

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL

STHÉFERSON BRUNO DA SILVA

***WETLAND* DE FLUXO VERTICAL COM DIFERENTES TIPOS DE MEIO SUPORTE  
PARA O TRATAMENTO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA**

UBERLÂNDIA

2023

**STHÉFERSON BRUNO DA SILVA**

***WETLAND* DE FLUXO VERTICAL COM DIFERENTES TIPOS DE MEIO SUPORTE  
PARA O TRATAMENTO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA**

Dissertação de mestrado apresentado ao  
colegiado do Programa de Pós-Graduação em  
Qualidade Ambiental do Instituto de Ciências  
Agrárias da Universidade Federal de Uberlândia.  
Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sueli Moura Bertolino

UBERLÂNDIA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

S586w 2023 Silva, Sthéferson Bruno da, 1995-  
Wetland de fluxo vertical com diferentes tipos de meio suporte para o tratamento da drenagem ácida de mina [recurso eletrônico] / Sthéferson Bruno da Silva. - 2023.

Orientadora: Sueli Moura Bertolino.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.8052>  
Inclui bibliografia.

1. Qualidade ambiental. I. Bertolino, Sueli Moura, 1977-, (Orient.).  
II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental. III. Título.

---

CDU: 502.175

André Carlos Francisco  
Bibliotecário - CRB-6/3408



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental  
 BR 050, Km 78, Bloco 1CCG, Sala 206 - Bairro Glória, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
 Telefone: (34) 2512-6717 - www.ppgmq.iciag.ufu.br - ppgmq@iciag.ufu.br



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Qualidade Ambiental (PPGMQ)				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 02/2023, PPGMQ				
Data:	28 de fevereiro de 2023	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	11:05
Matrícula do Discente:	12012MQA012				
Nome do Discente:	STHÉFERSON BRUNO DA SILVA				
Título do Trabalho:	WETLAND DE FLUXO VERTICAL COM DIFERENTES TIPOS DE MEIO SUPORTE PARA O TRATAMENTO DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA				
Área de concentração:	Meio Ambiente e Qualidade Ambiental				
Linha de pesquisa:	Processos Ambientais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Sem vinculação				

Reuniu-se por meio de web conferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental (PPGMQ), assim composta: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sueli Moura Bertolino (Orientadora); Prof. Dr. Lucas Carvalho Basilio de Azevedo (UFU); e Dr. Gabriel Rodrigues Vasconcellos (WETLANDS CONSTRUÍDOS).

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sueli Moura Bertolino apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Lucas Carvalho Basílio de Azevedo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/02/2023, às 11:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sueli Moura Bertolino, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/02/2023, às 11:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gabriel Rodrigues Vasconcellos, Usuário Externo**, em 31/03/2023, às 07:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4193428** e o código CRC **DB9C276F**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por sua infinita bondade e sabedoria. Agradeço a Jesus Cristo, por sua infinita misericórdia e amor incondicional, por me proporcionar a esperança e a alegria necessárias para enfrentar os desafios deste processo. Agradeço ao Espírito Santo por me iluminar, me conduzir e dar forças durante todo o processo de elaboração desta dissertação. Enfim, agradeço à Santíssima Trindade.

Agradeço também a Virgem Maria por sua intercessão e proteção divina. Sinto-me abençoado por ter recebido tanta ajuda divina ao longo deste processo e agradeço por todas as bênçãos e realizações alcançadas.

Agradeço imensamente a minha família, em especial a meu pai Mágdo, minha mãe Sandra e meus irmãos Mágdo Júnior e Pedro Augusto, por todo amor, apoio e incentivo constante.

Um agradecimento especial a minha orientadora, Dra. Sueli Moura Bertolino, pela paciência, compreensão, dedicação e conhecimento compartilhado.

Aos meus amigos, agradeço por serem uma fonte de apoio emocional, motivação durante essa jornada e intercessores para conclusão desta etapa.

Agradeço também à Universidade Federal de Uberlândia, por me proporcionar a oportunidade de adquirir conhecimento e crescer profissionalmente.

Por fim, agradeço à CAPES, por sua contribuição financeira para a realização deste trabalho.

*“Quando o Senhor fez voltar os exilados de Sião, parecíamos sonhar. Enche-se de júbilo nossa boca e nossa língua, de alegria. Então se dizia entre as nações: “O Senhor fez grandes coisas com eles.” Sim, grandes coisas o Senhor fez conosco: ficamos cheios de alegria! Faze voltar, Senhor, os nossos exilados, como as torrentes no Negueb. Os que semeiam entre lágrimas, ceifarão com alegria. Quando iam, iam chorando, levando a semente a semear; Ao voltarem, voltam com alegria, trazendo os seus feixes” – Salmos 126.*

