética, mediana, desvio padrão, mínimo e máximo da concentração de ferro total nas amostras provenientes dos afluentes e dos efluentes de cada uma das campanhas dos testes realizados.

Tabela 10 - Resultados da estatística descritiva da concentração de ferro no afluente e nos efluentes dos *wetlands*.

Parâmetro	**Unidade**	**Ensaio 1**			**Ensaio 2**			**Ensaio 3**		
		Afluente	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**
Média	$mg.L^{-1}$	1.677,0	655,4	700,0	1.608,0	687,5	653,8	1.608,0	773,1	753,8
Desvio Padrão	$mg.L^{-1}$	479,0	361,4	449,5	46,9	109,0	217,4	170,6	177,5	227,7
Mínimo	$mg.L^{-1}$	950,0	150,0	250,0	1.550,0	550,0	450,0	1.400,0	500,0	450,0
Máximo	$mg.L^{-1}$	2.250,0	1.300,0	1.450,0	1.700,0	850,0	1.250,0	2.000,0	1.100,0	1.050,0
Mediana	$mg.L^{-1}$	1.650,0	600,0	500,0	1.600,0	700,0	550,0	1.600,0	750,00	700,0
Número de amostras	-	13	13	13	12	12	13	13	13	13

Fonte: Autoria própria (2021).

A partir dos dados apresentados na Tabela 10, referentes aos resultados do ensaio 1, tem-se que a concentração de ferro total do afluente oscilou entre 950,0 e 2.250,0 mg L^{-1}, com valor médio de 1.677,0 mg L^{-1}, mediana de 1.650,0 mg L^{-1}e desvio padrão de 479,0 mg L^{-1}. Observa-se, também, que os valores de ferro total no efluente do WCC variaram entre 150,0 e 1.300,0 mg L^{-1}, cuja média foi de 655,4 mg L^{-1} com desvio padrão de 361,4 mg L^{-1} e mediana de 600,0 mg L^{-1}. Percebe-se, ainda, que a alternância de valores para o mesmo parâmetro nos efluentes do WCG foi entre 250,0 e 1.450,0 mg L^{-1}, com média, mediana e desvio padrão de 700,0, 500,00 e 449,5 mg L^{-1}, respectivamente.

Considerando o exposto na Tabela 10 para o ensaio 2, o valor da concentração de ferro total no afluente variou de 1.550,0 mg L^{-1} até 1.700,0 mg L^{-1}, externando média de 1.608,0 mg L^{-1}, mediana de 1.600,0 mg L^{-1} e desvio padrão de 46,9 mg L^{-1}. No efluente do *wetland* de base calcítica, a concentração deste parâmetro variou entre 550,0 e 850,0 mg L^{-1}, com média, mediana e desvio padrão de 687,5, 700,0 e 109,0 mg L^{-1}, nessa ordem. Quanto ao efluente do WCG, este mostrou resultados entre 450, e 1.250,00 mg L^{-1} para o ferro total, com média de 653,8 mg L^{-1}, valor da mediana de 550,0 mg L^{-1} e desvio padrão de 217,4.

Analisando os dados apresentados na Tabela 10 referente ao terceiro ensaio, percebe-se que a alternância de concentração do ferro total no afluente foi 1.400,0 a 2.000,0 mg L^{-1}, a média e a mediana apresentadas foram de 1.608,0 e 1.600,0 mg L^{-1}, respectivamente, além do desvio padrão de 170,6 mg L^{-1}. Do efluente derivado do *wetland* calcítico, observa-se a oscilação do ferro total entre 500,0 e 1.100,0 mg L^{-1}, cuja média foi de 773,1 mg L^{-1}, mediana de 750,0 mg L^{-1} e desvio padrão de 177,5 mg L^{-1}. Por fim, para o efluente do *wetland* granítico, a concentração do parâmetro avaliado mostrou valores compreendidos entre 450,0 e 1.050,0 mg L^{-1}, com média de 753,8 mg L^{-1}, valor da mediana de 700,0 mg L^{-1} e desvio padrão de 227,7 mg L^{-1}.

Foi realizado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk para o conjunto de dados referente aos resultados laboratoriais obtidos para o ferro total, cujos efeitos podem ser visualizados nas Tabela 11.

Tabela 11 - Teste de normalidade de Shapiro-Wilk dos dados concernentes à concentração de ferro total no afluente e efluentes.

Parâmetro	**Ensaio 1**			**Ensaio 2**			**Ensaio 3**		
	Afluente	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**
Nº de amostras	13	13	13	12	12	13	13	13	13
Média ($mgCaCO3.L^{-1}$)	1.677,0	655,4	700,0	1.608,0	687,5	653,8	1.608,0	773,1	753,8
Desvio Padrão ($mgCaCO3.L^{-1}$)	479,0	361,4	449,5	46,9	109,0	217,4	170,6	177,5	227,7
p-value	0,09	0,41	0,01	0,12	0,19	<0,01	0,32	0,89	0,10
Normalidade	Sim	Sim	Não	Sim	Sim	Não	Sim	Sim	Sim

Fonte: Autoria própria (2021).

Analisando os dados referentes aos ensaios 1 e 2 apresentados na Tabela 11, os dados do efluente do WCG não apresentam distribuição normal (*p-value* < 0,05). Distintamente, o afluente e o efluente do WCC, em ambos os ensaios, apresentaram distribuição normal. Desta forma, foi aplicado o teste não-paramétrico Mann-Whitney para a investigação estatística envolvendo todos os conjuntos de dados que não apresentaram distribuição normal e o teste paramétrico *t* de Student para os demais.

Como os testes de normalidade para o terceiro ensaio (Tabela 11) culminaram em *p-values* superiores ao nível de significância, procedeu-se ao teste paramétrico *t* de Student.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados das análises estatísticas referentes aos dados da concentração de ferro no afluente e nos efluentes dos *wetlands.*

Tabela 12 - Comparação entre os dados relativos à concentração de ferro total do afluente e dos efluentes dos *wetlands* por meio de testes estatísticos.

Análise da Concentração de Ferro	**Ensaio 1**			**Ensaio 2**			**Ensaio 3**		
	Afluente e WCC	**Afluente e WCG**	**WCC e WCG**	**Afluente e WCC**	**Afluente e WCG**	**WCC e WCG**	**Afluente e WCC**	**Afluente e WCG**	**WCC e WCG**
Nº de amostras	13	13	13	12	12/13	12/13	13	13	13
Teste Realizado	*t* de Student	Mann-Whitney	Mann-Whitney	*t* de Student	Mann-Whitney	Mann-Whitney	*t* de Student	*t* de Student	*t* de Student
p-value (bilateral)	< 0,01	< 0,01	0,96	< 0,01	< 0,01	0,21	< 0,01	< 0,01	0,81
p-value (unilateral)*	< 0,01	< 0,01	0,48	< 0,01	< 0,01	0,91	< 0,01	< 0,01	0,59

Fonte: Autoria própria (2021).
Legenda: *Análise unilateral: AF > WCC; AF > WCG; WCC < WCG.

Em todos os três ensaios (Tabela 12), os valores de *p-value* foram menores que 0,05 na comparação entre os dados do afluente e dos efluentes dos *wetlands* de base calcítica e granítica, o que confirma que há diferença significativa em termos de concentração de ferro total após o tratamento, sendo esta inferior nos efluentes em todos os cenários analisados.

