

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

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

* Thiago Henrique Ribeiro ¹
Jeanette Beber de Souza ¹

CONTROL OF COAL MINE ACID DRAINAGE BY CONSTRUCTED WETLANDS

Recibido el 26 de junio de 2021. Aceptado el 26 de noviembre de 2021

Abstract

In the present article, the performance of two vertical flow constructed wetlands (WC), operated in batches, for the treatment of Mine Acid Drainage (DAM) from coal mining waste piles was evaluated. The wetlands consisted of two types of support medium of the basal layer, one of limestone and the other of granite, both complemented by a layer of organic compost, sandy soil, bovine manure and pine bark. The macrophyte used as vegetation cover, in the two wetlands, was of the genus Typha, known as Cattail. The treatments were evaluated in relation to the pH and concentration of total iron and manganese in the effluents, after a period of hydraulic detention of 24 hours in the systems, and a statistical comparison was made between the results. The final effluent from the calcite-based wetland showed a pH increase higher than that of the granite base, whose highest average increase was from 2.8 to 5.8. There was no statistically significant difference between the two treatment systems in terms of removal of iron and manganese, having reached, in that order, a level of 60.9% and 49.3% in the system composed of limestone and 59.0% and 45.0% in that built with granite. It was observed good applicability of wetlands built in the treatment of AMD, with the warning that, for effluents with very low pH values and a high concentration of metals, the 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.

¹ Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Estadual do Centro Oeste, Brasil.

*Autor correspondente: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Estadual do Centro Oeste, Rua Profª Rosa Zanon de Almeida, Bairro Engenheiro Gutierrez, Irati/PR, CEP: 84.505-677, Brasil. E-mail: thiagoribeiro1984@yahoo.com.br

Resumo

No presente artigo avaliou-se o desempenho de dois *wetlands* construídos (WC) de fluxo vertical, operados em batelada, para o tratamento de Drenagem Ácida de Mina (DAM) proveniente de pilhas de rejeito de mineração de carvão. Os *wetlands* consistiram em dois tipos quanto ao meio suporte da camada basal, um de calcário e outro de granito, sendo ambos complementados por camada de composto orgânico, solo arenoso, esterco bovino e cascas de pinus. A macrófita utilizada como cobertura vegetal, nos dois *wetlands*, foi do gênero *Typha*, conhecida como Taboa. Os efluentes foram avaliados em relação aos parâmetros pH e concentração dos metais ferro e manganês antes e após período de detenção hidráulica de 24 horas nos sistemas de tratamento, tendo sido realizada comparação estatística entre os resultados. O efluente final proveniente do *wetland* de base calcítica apresentou elevação de pH superior àquele de base granítica, cuja maior elevação média observada foi de 2.8 para 5.8. Não houve diferença estatística significativa entre os dois sistemas de tratamento em termos de remoção de ferro e de manganês, tendo sido alcançado, nessa ordem, patamar de 60.9% e 49.3% no sistema composto por calcário e de 59.0% e 45.0% naquele construído com granito. Observou-se boa aplicabilidade dos *wetlands* construídos no tratamento da DAM, com a ressalva de que, para efluentes com valores de pH muito baixos e elevada concentração de metais, a tecnologia deva ser utilizada como uma alternativa conjugada a outros tipos de tratamento.

Palavras chave: drenagem ácida de mina, elevação de ph, remoção de ferro, remoção de manganês, *wetlands* construídos.

Introdução

A mineração é a extração de bens minerais da natureza, nesse sentido, atua como base de sustentação para a maioria dos segmentos industriais, desempenhando papel fundamental na economia brasileira, como geradora de empregos e desenvolvimento econômico. Entretanto, quando exercida sem controle e de maneira inadequada, pode gerar degradação ambiental e desequilíbrio aos ecossistemas. Via de regra, a atividade pode propiciar, entre outros, remoção da vegetação, alteração da superfície topográfica e da paisagem, rebaixamento do lençol freático e geração de resíduos (Pejon, Rodrigues e Zuquette, 2013).