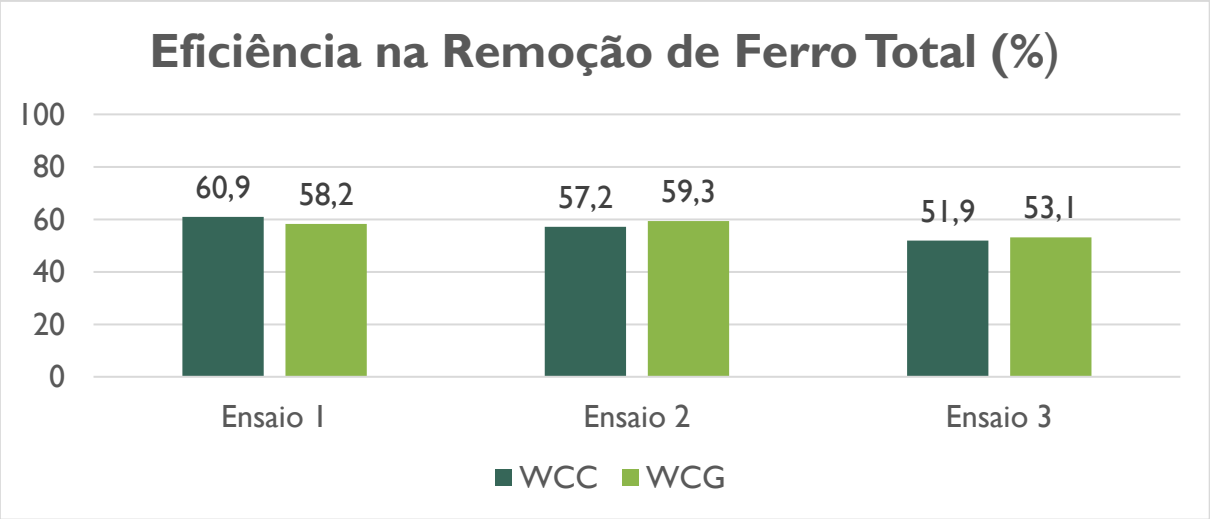
Ao se confrontar os resultados obtidos no WCC e no WCG, verifica-se que não há diferença significativa na concentração de ferro total alcançada nos efluentes provenientes dos dois tipos de *wetlands* construídos, tendo em vista que os valores de *p-value* nos três ensaios foram superiores ao nível de significância (α=0,05).

Ou seja, a distinção entre o material constituinte da base dos *wetlands* construídos (calcário e granito) não provocou disparidade em relação à remoção de ferro total após o tratamento. Tendo em vista que o pH final no efluente WCC foi superior ao do efluente do WCG, embora ambos não tenham atingido uma condição próxima da neutralidade (entre 6,0 e 8,0), pode-se concluir que a diminuição da concentração de ferro não foi fortemente influenciada pelo pH, nem mesmo pelo tipo de material utilizado para a construção da base do sistema de tratamento.

Assim, os resultados levam a crer que a remoção do ferro se deu devido à filtração física de hidróxido férrico coloidal da solução pelos constituintes do meio suporte, além da atuação dos microrganismos e das macrófitas plantadas.

Os resultados obtidos em termos de eficiência na remoção do ferro são apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Eficiência na remoção do ferro.



Fonte: Autoria própria (2021).

As eficiências dos *wetlands* construídos na remoção de ferro total, nos ensaios 1, 2 e 3, na devida ordem, foram de 60,9%, 57,2% e 51,9%, para o WCC, e de 58,2%, 59,3% e 53,1%, para o WCG.

Karathanasis e Johnson (2003) ao estudarem um sistema de tratamento de drenagem ácida de mina de carvão, composto por uma bacia de sedimentação, dois drenos anóxicos de calcário e cinco *wetlands* construídos de fluxo horizontal subsuperficial, plantados com *Typha latifólia*, *Scirpus validus* e *Bidens aristosa*, obtiveram resultados para a remoção de ferro de 99,9%. Ao se considerar a eficiência do primeiro WC, o resultado passa a ser de 62,0% de eficiência (afluente com concentração de 158,0 mg L^{-1}).

Woulds e Ngwenya (2004) apresentam remoção de ferro com baixa eficiência (inferior a 31%) em um *wetland* construído de fluxo horizontal superficial em escala industrial, plantado com *Typhia latifólia*, após 4 anos de operação. Segundo os autores, a baixa eficiência pode estar atrelada a diversos fatores, tais como, alta carga de metal dissolvido (200,0 a 250,0 mg L^{-1}), baixo pH (próximo de 2,6) e a deterioração do WC ao longo do tempo, que produziu redução na área superficial, no tempo de retenção, no suprimento de substrato orgânico e no caminho do fluxo.

Collins, Sharitz e Coughlin (2005) no estudo anteriormente descrito, relataram diminuição da concentração de ferro, após o tratamento por meio do *wetland* anaeróbico, de 142,0 mg L^{-1} para 15,0 mgL^{-1} (eficiência de 89%).

Sheoran (2006) alcançou eficiência na remoção de ferro no patamar de 84% com *wetlands* plantados com *Typha angustifolia*, cuja concentração do metal do afluente era próxima de 18,0 mg L^{-1}.

Allende, Fletcher e Sun (2012) compararam a influência de diferentes substratos em *wetlands* construídos de fluxo vertical plantados com *Phragmites australis*, após 13 semanas de testes, partindo da concentração inicial de ferro total de 107,0 mg L^{-1}, obtiveram valores finais de 116,0 mg L^{-1} com substrato composto por cascalho (-8,4% de eficiência); 57,0 mg L^{-1} para o *wetland* com casca de coco (46,7% de eficiência); 15,0 mg L^{-1} no WC dotado de zeólita como substrato (86,0% de eficiência); e 1,85 mg L^{-1} quando utilizado calcário como substrato (98,3% de eficiência). Com exceção do *wetland* construído com substrato dotado de cascalho, que não apresentou diferença significativa entre as concentrações de ferro, a eficiência de remoção nos *wetlands* compostos por casca de coco, zeólita e calcário foram de 46,0%, 86,0% e 98,0%, nessa ordem.

Defronte a tais resultados, os autores concluíram que o tipo de substrato é determinante na eficiência de remoção de Fe de águas ácidas. Além disso, indicam que a precipitação do ferro é um resultado direto do aumento do pH.

A eficiência de remoção de ferro em um WC de fluxo vertical, plantado com *Typha latifólia*, com um afluente sintético com concentração do metal de 38,1 mg L^{-1} e pH 4,2, no estudo desenvolvido por Dufresne et. al (2015) foi de 98,6%.

A eficiência na remoção de ferro obtida por Sheoran (2017) variou entre 95,2 e 95,5% após 24 horas de tempo de detenção. Porém, há de se salientar que os níveis das concentrações de ferro nos afluentes eram inferiores a 18 mg L^{-1}.

No estudo desenvolvido por Bavandpour et al. (2018) a eficiência de remoção do ferro foi de 99,0%, a partir de um afluente sintético cuja concentração inicial era de 160,0 mg L^{-1}.

Kiiskila et al. (2019) com o tratamento da DAM em um *wetland* de fluxo superficial, ao final de 364 dias de tratamento, chegaram a uma eficiência de remoção de ferro da ordem de 81,0%, partindo de uma concentração inicial média de 81,4 mg L^{-1}.

Singh e Chakraborty (2020) alcançaram eficiência de remoção de ferro de 91,6% partindo de um afluente com concentração inicial de 100 mg L^{-1}, após tratamento realizado com um *wetland* construído de fluxo horizontal subsuperficial, composto por um substrato de cascalho fino, lascas de bambu, esterco bovino e solo, plantado com *Typha latifólia.*

Nesta pesquisa, os resultados alcançados em termos de remoção de ferro foram inferiores àqueles obtidos em outros estudos, porém, considerando a alta concentração do metal no afluente, com valor médio próximo de 1.600,0 mg L^{-1}, muito superior aos valores trabalhados por outros autores, pode-se considerar que a eficiência de remoção foi satisfatória.

Segundo Mayes et al. (2009) um desempenho abaixo do esperado nos *wetlands* que tratam águas extremamente ácidas (pH < 4,0) pode estar relacionado à geração inadequada de alcalinidade, hidrólise de Fe mais lenta e efeitos prejudiciais de concentrações elevadas de metal.

Segundo Hedin, Narin e Kleinmann (1994) a remoção de ferro em *wetlands* que recebem um afluente ácido é inferior do que naqueles que recebem soluções mais alcalinas. Tal fato ocorre devido à oxidação abiótica de ferro ferroso ser extremamente baixa mediante valores de pH abaixo de 5,0. Desta forma, a remoção do Fe fica quase que virtualmente dependente, direta ou indiretamente, das atividades microbianas.

Há de se ressaltar ainda que, em períodos mais curtos de tratamento, a precipitação química é mais predominante do que a fito remediação (JAYAWEERA et al., 2008).

Quando os valores de pH são mantidos entre 6,0 e 8,0, a hidrólise do ferro é mais rápida, o que permite uma melhor precipitação do metal na forma de um oxihidróxido sólido. Com valores de pH entre 3,0 e 6,0, a remoção do ferro é limitada pela etapa de oxidação (HEDIN, 2008; YOUNGER; BANWART; HEDIN, 2002).

Diante disso, tendo em vista que a precipitação do ferro é dependente do pH, o fato dos *wetlands* construídos não terem alcançado valores de pH próximos da neutralidade ou acima dela, acredita-se que tal fator tenha prejudicado a eficiência de remoção do metal.

Além disso, sabe-se que as bactérias redutoras de sulfato atuam na remoção de metais pesados por precipitação após a oxidação destes, e que essas bactérias necessitam de matéria orgânica para seu desenvolvimento. Desta forma, a quantidade desse material utilizado no presente trabalho pode não ter sido suficiente.

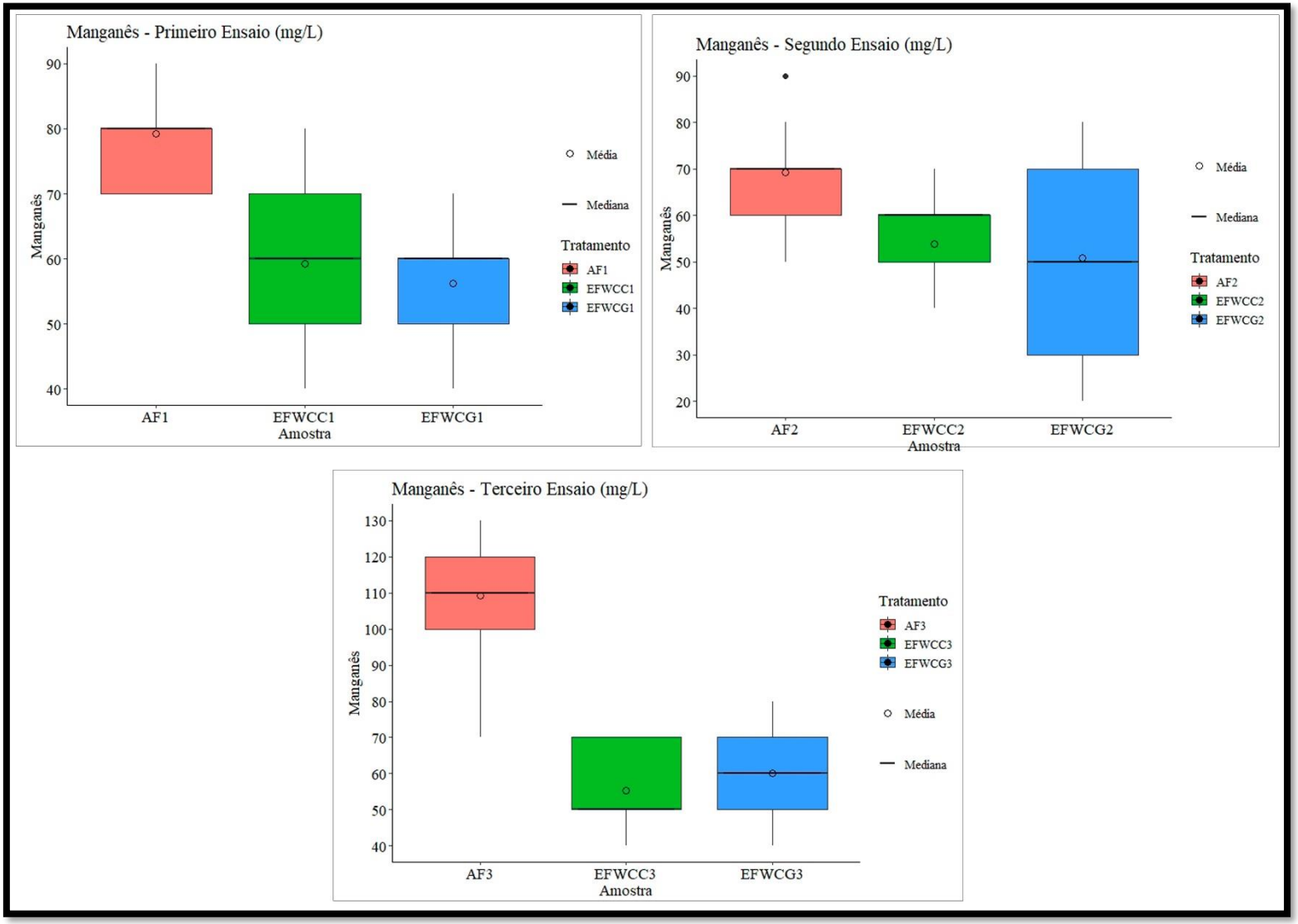
De acordo com Hedin, Narin e Kleinmann (1994) *wetlands* que tratam drenagens com características ácidas devem promover a precipitação de metais contaminantes e neutralizar a acidez. Sendo assim, faz-se necessária a utilização de mecanismos que promovam a elevação do pH e que propiciem uma maior geração de alcalinidade nos *wetlands*, de forma a se obter eficiência superior na remoção do ferro no efluente do sistema de tratamento.

Outra opção para a melhoria da qualidade dos parâmetros concernentes à drenagem ácida é a ligação dos *wetlands* construídos com alguma forma de pré-tratamento (MAYES et al.; 2009; MELLO; DUARTE; LADEIRA, 2014).

5.4 Avaliação da concentração de manganês

Na Figura 21 são apresentados os *boxplots* para os resultados obtidos para o manganês.

Figura 21 – Plotagem dos dados referentes à concentração de manganês no afluente e nos efluentes dos *wetlands* no primeiro ensaio.



Fonte: Autoria própria (2021).