O processo de extração e beneficiamento do carvão gera resíduos compostos basicamente por materiais carbonosos, pirita (FeS_2) e argilominerais. Esses rejeitos e estéreis, quando em contato com o oxigênio do ar, água e bactérias do gênero *Thiobacillus ferroxidans*, oxidam-se e formam a drenagem ácida de mina (DAM), que apresenta caráter ácido e com elevada presença de metais (Carriso; Possa, 1995; Darling, 2011; Fungaro; Izidoro, 2006).

A DAM pode ser definida como a solução ácida gerada quando minerais sulfetados como pirita, calcopirita, arsenopirita, esfalerita, galena e outros, presentes em resíduos de mineração (rejeito ou estéril), são oxidados em presença de água. Essa solução atua como agente lixiviante de outros minerais presentes nos resíduos, produzindo percolado rico em metais tóxicos e ácido sulfúrico. A ocorrência da DAM é relatada na extração de ouro, cobre, zinco, urânio e carvão, dentre outros.

Dessa forma, para que a atividade de extração de carvão possa ocorrer de forma a não causar danos severos ao meio ambiente, com alterações nos compartimentos ambientais e ecossistemas, 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.

Uma das formas de tratamento são os *wetlands* construídos (WC), que são ecossistemas projetados, construídos e operados com a finalidade de tratamento de águas residuárias, manipulando, para isso, simultaneamente, os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos *wetlands* naturais (Wu; Vymazal; Brix, 2019). Os WC representam uma barreira ao aporte de poluentes aos cursos de água, podendo existir *wetlands* com plantas emergentes, com plantas flutuantes e com solos filtrantes.

Neste estudo, o objetivo foi 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 o aumento do pH e a redução das concentrações dos metais ferro e manganês nos efluentes finais.

Metodologia

Efluente da mineração de carvão

Para o estudo empregou-se efluente proveniente de pilhas de rejeito de uma mina de carvão mineral, localizada no nordeste do Estado do Paraná. O rejeito, composto por silito, carvão mineral não recuperado no processo de beneficiamento e rochas sulfetadas, em especial a pirita (FeS_2), quando em contato com o ar atmosférico e água proveniente da precipitação pluviométrica, gera a drenagem ácida.

Wetlands construídos

Os dois *wetlands* de fluxo vertical descendente foram construídos em escala de microcosmo, ou seja, área inferior a 0.5 m^2 (Brisson; Chazarenc, 2009), a partir de uma bombona plástica cortada ao meio, obtendo-se assim dois cilindros com dimensões de 0.45 m de altura e 0.58 m de diâmetro, com área superficial da base de 0.27 m^2 e volume total de 0.12 m^3 .

O dreno de fundo foi confeccionado com tubo de PVC de 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 causar entupimento da tubulação de drenagem. Ao final da tubulação, foi conectado um registro para permitir a coleta regular das amostras.

O meio suporte constituiu-se por 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 diferença entre os dois *wetlands* construídos consistiu no tipo de rocha utilizada como camada basal, que subsidiaram a nomenclatura dos sistemas, a saber: *Wetland* Construído Base Calcítica (WCC) e *Wetland* Construído Base Granítica (WCG).

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 colocadas em 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 1 é apresentado o perfil esquemático do sistema de tratamento empregado.

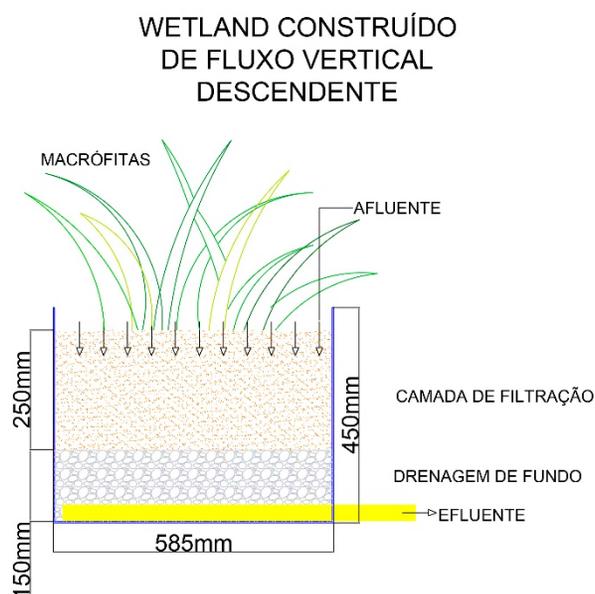


Figura 1. Perfil esquemático do sistema de tratamento. Fonte: Os autores (2021).