Com relação aos dados obtidos para o manganês no primeiro ensaio, observa-se, na Figura 21, que não ocorreram valores atípicos. Além disso, percebe-se maior dispersão dos dados nas amostras do efluente do WCC do que nos demais conjuntos de dados. O afluente e o efluente do WCG apresentaram distribuição negativamente assimétrica, enquanto o efluente do WCC mostrou distribuição relativamente simétrica.

Já no segundo ensaio, verifica-se no afluente e no efluente do *wetland* de base calcítica distribuição com assimetria negativa, e o efluente do WCG apresentou distribuição moderadamente simétrica, com os valores da mediana similares aos da média, com maior dispersão dos dados. Verificou-se, ainda, a presença de um *outlier* no conjunto de dados do afluente. De maneira análoga à situação ocorrida com os dados provenientes das análises de ferro total, optou-se pela exclusão deste valor discrepante, de forma a não impactar as análises estatísticas subsequentes.

Enfim, a partir do gráfico do terceiro ensaio, constata-se uma assimetria positiva no efluente do WCC, enquanto os dados do afluente e do efluente do *wetland* granítico apresentam uma distribuição aproximadamente simétrica, com a posição da mediana mais próxima do centro da caixa. Não foram identificados valores atípicos nos conjuntos de dados.

Os valores de média aritmética, mediana, desvio padrão, mínimo e máximo da concentração de manganês nos ensaios realizados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Estatística descritiva apresentando os valores de média, mediana, desvio padrão, mínimo e máximo da concentração de manganês no afluente e nos efluentes.

Parâmetro	**Unidade**	**Ensaio 1**			**Ensaio 2**			**Ensaio 3**		
		Afluente	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**
Média	$mg.L^{-1}$	79,2	59,2	56,1	67,5	53,8	50,8	109,2	55,4	60,0
Desvio Padrão	$mg.L^{-1}$	7,6	13,2	10,4	8,7	9,6	21,0	17,0	11,3	12,2
Mínimo	$mg.L^{-1}$	70,0	40,0	40,0	50,0	40,0	20,0	70,0	40,0	40,0
Máximo	$mg.L^{-1}$	90,0	80,0	70,0	80,0	70,0	80,0	130,0	70,0	80,0
Mediana	$mg.L^{-1}$	80,0	60,0	60,0	70,0	60,0	50,0	110,0	50,0	60,0
Número de amostras	-	13	13	13	12	13	13	13	13	13

Fonte: Autoria própria (2021).

Diante dos dados da Tabela 13, percebe-se que a concentração de manganês no afluente do ensaio 1 oscilou entre 70,0 e 90,0 mg L^{-1}, com média no patamar de 79,2 mg L^{-1}, mediana de 80,0 mg L^{-1} e 7,6 mg L^{-1} como desvio padrão. Em relação ao efluente do WCC, os valores de manganês iniciaram em 40,0 mg L^{-1}, atingiram o máximo de 80,0 mg L^{-1}, apresentaram uma média de 59,2 mg L^{-1}, mediana de 60,0 e desvio padrão de 13,2 mg L^{-1}. O efluente do WCG, por sua vez, mostrou valores para a concentração de Mn entre 40,0 e 70,0 mg L^{-1}, média alcançando 56,1 mg L^{-1}, valor da mediana de 60,0 mg L^{-1} e desvio padrão de 10,4 mg L^{-1}.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 13 para o ensaio 2, em termos de concentração de manganês, o afluente alcançou valores compreendidos no intervalo de 50,0 a 80,0 mg L^{-1}, média de 67,5 mg.L^{-1}, desvio padrão de 8,7 mg.L^{-1}, além da mediana de 70,0 mg L^{-1}. Também, no caso do efluente do *wetland* calcítico obtiveram-se resultados na faixa de 40,0 e 70,0 mg L^{-1}, com valor médio de 53,8 mg L^{-1}, desvio padrão de 9,6 mg L^{-1} e mediana de 60,0 mg L^{-1}. O efluente oriundo do *wetland* granítico mostrou concentrações de Mn variando entre 20,0 e 80,0 mg L^{-1}, além de média, mediana e desvio padrão de 50,8, 50,0 e 21,0 mg L^{-1}, na devida ordem.

A partir dos dados do terceiro ensaio apresentados na Tabela 13, o quantitativo da concentração de manganês do afluente variou entre 70,0 e 130,0 mg.L^{-1}, cuja média, mediana e desvio padrão foram de 109,2, 110,0 e 17,0 mg L^{-1}, respectivamente. O manganês do efluente do WCC foi de 40,0 mg L^{-1} até 70,0 mg L^{-1}, culminando no valor médio de 55,4 mg L^{-1}, valor da mediana em 50,0 mg L^{-1} e desvio padrão de 11,3 mg L^{-1}. O efluente do WCG, por sua vez, exibiu valores para o Mn variando de 40,0 a 80,0 mg L^{-1}, cujas média e mediana foram de 60,0 mg L^{-1} e desvio padrão de 12,2 mg L^{-1}.

Os dados obtidos para a concentração de manganês foram submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk. Os resultados podem ser observados na Tabela 14.

Tabela 14 - Teste de normalidade de Shapiro-Wilk para os dados da concentração de manganês do afluente e dos efluentes.

Parâmetro	**Ensaio 1**			**Ensaio 2**			**Ensaio 3**		
	Afluente	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**	**Afluente**	**WCC**	**WCG**
Nº de amostras	13	13	13	12	13	13	13	13	13
Média ($mg.L^{-1}$)	79,2	59,2	56,1	67,5	53,8	50,8	109,2	55,4	60,0
Desvio Padrão ($mg.L^{-1}$)	7,6	13,2	10,4	8,7	9,6	21,0	17,0	11,3	12,2
p-value	0,01	0,32	0,12	0,10	0,04	0,14	0,08	0,01	0,27
Normalidade	Não	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Sim	Não	Sim

Fonte: Autoria própria (2021).

No primeiro ensaio (Tabela 14) os dados do afluente apresentaram *p-value* inferior a α=0,05, não possuindo, portanto, distribuição próxima da normalidade. Em contrapartida, os dados provenientes dos efluentes apresentaram condições de normalidade. Sendo assim, o teste paramétrico *t* de Student foi utilizado para a análise estatística envolvendo os dados do WCG e do WCC, enquanto o teste não-paramétrico Mann-Whitney foi realizado para as comparações abrangendo os dados do afluente.

Analisando os dados apresentados na Tabela 14 para os ensaios 2 e 3, os dados do efluente do WCC não apresentaram distribuição normal (*p-value* < 0,05), distintamente daqueles do afluente e do efluente do WCG. Desta forma, foi aplicado o teste não-paramétrico Mann-Whitney para a investigação estatística envolvendo todos os conjuntos de dados.

Os dados referentes às análises estatísticas podem ser observados na Tabela 15.

Tabela 15 - Análise estatística da comparação entre os dados da concentração de manganês no afluente e nos efluentes dos *wetlands* construídos.

Análise da Concentração de Manganês	**Ensaio 1**			**Ensaio 2**			**Ensaio 3**		
	Afluente e WCC	**Afluente e WCG**	**WCC e WCG**	**Afluente e WCC**	**Afluente e WCG**	**WCC e WCG**	**Afluente e WCC**	**Afluente e WCG**	**WCC e WCG**
Nº de amostras	13	13	13	12	13	13	13	13	13
Teste Realizado	Mann-Whitney	Mann-Whitney	*t* de Student	Mann-Whitney	*t* de Student	Mann-Whitney	Mann-Whitney	*t* de Student	Mann-Whitney
p-value (bilateral)	< 0,01	< 0,01	0,52	< 0,01	0,02	0,94	< 0,01	< 0,01	0,34
p-value (unilateral)*	< 0,01	< 0,01	0,26	< 0,01	0,01	0,47	< 0,01	< 0,01	0,84

Fonte: Autoria própria (2021).
Legenda: *Análise unilateral: AF > WCC; AF > WCG; WCC > WCG.

Levando-se em conta os valores de *p-value* obtidos nos três ensaios (< 0,05) para a comparação dos dados dos afluentes e dos efluentes do WCC e do WCG, percebe-se que houve diferença significativa em todos os casos, e verifica-se, ainda, que a concentração de manganês nos efluentes foi significativamente menor em relação àquela dos afluentes (Tabela 15).

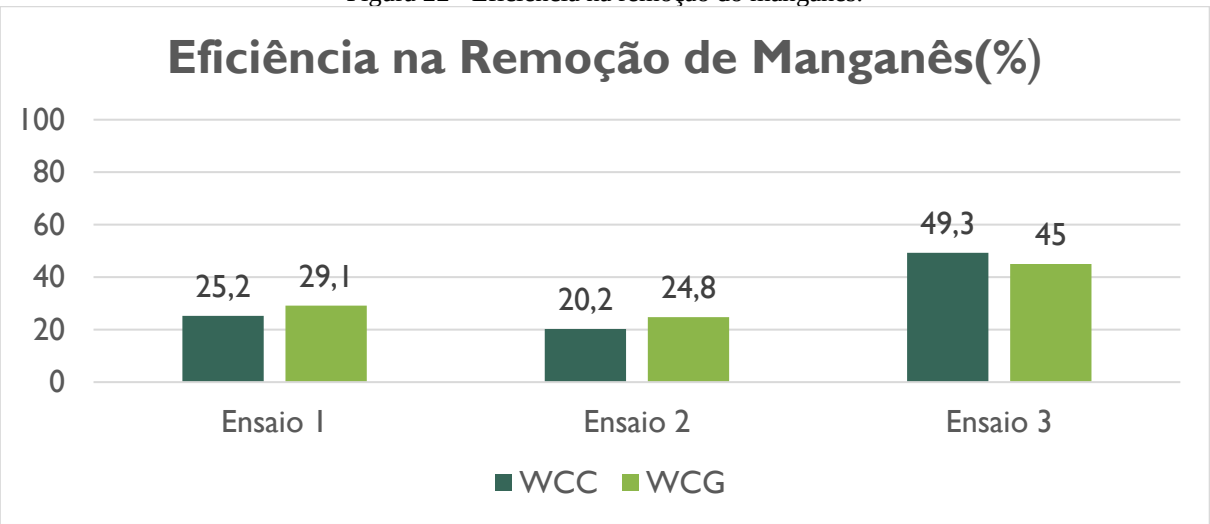
As informações apresentadas também revelam que em todos os ensaios não houve diferença significativa na concentração de manganês nos efluentes dos dois tipos de *wetlands* construídos (*p-value* > 0,05).

Tal fato pode ser esclarecido com base na alta concentração de ferro presente na drenagem proveniente da pilha de rejeitos da mina de carvão (média de 1.600,0 mg L^{-1}), o que prejudica a remoção do manganês no tratamento por meio dos *wetlands*.

De maneira geral, o ferro e o manganês não precipitam simultaneamente, sendo que o processo de oxidação e precipitação do ferro ocorre mais rápido do que o do manganês, devido ao fato de os sólidos oxidados de Mn serem instáveis na presença de Fe^{2+}. Sendo assim, para a conversão do Mn em sólidos estáveis, deve-se inicialmente promover a redução da concentração de ferro do sistema de tratamento (DAVIS, 1995).

Os resultados obtidos em termos de eficiência na remoção do manganês são apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Eficiência na remoção do manganês.



Fonte: Autoria própria (2021).

A redução da concentração de manganês após a submissão do afluente ao tratamento com o *wetland* de base calcítica foi de 25,2% no primeiro ensaio, 20,2% no segundo e 49,3% no terceiro. Analogamente, o *wetland* de base granítica mostrou resultados de remoção do manganês da ordem de 29,1%, 24,8% e 45,0%.

Considerando o estudo desenvolvido por Karathanasis e Johnson (2003), desenvolvido a partir de um sistema de tratamento de drenagem ácida de mina de carvão, composto por uma bacia de sedimentação, dois drenos anóxicos de calcário e cinco *wetlands* construídos de fluxo horizontal subsuperficial, plantados com *Typha latifólia*, *Scirpus validus* e *Bidens aristosa*, a eficiência de remoção de manganês em todo o sistema de tratamento foi de 66,9%. De maneira análoga, considerando apenas o primeiro *wetland* construído, a eficiência de remoção não passou de 8,5%. Os autores justificaram a insuficiente remoção do Mn à concentração de Fe solúvel acima de 2,0 $mg.L^{-1}$ no efluente a ser tratado.

Em relação à eficiência de remoção de manganês em *wetland* de fluxo horizontal superficial (aeróbio), plantado com *Typhia latifólia*, com concentração no afluente variando de 30,0 a 100,0 mg L^{-1}, Woulds e Ngwenya (2004) alcançaram eficiência de remoção de 19,0%.

Collins, Sharitz e Coughlin (2005) observaram que no estudo com *wetland* de fluxo vertical em condições anaeróbias, a concentração de manganês elevou-se de 3,9 mg L^{-1} para 4,4 mg L^{-1}.

Em *wetlands* plantados com *Typha angustifolia*, Sheoran (2006) obtiveram eficiência de remoção de manganês variando de 44,3 a 53,8%, com valores de manganês no afluente próximos a 2,0 mg L^{-1}.

Dufresne et. al (2015) obtiveram eficiência de remoção de manganês de 75,5%, utilizando um WCFV, cujo afluente sintético tinha concentração de 2,6 mg L^{-1}.

Sheoran (2017) em sua pesquisa científica, alcançou resultados de remoção de manganês oscilando entre 35,9 e 76,4%, cujo valor máximo de concentração do metal no afluente era de 2,2 mg L^{-1}.

Bavandpour et al. (2018) a partir de uma água residuária ácida sintética, com concentração inicial de 18,0 mg L^{-1} de manganês, reportaram eficiência de remoção de 55,6%. Segundo os autores, frente a uma acidez reduzida (aumento no pH), ocorreu maior eficiência na remoção de metais. Porém, a precipitação de Mn é menos sensível à acidez do que os demais metais em *wetlands* de fluxo vertical.

Em relação à remoção do manganês, os estudos realizados por Kiiskila et al. (2019) mostraram eficiência de 27,0%, considerando concentração inicial de 21,9 mg L^{-1} de Mn.

Singh e Chakraborty (2020) a partir do tratamento de afluente sintético realizado com *wetland* construído de fluxo horizontal subsuperficial, composto por um substrato de cascalho fino, lascas de bambu, esterco bovino e solo, plantado com *Typha latifólia.*, relataram aumento da concentração no efluente em cerca de 2,5 vezes em relação à concentração do afluente após passar pelo leito do *wetland*. Segundo os autores, em condições anaeróbias/anóxicas, o

manganês permanece no estado Mn^{2+}, que é mais solúvel e, portanto, muito difícil de remover. Além disso, a formação de um precipitado insolúvel de sulfeto de manganês é muito difícil, sendo que este poderia ser facilmente liberado.