Condições operacionais e coleta de amostras

As amostras de DAM bruta foram coletadas diretamente no ponto de captação dos drenos de fundo das pilhas de rejeito da mineração de carvão. Ao longo de todo o experimento foram realizadas 3 coletas, totalizando 320 litros de amostra bruta em cada coleta.

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.

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. A coleta e preservação das amostras dos efluentes foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos na norma ABNT NBR 9898 (1987).

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.

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

Análises laboratoriais

Os parâmetros físico-químicos analisados foram pH e concentração de ferro total (Fe) e de manganês (Mn). O pH foi medido diretamente por meio de pHmetro de bancada da marca Gehaka, modelo PG 1800. A determinação da concentração de ferro total foi pelo método colorimétrico-Tiocianato, enquanto que para o manganês foi utilizado o método colorimétrico formaldoxima, empregando-se, em ambos os casos, espectrofotômetro UV/Vis (faixa de comprimento de onda de 190 a 1100 nm) da HACH, modelo DR6000.

Tratamento dos dados

Inicialmente, os dados foram analisados a partir de estatísticas descritivas, como média, desvio padrão, valores máximos e mínimos.

A eficiência dos *wetlands* construídos na remoção de ferro e de manganês foi calculada a partir da Equação 1:

$$E_f = (C_a - C_e) / C_a \times 100$$

Equação (1)

Em que:

Ef = Eficiência de remoção (%)

Ca= Concentração do metal no afluente (mg L^{-1})

Ce= Concentração do metal no efluente (mg L^{-1})

Com o intuito de se definir quais testes estatísticos seriam utilizados sobre os estimadores dos parâmetros pH e concentração de ferro e de manganês realizou-se a avaliação da normalidade da distribuição dos dados pelo teste de Shapiro-Wilk.

Constatada a normalidade dos dados, verificou-se a homogeneidade das variâncias, e, na sequência, o teste paramétrico *t* de *Student*. Nos casos em que os dados não apresentavam distribuição próxima da normal empregou-se o teste não-paramétrico Mann-Whitney.

O software usado foi o R-4.0.3 para Windows e o nível de significância dos testes (α) de 5%.

Resultados e discussão

Análise do pH

Os valores da média aritmética e desvio padrão do pH, no afluente e efluente de cada *wetland* construído (base granítica e base calcítica), no primeiro, segundo e terceiro ensaios, são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados da estatística descritiva quanto aos valores de 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

O valor médio do pH do afluente no ensaio 1 foi de 2.8 com desvio padrão de 0.1. No efluente proveniente do *wetland* de base calcítica, o pH apresentou média de 4.8 e desvio padrão de 0.6. Já no efluente de base granítica o pH apresentou um valor médio de 3.0 com desvio padrão de 0.3.

No ensaio 2, o pH afluente teve média de 3.0 e desvio padrão de 0.1. O pH do efluente do WCC apresentou média de 5.5 e desvio padrão de 0.4. No efluente oriundo do WCG, o pH médio foi equivalente a 3.5 com desvio padrão de 0.2.

No ensaio 3, o pH médio do afluente foi de 3.2 e o desvio padrão de 0.2. Do efluente proveniente do *wetland* calcítico, observou-se média do valor de pH de 5.8 e desvio padrão de 0.2. O pH do efluente proveniente do *wetland* granítico apresentou valor médio de 3.4 e desvio padrão de 0.2.

De acordo com Younger, Banwart e Hedin (2002) se uma amostra de DAM apresentar pH abaixo de 4.5, ela é ácida, e se o pH estiver acima de 4.5, ela é alcalina. Desta forma, nesta pesquisa, observou-se que o pH da DAM proveniente das pilhas de rejeitos da mina de carvão foi caracterizada como ácida.

Os resultados dos testes estatísticos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. 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

Legenda: *Análise unilateral: AF < WCC; AF < WCG; WCC > WCG.