Na presente pesquisa, mesmo com concentrações de Mn no afluente acima daquelas reportadas em outros estudos (valor médio de 85 mg L^{-1}), a eficiência de remoção do metal ficou próxima da apresentada na literatura, sendo, por vezes, superior.

De maneira geral, a remoção de manganês foi baixa, tendo em vista a elevada concentração de ferro no afluente, bem como devido às condições anaeróbicas do sistema de tratamento, conforme exposto por Karathanasis e Johnson (2003) e Singh e Chakraborty (2020).

Posto isso, para que a remoção do manganês no sistema de tratamento por meio de *wetlands* construídos ocorra de maneira mais eficiente, deve-se impulsionar a remoção de ferro da solução para que o Mn possa ser mais facilmente removido, além de promover a elevação do pH para um valor, no mínimo, superior a 6,0.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na presente pesquisa e da análise da literatura pertinente à área é possível concluir que:

A elevação do pH se mostrou mais proeminente no *wetland* construído cuja camada basal era composta por rocha calcária, com maior elevação média observada de 2,8 para 5,8, tendo em vista que a dissolução do carbonato de cálcio consome H^+ e auxilia na neutralização da acidez. Porém, mesmo no WCC, a elevação do pH não foi suficiente para a total neutralização da acidez, que, por sua vez, prejudica a remoção de íons metálicos no tratamento do efluente.

A redução de acidez e consequente geração de alcalinidade, não apresentaram resultados elevados mesmo com a adição de matéria orgânica ao substrato dos *wetlands* construídos, que propicia o desenvolvimento de bactérias sulfato-redutoras. Tal fato pode ser justificado devido à alta concentração de ferro, que prejudicou o desenvolvimento dessas bactérias.

Verificou-se que não houve diferença estatística entre os dois sistemas de tratamento em termos de diminuição da concentração de ferro, sendo que a máxima eficiência de remoção obtida no WCC foi de 60,9% e no WCG foi de 59,0%.

Embora os valores obtidos sejam inferiores àqueles reportados na literatura e insuficientes para a mitigação completa dos impactos adversos da drenagem ácida, a eficiência de remoção pode ser considerada relativamente satisfatória, tendo em vista que a concentração do metal no afluente era muito alta (valor médio de 1.600,0 mg L^{-1}).

A eficiência de remoção do manganês atingiu o patamar máximo de 49,0% no *wetland* de base calcítica e de 45,0% no de base granítica, não havendo diferença estatística entre os resultados obtidos no tratamento com os dois tipos de WC.

Em termos gerais, a utilização do *wetland* construído de base granítica se mostra mais vantajosa, tendo em vista que o granito não sofre uma dissolução tão proeminente quanto o calcário, o que auxilia para uma maior longevidade do sistema de tratamento sem a necessidade de manutenção para reposição do material da camada de base.

Portanto, ao final deste estudo, comprova-se a aplicabilidade dos *wetlands* construídos no tratamento de drenagens ácidas de mina. Porém, para efluentes com valores de pH muito baixos (entre 2 e 4) e com alta concentração de metais (acima de 200 mg L^{-1} de ferro), ressalta-se que essa tecnologia deve ser utilizada como uma alternativa conjugada a outros tipos de

tratamento, preferencialmente após a aplicação de um pré-tratamento (como, por exemplo, drenos de calcário e lagoas de sedimentação), ou como uma etapa de polimento.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomenda-se para trabalhos futuros:

- Avaliar a eficiência do tratamento de drenagem ácida de mina por meio de *wetlands* construídos após uma etapa de pré-tratamento;
- Avaliar o efeito do aumento da profundidade dos WCs para o tratamento da DAM;
- Avaliar o resultado do aumento da quantidade de matéria orgânica presente no substrato do *wetland* construído na eficiência do tratamento de drenagens ácidas;
- Avaliar o desempenho de WC similares com outras macrófitas como cobertura vegetal;
- Avaliar o desempenho de WC similares com diferentes tempos de detenção hidráulica.

8 REFERÊNCIAS

ACHARYA, Bharat Sharma; KHAREL, Gehendra. Acid mine drainage from coal mining in the United States – An overview. **Journal Of Hydrology**, Amsterdam, v. 588, p. 125061, set. 2020.

ALFAKIT. FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS – FISPQ. 2018. Disponível em: https://alfakit.com.br/documentos/. Acesso em: 02 nov. 2020.

ALLENDE, K. Lizama; FLETCHER, T.D.; SUN, G. The effect of substrate media on the removal of arsenic, boron and iron from an acidic wastewater in planted column reactors. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, n. 179, p. 119-130, 2012.

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 3. ed. Brasília: Aneel, 2008. 233 p.

AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal Of Cleaner Production**, Oxford, v. 14, n. 12-13, p.1139-1145, jan. 2006.

BAIRD, Rodger. B.; EATON, Andrew. D.; RICE, Eugene. W. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23 ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 2017.

BARTON, C.D.; KARATHANASIS, A.D. Renovation of a failed constructed wetland treating acid mine drainage. **Environmental Geology**, Berlim, v. 39, n. 1, p. 39-50, 22 nov. 1999.

BAVANDPOUR, Firoozeh; ZOU, Yuanchun; HE, Yinghe; SAEED, Tanveer; SUN, Yong; SUN, Guangzhi. Removal of dissolved metals in wetland columns filled with shell grits and plant biomass. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 331, p. 234-241, jan. 2018.

BIANCO, S.; PITELLI, R. A.; PITELLI, A. M. C. M. Estimativa da área foliar de Typha latifolia usando dimensões lineares do limbo foliar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 21, n. 2, p.257-261, ago. 2003.

BIGHAM, J. M.; NORDSTROM, D. K. Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. **Reviews in Mineralogy And Geochemistry**, McLean, v. 40, n. 1, p. 351-403, 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Cartilha Wetlands construídos aplicados no tratamento de esgoto sanitário: recomendações para implantação e boas práticas de operação e manutenção**. Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde. – Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n.001, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 17 fev. 1986.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a**

Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 16 maio. 2011.

BRISSON, J.; CHAZARENC, F. Maximizing pollutant removal in constructed wetlands: should we pay more attention to macrophyte species selection?. **Science Of The Total Environment**, Amsterdam, v. 407, n. 13, p. 3923-3930, jun. 2009.

CAMPANER, Veridiana Polvani.; LUIZ-SILVA, Wanilson; MACHADO, Wilson. Geochemistry of acid mine drainage from a coal mining area and processes controlling metal attenuation in stream waters, southern Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 86, n. 2, p. 539-554, jun. 2014.

CAMPANER, Veridiana Polvani; LUIZ-SILVA, Wanilson. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 146-152, 2009.

CARBONÍFERA DO CAMBUÍ (Paraná). Qualidade do carvão. 2020. Disponível em: http://www.carboniferadocambui.com.br/producao-exploracao-carvao-mineral.php. Acesso em: 10 dez. 2020.

CARRISSO, R. C. C.; POSSA, M. V. **Carvão mineral: aspectos gerais e econômicos**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1995.

CHANDOLA, Varun; BANERJEE, Arindam; KUMAR, Vipin. Outlier detection: A survey. **ACM Computing Surveys**, New York, v.41, p.1-84, 2009.

CHAVES, A. P.; PERES, A. E. C. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: Britagem, Peneiramento Moagem**. 2. ed. São Paulo: Signus Editora, 2003. 3 v.

CHAVES, A. P. Os problemas do carvão em geral e do carvão brasileiro em particular. In: SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C.; POSSA, M. V. (Ed.). **Carvão Brasileiro: tecnologia e meio ambiente.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 13-24.

CHEN, T.Y. et al. Application of a constructed wetland for industrial wastewater treatment: A pilot-scale study. **Chemosphere**, Oxford, v. 64, n. 3, p.497-502, jun. 2006.

COLLINS, B. S.; SHARITZ, R. R.; COUGHLIN, D. P. Elemental composition of native wetland plants in constructed mesocosm treatment wetlands. **Bioresource Technology**, New York, v. 96, n. 8, p.937-948, maio 2005.

CURI, A. **Lavra de Minas**. São Paulo: Oficina de Textos, 2017. 774 p.

DARLING, Peter (ed.). **SME Mining Engineering Handbook.** 3. ed. Englewood: Society For Mining, Metallurgy, And Exploration, 2011.

DAVIS, L. **A Handbook of Constructed Wetlands: a guide to creating wetlands for: agricultural wastewater, domestic wastewater, coal mine drainage, storm water in the mid-atlantic region**. v.1, Washington, DC: US Government Printing Office, 1995.

DAWSON, Robert. How Significant is a Boxplot Outlier? **Journal Of Statistics Education,** Oxfordshire, v. 19, n. 2, jul. 2011.

DOTRO, Gabriela; LANGERGRABER, Günter; MOLLE, Pascal; NIVALA, Jaime; PUIGAGUT, Jaume; STEIN, Otto; VON SPERLING, Marcos. **Treatment Wetlands**. London: Iwa Publishing, 2017. 154 p.

DUFRESNE, K.; NECULITA, C.M.; BRISSON, J.; GENTY, T. Metal retention mechanisms in pilot-scale constructed wetlands receiving acid mine drainage. In: **Proceedings of the 10th ICARD (International Conference on Acid Rock Drainage)-IMWA (International Mine Water Association)**, Santiago, Chile, 21–24 April 2015.

FARFAN, J. R. J. Z.; BARBOSA FILHO, O.; SOUZA, V. P. **Avaliação do potencial de drenagem ácida de rejeitos da indústria mineral**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. (Série Tecnologia Ambiental, 29).

FIGUEIREDO, R.; CURI, A. **Dimensionamento ótimo de painéis, câmaras e pilares com programação não-linear**. In: SIMPÓSIO ÍBERO-AMERICANO DE ENGENHARIA DE MINAS, 1., 2004, São Paulo. São Paulo: Epusp, 2004. p. 65 - 573.

FRIES, Jose; GETROST, Hugo. **Organic Reagents for Trace Analysis**. Darmstadt: E. Merck, 1977. 453 p.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p.735-740, jul. 2006.

GALHARDI, Juliana Aparecida; BONOTTO, Daniel Marcos. Hydrogeochemical features of surface water and groundwater contaminated with acid mine drainage (AMD) in coal mining areas: a case study in southern brazil. **Environmental Science And Pollution Research**, Heidelberg, v. 23, n. 18, p. 18911-18927, 22 jun. 2016.

GALHARDI, Juliana Aparecida; SOLDERA, Bruna Camargo. Efeitos da drenagem ácida de mina sobre a qualidade das águas subterrâneas: preceitos legais e técnicos. **Holos Environment**, Rio Claro, v. 18, n. 1, p. 87-109, 27 abr. 2018.

GOMES, A. J. P. **Carvão do Brasil/turfa agrícola: geologia, meio ambiente e participação estratégica na produção de eletricidade no sul do Brasil**. Porto Alegre: Est Edições, 2002. 164 p.

GOMES, A. J. P.; CRUZ, P. R.; BORGES, L. P. Recursos Minerais Energéticos: Carvão e Urânio. In: BIZZI, Luiz Augusto et al. (Org.). **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas & SIG**. Brasília: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2003. p. 577-632.

GOMES, A. P.; FERREIRA, J. A. F., ALBUQUERQUE, L. F. de; SÜFFERT, T. Carvão fóssil. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 12, n. 33, p.89-106, ago. 1998.

GRAY, N. F. Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. **Environmental Geology**, Berlim, v. 30, n. 1-2, p. 62-71, 1997.

HAWKINS, W. B. et al. Design and Construction of Wetlands for Aqueous Transfers and Transformations of Selected Metals. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, Massachusetts, v. 36, n. 3, p.238-248, abr. 1997.

HEDIN, Robert S.; NARIN, Robert W.; KLEINMANN, Robert L. P. **Passive Treatment of Coal Mine Drainage**. Washington Dc: United States Department Of The Interior, 1994. (Information Circular 9389).

HEDIN, Robert S. Iron Removal by a Passive System Treating Alkaline Coal Mine Drainage. **Mine Water and The Environment**, Heidelberg, v. 27, n. 4, p. 200-209, 1 maio 2008.

HUMPHRIES, M. S.; MCCARTHY, T. S.; PILLAY, L. Attenuation of pollution arising from acid mine drainage by a natural wetland on the Witwatersrand**. South African Journal Of Science**, Pretoria, v. 113, n. 1/2, p.1-9, 24 jan. 2017.

HYDER, Z. Coal Mining. **Issues In Environmental Science And Technology**, Cambridge, p.30-57, out. 2017.

JAYAWEERA, Mahesh W.; KASTURIARACHCHI, Jagath C.; KULARATNE, Ranil K.A.; WIJEYEKOON, Suren L.J. Contribution of water hyacinth (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms) grown under different nutrient conditions to Fe-removal mechanisms in constructed wetlands. **Journal Of Environmental Management**, London, v. 87, n. 3, p. 450-460, 2008.

JORDT-EVANGELISTA, H. **Mineralogia: Conceitos Básicos**. Ouro Preto: Editora Ufop, 2002. 62 p.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: a review. **Science Of The Total Environment**, Amsterdam, v. 338, n. 1-2, p.3-14, fev. 2005.

KADLEC, R. H.; WALLACE, S. D. **Treatment Wetlands**. 2. ed. Boca Raton: Crc Press/Taylor & Francis Group, 2009. 965 p.

KARATHANASIS, A. D.; JOHNSON, C. M. Metal Removal Potential by Three Aquatic Plants in an Acid Mine Drainage Wetland. **Mine Water And The Environment**, Heidelberg, v. 22, n. 1, p. 22-30, abr. 2003.

KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A. M.; MAMBA, B. B. Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery. **Journal Of Cleaner Production**, Oxford, v. 151, p.475-493, maio 2017.

KIISKILA, J.D., SARKAR, D., PANJA, S., SAHI, S.V., DATTA, R. Remediation of acid mine drainage-impacted water by vetiver grass (*Chrysopogon zizanioides*): A multiscale long-term study. **Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 129, p. 97–108, 2019.

KNOX, A. S.; DUNN, D.; PALLER, M.; NELSON, E. A.; SPECHT, W. L.; SEAMAN, J. C. Assessment of Contaminant Retention in Constructed Wetland Sediments. **Engineering In Life Sciences**, Weinheim, v. 6, n. 1, p. 31-36, 2006.