Em todos os ensaios, observou-se que os resultados obtidos para o p-value foram menores que 0.05, assim, houve diferença significativa entre os valores de pH do afluente e dos efluentes de ambos os *wetlands* construídos. Ainda, o pH do afluente foi significativamente inferior ao dos efluentes.

Ao se comparar os resultados obtidos entre os dois tipos de *wetlands*, verificou-se 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 aumento do valor de pH em *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 subseqüentes 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, com pH 2.4 na entrada do sistema e um valor de pH de 6.4 no efluente.

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 residuária ácida sintética. Em relação ao pH, os autores relataram a elevação do pH de 2.6 para 7.8 após sete dias de operação.

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 relataram aumento de pH de 2.0 para 6.4 após tempo de detenção hidráulica de 7 dias.

Nos *wetlands* os substratos 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 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).

De acordo com os resultados obtidos nesta pesquisa, foi perceptível 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. Assim, provavelmente, a presença de calcário (fonte de CaCO_3) na camada de base, propiciou a dissolução do carbonato de cálcio, que por sua vez consumiu H^+ e neutralizou a acidez.

Entretanto, os resultados alcançados em termos de elevação do pH foram inferiores àqueles obtidos em outras pesquisas elencadas na literatura. 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 aumento do pH.

Avaliação da concentração de ferro total

Os resultados da média aritmética e desvio padrão da concentração de ferro total nas amostras provenientes dos afluentes e dos efluentes de cada uma das campanhas dos testes realizados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados da estatística descritiva da concentração de ferro no afluente e nos efluentes dos wetlands.

Medida	Ensaio 1			Ensaio 2			Ensaio 3		
	Afluente	WCC	WCG	Afluente	WCC	WCG	Afluente	WCC	WCG
Média (mg.L ⁻¹)	1677.0	655.4	700.0	1608.0	687.5	653.8	1608.0	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

O valor médio da concentração de ferro total do afluente no primeiro ensaio foi de 1677.0 mg L⁻¹ com desvio padrão de 479.0 mg L⁻¹. Já a média no WCC foi de 655.4 mg L⁻¹ com desvio padrão de 361.4 mg L⁻¹. No efluente do WCG a média da concentração de ferro total foi 700.0 mg L⁻¹ com desvio padrão de 449.5 mg L⁻¹.

No segundo ensaio, o valor médio da concentração de ferro total no afluente foi de 1608.0 mg L⁻¹ com desvio padrão de 46.9 mg L⁻¹. No efluente do *wetland* de base calcítica a concentração média desse parâmetro foi de 687.5 e 109.0 mg L⁻¹ como desvio padrão. Quanto ao efluente do WCG, este apresentou concentração média de ferro total de 653.8 mg L⁻¹ e desvio padrão de 217.4 mg L⁻¹.

Em relação ao terceiro ensaio, a concentração média de ferro total no afluente foi de 1608.0 mg L⁻¹ e o desvio padrão de 170.6 mg L⁻¹. No efluente derivado do *wetland* calcítico a média foi de 773.1 mg L⁻¹ e o desvio padrão de 177.5 mg L⁻¹. Para o efluente do *wetland* granítico, a concentração do parâmetro ferro resultou no valor médio de 753.8 mg L⁻¹ e desvio padrão de 227.7 mg L⁻¹.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados das análises estatísticas referentes aos dados da concentração de ferro no afluente e nos efluentes dos *wetlands*.

Em todos os três ensaios, 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 confirmou que houve diferença significativa em termos de concentração de ferro total após o tratamento, sendo esta inferior nos efluentes em todos os tratamentos.

Tabela 4. Comparação entre os dados relativos à concentração de ferro total do afluente e dos efluentes dos wetlands por meio de testes estatísticos.

Análise do Ferro	Ensaio 1			Ensaio 2			Ensaio 3		
	Afluent 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	<i>t</i> de Student	Mann-Whitney	Mann-Whitney	<i>t</i> de Student	Mann-Whitney	Mann-Whitney	<i>t</i> de Student	<i>t</i> de Student	<i>t</i> de Student
<i>p-value</i> (bilateral)	< 0.01	< 0.01	0.96	< 0.01	< 0.01	0.21	< 0.01	< 0.01	0.81
<i>p-value</i> (unilateral)*	< 0.01	< 0.01	0.48	< 0.01	< 0.01	0.91	< 0.01	< 0.01	0.59

Legenda: *Análise unilateral: AF > WCC; AF > WCG; WCC < WCG.

Ao se confrontar os resultados obtidos no WCC e no WCG, verificou-se que não houve 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 ($\alpha=0.05$).

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, observou-se que a remoção de ferro se deu devido à filtração física do hidróxido férrico coloidal da solução pelos constituintes do meio suporte, além da provável atuação dos microrganismos e das macrófitas plantadas.

Os resultados de eficiência na remoção de ferro nos três ensaios realizados são apresentados na Figura 2.

As eficiências dos *wetlands* construídos na remoção de ferro total, nos ensaios 1, 2 e 3, foram, respectivamente de 60.9%, 57.2% e 51.9%, para o WCC, e de 58.2%, 59.3% e 53.1%, para o WCG.

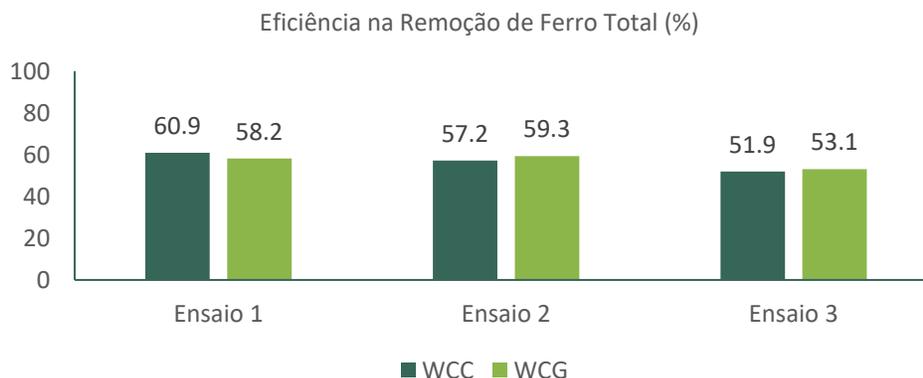


Figura 2. Eficiência na remoção do ferro. Fonte: Os autores (2021).

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 latifolia*, *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).

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 *wetland* construído de fluxo horizontal subsuperficial, composto por um substrato de cascalho fino, lascas de bambu, esterco bovino e solo, plantado com *Typha latifolia*.

Nesta pesquisa, os resultados alcançados em termos de remoção de ferro foram inferiores àqueles obtidos em outros estudos. porém, considerando a elevada concentração do metal no

afluente. com valor médio próximo de 1600.0 mg L^{-1} , muito superior aos valores observados 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 ($\text{pH} < 4.0$) pode estar relacionado à geração inadequada de alcalinidade, hidrólise de Fe mais lenta e efeitos prejudiciais de concentrações elevadas do 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.

Quando os valores de pH são mantidos entre 6.0 e 8.0, a hidrólise do ferro é mais rápida, o que permite a 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).

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

Além disso, supõe-se que a quantidade de matéria orgânica utilizada na presente pesquisa pode não ter sido suficiente para que as bactérias redutoras de sulfato, que atuam na remoção de metais pesados por precipitação após a oxidação destes, tenham se desenvolvido a contento.

De acordo com Hedin, Narin e Kleinmann (1994) os *wetlands* que tratam efluentes com características ácidas devem promover a precipitação dos metais contaminantes e neutralização da acidez. Sendo necessária a utilização de mecanismos que promovam a elevação do pH e maior geração de alcalinidade nos *wetlands*, de forma a se obter eficiências mais elevadas na remoção de ferro dos efluentes.

Outra opção para a melhoria global da qualidade dos efluentes é a complementação dos *wetlands* construídos com alguma forma de pré-tratamento (Mayes et al.; 2009; Mello; Duarte; Ladeira, 2014).

Avaliação da concentração de manganês

Os valores de média aritmética e desvio padrão da concentração de manganês nos ensaios realizados são apresentados na Tabela 5

Tabela 5. Estatística descritiva da concentração de manganês no afluente e nos efluentes dos *wetlands*.