LAUS, R. et al. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro (III) e manganês (II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Química Nova**, São Paulo v. 29, n. 1, p.34-39, fev. 2006.

LEE, J. Y. et al. A Full-Scale Successive Alkalinity-Producing Passive System (SAPPS) for the Treatment of Acid Mine Drainage**. Water, Air, & Soil Pollution**, Dordrecht, v. 224, n. 9, p.1-8, 2013.
LINS, F. A. F. Concentração Gravítica. In: LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. (Ed.). **Tratamento de Minérios**. 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. Cap. 6. p. 274-300.

LOPES, Manuela de Mesquita; BRANCO, Verônica Teixeira Franco Castelo; SOARES, Jorge Barbosa. Utilização dos testes estatísticos de Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk para verificação da normalidade para materiais de pavimentação. **Transportes**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 59-66, 30 abr. 2013.

MATOS, A. T.; MATOS, M. P. **Disposição de águas residuárias no solo e em sistemas alagados construídos**. Viçosa: Ed. UFV, 2017. 371 p.

MAYES, W.M.; BATTY, L.C.; YOUNGER, P.L.; JARVIS, A.P.; KÕIV, M.; VOHLA, C.; MANDER, U. Wetland treatment at extremes of pH: a review. **Science Of The Total Environment**, Amsterdam, v. 407, n. 13, p. 3944-3957, jun. 2009.

MELLO, J. W. V. de; DUARTE, H. A.; LADEIRA, A. C. Q. Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 1, n. 8, p.24-29, 2014.

MERCK. Análisis del agua. Darmstadt: E. Merck, [197-]. 246 p.

MINEROPAR. **Atlas Geológico do Estado do Paraná**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2001.

MORIN, Kevin A.; HUTT, Nora M. **Environmental geochemistry of minesite drainage: practical theory and case studies, digital edition**. Vancouver: MDAG Publishing, 2001. 333 p.

NECULITA, Carmen Mihaela; ROSA, Eric. A review of the implications and challenges of manganese removal from mine drainage. **Chemosphere**, Oxford, v. 214, p. 491-510, jan. 2019.

NITSCHE, Pablo Ricardo; CARAMORI, Paulo Henrique; RICCE, Wilian da Silva; PINTO, Larissa Fernandes Dias. **Atlas Climático do Estado do Paraná. Londrina**, PR: IAPAR, 2019.

NORDSTROM, D. K.; BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: An update. **Applied Geochemistry**, Amsterdam, v. 57, p.3-16, 2015.

OSBORNE, Jason W.; OVERBAY, Amy. The power of outliers (and why researchers should always check for them. **Practical Assessment, Research, and Evaluation**, Massachusetts, v. 9, p. 1-8, 2004.

PARANÁ. Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná - ITCG. **Dados geoespaciais de referência**. Disponível em: http://www.itcg.pr.gov.br/. Acesso em: 01 maio. 2019

PAT-ESPADAS, Aurora; PORTALES, Rene Loredo; AMABILIS-SOSA, Leonel; GÓMEZ, Gloria; VIDAL, Gladys. Review of Constructed Wetlands for Acid Mine Drainage Treatment. **Water**, Basel, v. 10, n. 11, p. 1685, 19 nov. 2018.

SHEORAN, A. S. Performance of Three Aquatic Plant Species in Bench-scale Acid Mine Drainage Wetland Test Cells. **Mine Water And The Environment**, Heidelberg, v. 25, n. 1, p.23-36, mar. 2006.

SHEORAN, A.S. Management of acidic mine waste water by constructed wetland treatment systems: a bench scale study. **European Journal Of Sustainable Development**, Roma, v. 6, n. 2, p. 245-255, 2017.

SHEORAN, A.S.; SHEORAN, V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: a critical review. **Minerals Engineering,** Oxford, v. 19, n. 2, p. 105-116, fev. 2006.

SILVA, Renato Dantas Rocha da.**Tratamento de drenagens ácidas de minas de carvão pelo processo NFSL – neutralização, floculação e sedimentação lamelar**. 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado) - PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

SINGH, Shweta; CHAKRABORTY, Saswati. Performance of organic substrate amended constructed wetland treating acid mine drainage (AMD) of North-Eastern India. **Journal Of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 397, out. 2020.

SKOUSEN, Jeff; ZIPPER, Carl E.; ROSE, Arthur; ZIEMKIEWICZ, Paul F.; NAIRN, Robert; MCDONALD, Louis M.; KLEINMANN, Robert L. Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment. **Mine Water And The Environment**, Heidelberg, v. 36, n. 1, p.133-153, 27 set. 2016.

SOUZA, Vicente Paulo de. **Drenagem ácida – Aspectos ambientais: uma revisão**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2015. 48p. (Série Tecnologia Ambiental, 87)

STANKOVIć, D. Constructed wetlands for wastewater treatment. **Journal Of The Croatian Association Of Civil Engineers**, Zagreb, v. 69, n. 08, p.639-652, set. 2017.

TRINDADE, Roberto de Barros Emery; SOARES, Paulo Sérgio Moreira. **Tecnologia de sistemas passivos para o tratamento de drenagem ácida de minas.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 52 p. (Série Tecnologia Mineral, 30).

TRIOLA, Mario F. **Introdução à Estatística**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

VON SPERLING, M.; SEZERINO, P.H. Dimensionamento de wetlands construídos no Brasil. **Boletim Wetlands Brasil**, Edição Especial, Florianópolis, dezembro/2018. 65 p.

VYMAZAL, J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. **Science Of The Total Environment**, Amsterdam, v. 380, n. 1-3, p. 48-65, jul. 2007.

VYMAZAL, J. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. **Water,** Basel, v. 2, n. 3, p.530-549, 27 ago. 2010.

VYMAZAL, J. Plants in constructed, restored and created wetlands**. Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 61, p.501-504, dez. 2013.

WOULDS, Clare; NGWENYA, Bryne T. Geochemical processes governing the performance of a constructed wetland treating acid mine drainage, Central Scotland. **Applied Geochemistry**, Amsterdam, v. 19, n. 11, p. 1773-1783, nov. 2004.

WU, H. et al. A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment: Design and operation. **Bioresource Technology**, New York, v. 175, p.594-601, jan. 2015.

WU, Shubiao; WALLACE, Scott; BRIX, Hans; KUSCHK, Peter; KIRUI, Wesley Kipkemoi; MASI, Fabio; DONG, Renjie. Treatment of industrial effluents in constructed wetlands: challenges, operational strategies and overall performance. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 201, p. 107-120, jun. 2015.

WU, Shubiao; VYMAZAL, Jan; BRIX, Hans. Critical Review: Biogeochemical Networking of Iron in Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 53, n. 14, p. 7930-7944, jul. 2019.

YADAV, Asheesh Kumar; ABBASSI, Rouzbeh; KUMAR, Naresh; SATYA, Santosh; SREEKRISHNAN, T.R.; MISHRA, B.K. The removal of heavy metals in wetland microcosms: effects of bed depth, plant species, and metal mobility. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 211-212, p. 501-507, nov. 2012.

YOUNGER, P. L.; BANWART, S. A.; HEDIN, R. S. **Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. 453 p.

ZAGURY, G. J.; NECULITA, C. **Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors: short review, applications, and research needs.** In: OTTAWAGEO 2007, 2007, Ottawa. Anais. v. 1, p.1439-1446.