Medida	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

No ensaio 1, a concentração de manganês no afluente apresentou média no patamar de 79.2 mg L⁻¹ e desvio padrão de 7.6 mg L⁻¹. Em relação ao efluente do WCC, os valores de manganês apresentaram média de 59.2 mg L⁻¹ com desvio padrão de 13.2 mg L⁻¹. O efluente do WCG, por sua vez, apresentou valor médio de Mn de 56.1 mg L⁻¹ e desvio padrão de 10.4 mg L⁻¹.

No ensaio 2, em termos de concentração de manganês, o afluente alcançou valor médio de 67.5 mg L⁻¹ com desvio padrão de 8.7 mg L⁻¹. No efluente do *wetland* calcítico, a média foi de 53.8 mg L⁻¹ com desvio padrão de 9.6 mg L⁻¹. O efluente oriundo do *wetland* granítico resultou em concentrações de Mn com média e desvio padrão de 50.8 e 21.0 mg L⁻¹, respectivamente.

Já no terceiro ensaio, a concentração de manganês do afluente apresentou média e desvio padrão de 109.2 e 17.0 mg L⁻¹, respectivamente. O manganês do efluente do WCC apresentou valor médio de 55.4 mg L⁻¹ e desvio padrão de 11.3 mg L⁻¹. O efluente do WCG, por sua vez, teve valor médio de 60.0 mg L⁻¹ e desvio padrão de 12.2 mg L⁻¹.

Os dados referentes às análises estatísticas do parâmetro Mn podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6. Análise estatística da comparação entre os dados da concentração de manganês no afluente e nos efluentes dos *wetlands* construídos.

Análise do Mn	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

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, observa-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.

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 elevada concentração de ferro presente na drenagem proveniente da pilha de rejeitos da mina de carvão (média de 1600.0 mg L^{-1}), o que certamente prejudicou a remoção do manganês no tratamento por *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 no sistema de tratamento (Davis, 1995).

Os resultados obtidos em termos de eficiência na remoção do manganês são apresentados na Figura 3.

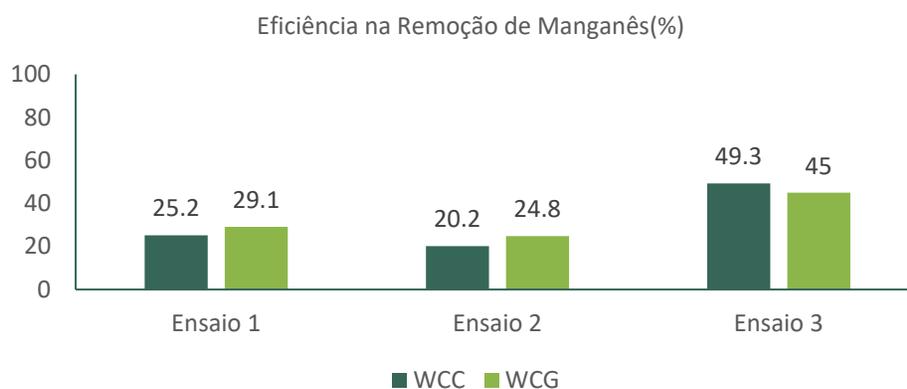


Figura 3. Eficiência na remoção do manganês. Fonte: Os autores (2021).

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), conforme descrito anteriormente, 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 baixa remoção de Mn devido à concentração de Fe solúvel acima de 2.0 mg L⁻¹ no efluente a ser tratado.

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 latifolia* 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 Mn²⁺, 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 anaeróbias do sistema de tratamento, conforme exposto por Karathanasis e Johnson (2003) e Singh e Chakraborty (2020).

Nesse sentido, para que a remoção de 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.

Conclusões

A elevação do pH mostrou-se 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.

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, as eficiências de remoção podem ser consideradas satisfatórias, tendo em vista que a concentração do metal no afluente era muito elevada (valor médio de 1600.0 mg L^{-1}).

A eficiência de remoção do manganês atingiu o patamar máximo de 49.3% no *wetland* de base calcária 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 dissolução tão proeminente quanto o calcário, o que auxilia na maior longevidade do sistema de tratamento, sem necessidade de manutenção para reposição do material da camada de base.

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 elevada 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 final de polimento do efluente da DAM.

Referências

- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas (1987) *NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*, ABNT, 22pp
- Bavandpour, F., Zou, Y., He, Y., Saeed, T., Sun, Y., Sun, G. (2018) Removal of dissolved metals in wetland columns filled with shell grits and plant biomass, *Chemical Engineering Journal*, **331**, 234-241. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.112>

- Brisson, J., Chazarenc, F. (2009) Maximizing pollutant removal in constructed wetlands: should we pay more attention to macrophyte species selection?, *Science of The Total Environment*, **407**(13), 3923-3930. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.05.047>
- Carriso, R.C.C., Possa, M.V. (1995) *Carvão mineral: aspectos gerais e econômicos*, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 30 pp.
- Collins, B.S., Sharitz, R.R., Coughlin, D.P. (2005) Elemental composition of native wetland plants in constructed mesocosm treatment wetlands, *Bioresource Technology*, **96**(8), 937-948. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.08.005>
- Darling, P. (2011) *SME Mining Engineering Handbook*, 3a ed., Society For Mining, Metallurgy, And Exploration, Englewood, 1984 pp.
- Fungaro, D.A., Izidoro, J.C. (2006) Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão, *Química Nova*, **29**(4), 735-740. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400019>
- Hedin, R.S., Narin, R.W., Kleinmann, R.L.P. (1994) *Passive Treatment of Coal Mine Drainage*, United States Department of The Interior, Washington DC, 34 pp.
- Hedin, R.S. (2008) Iron Removal by a Passive System Treating Alkaline Coal Mine Drainage, *Mine Water and The Environment*, **27**(4), 200-209. <https://doi.org/10.1007/s10230-008-0041-9>
- Karathanasis, A.D., Johnson, C.M. (2003) Metal Removal Potential by Three Aquatic Plants in an Acid Mine Drainage Wetland, *Mine Water And The Environment*, **22**(1), 22-30. <https://doi.org/10.1007/s102300300004>
- Kiiskila, J.D., Sarkar, D., Panja, S., Sahi, S.V., Datta, R. (2019) Remediation of acid mine drainage-impacted water by vetiver grass (*Chrysopogon zizanioides*): a multiscale long-term study, *Ecological Engineering*, **129**, 97-108. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.01.018>
- Mayes, W.M., Batty, L.C., Younger, P.L., Jarvis, A.P., Kõiv, M., Vohla, C., Mander, U. (2009) Wetland treatment at extremes of pH: a review, *Science of The Total Environment*, **407**(13), 3944-3957. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.045>
- Mello, J.W.V., Duarte, H.A., Ladeira, A.C.Q. (2014) Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina, *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, **1**(8), 24-29.
- Pejon, O.J., Rodrigues, V.G.S., Zuquette, L.V. (2013) Impactos Ambientais Sobre o Solo. In Calijuri, M.C., Cunha, D.G.F. (Eds.), *Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão*, Elsevier, Rio de Janeiro, 317-341 pp.
- Sheoran, A.S. (2006) Performance of Three Aquatic Plant Species in Bench-scale Acid Mine Drainage Wetland Test Cells, *Mine Water And The Environment*, **25**(1), 23-36. <https://doi.org/10.1007/s10230-006-0105-7>
- Sheoran, A.S. (2017) Management of acidic mine waste water by constructed wetland treatment systems: a bench scale study, *European Journal of Sustainable Development*, **6**(2), 245-255. <https://doi.org/10.14207/ejsd.2017.v6n2p245>
- Singh, S., Chakraborty, S. (2020) Performance of organic substrate amended constructed wetland treating acid mine drainage (AMD) of North-Eastern India, *Journal of Hazardous Materials*, **397**, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122719>
- Wu, S., Vymazal, J., Brix, H. (2019) Critical Review: Biogeochemical Networking of Iron in Constructed Wetlands for Wastewater Treatment, *Environmental Science & Technology*, **53**(14), 7930-7944. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00958>
- Younger, P.L., Banwart, S.A., Hedin, R.S. (2002) *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 453 pp.