## LISTA SIGLAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>APHA</b>	Associação Americana de Saúde Pública ( <i>American Public Health Association</i> )
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>CMe</b>	Carga de metais aplicada
<b>CS</b>	Carga de sulfato aplicada
<b>DAM</b>	Drenagem ácida de mina
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
<b>Eh</b>	Potencial redox
<b>EPA</b>	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
<b>EB</b>	Esterco bovino
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>ITRC</b>	Conselho Interestadual de Tecnologia e Regulamentação
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>PCZ</b>	Ponto de Carga Zero
<b>RCC</b>	Resíduos da Construção Civil
<b>RIC</b>	Resíduos da Indústria de Celulose
<b>SB</b>	Sabugo de milho
<b>TDH</b>	Tempo de detenção hidráulica
<b>WC</b>	<i>Wetlands</i> Construído

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Esquema do sistema de dreno anóxico de calcário (DAC) utilizado no tratamento da drenagem ácida de mina.....	26
<b>Figura 2</b> - Esquema do sistema de canal de calcário aberto (CCA).....	27
<b>Figura 3</b> - Esquema da <i>Wetland</i> Construída de escoamento superficial (WC-ES). ....	29
<b>Figura 4</b> - Esquema do <i>Wetland</i> Construído de Escoamento Subsuperficial Horizontal (WCE-SSH). ....	30
<b>Figura 5</b> - Esquema da <i>Wetland</i> Construída de Escoamento Subsuperficial Vertical (WCE-SSV). .....	31
<b>Figura 6</b> – Registro fotográfico das etapas da preparação do recipiente utilizado para construção do sistema em escala de bancada: (a) vista da parte interior do recipiente, (b) vista superior da placa perfurada para sustento dos meios, (c) vista lateral do recipiente virado, (d) vista superior do recipiente com visão da parte interna junto com a placa perfurada de sustento, (e) vista superior do recipiente com visão da parte interna junto com a placa perfurada de sustento e manta geotêxtil bidim e (f) vista lateral do recipiente acoplado com a tubulação de coleta do efluente.....	43
<b>Figura 7</b> – Amostras dos materiais utilizados para preenchimento do sistema <i>wetland</i> , sendo amostra (a) brita; (b) grits; (c) dregs; (d) RCC; (e) esterco e (f) sabugo.....	45
<b>Figura 8</b> - Macrófita <i>Typha angustifolia</i> (taboa) utilizada no estudo, dividida em componentes aéreos (figuras superior) e rizosféricos (figura inferior). ....	47
<b>Figura 9</b> – Diagrama esquemático e configuração do substrato no <i>wetland</i> de fluxo vertical.....	48
<b>Figura 10</b> - Micrografia eletrônica de varredura da Brita em diferentes escalas. ....	55
<b>Figura 11</b> - Composição química da Brita pela espectrometria com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS). ....	56
<b>Figura 12</b> - Micrografia eletrônica de varredura do Resíduo da Construção Civil em diferentes escalas.....	57
<b>Figura 13</b> - Composição química do RCC pela espectrometria com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS). ....	58
<b>Figura 14</b> - Micrografia eletrônica de varredura do <i>Grits</i> em diferentes escalas.....	59
<b>Figura 15</b> - Composição química da <i>Grits</i> pela espectrometria com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS). ....	60
<b>Figura 16</b> - Micrografia eletrônica de varredura do <i>Dregs</i> em diferentes escalas. ....	60

<b>Figura 17</b> - Composição química da <i>Dregs</i> pela espectrometria com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS).....	61
<b>Figura 18</b> - Micrografia eletrônica de varredura do Sabugo em diferentes escalas. ....	62
<b>Figura 19</b> - Composição química do Sabugo pela espectrometria com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS).....	63
<b>Figura 20</b> - Micrografia eletrônica de varredura do Esterco em diferentes escalas. ....	63
<b>Figura 21</b> - Composição química do Esterco pela espectrometria com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS).....	64
<b>Figura 22</b> - Espectros FTIR dos materias de preenchimento dos <i>wetlands</i> . ....	65
<b>Figura 23</b> – Valores de pH inicial e pH final no ensaio de determinação do ponto de carga zero da brita.....	68
<b>Figura 24</b> - Valores de pH inicial e pH final no ensaio de determinação do ponto de carga zero do resíduo de construção civil. ....	68
<b>Figura 25</b> - Valores de pH inicial e pH final no ensaio de determinação do ponto de carga zero do <i>grits</i> . ....	69
<b>Figura 26</b> - Valores de pH inicial e pH final no ensaio de determinação do ponto de carga zero do <i>dregs</i> . ....	69
<b>Figura 27</b> - Valores de pH inicial e pH final no ensaio de determinação do ponto de carga zero do sabugo.....	70
<b>Figura 28</b> - Valores de pH inicial e pH final no ensaio de determinação do ponto de carga zero do esterco.....	70
<b>Figura 29</b> – Resultados da análise de turbidez da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = <i>dregs</i> e <i>grits</i> , e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.....	75
<b>Figura 30</b> – Resultados da análise de condutividade da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = <i>dregs</i> e <i>grits</i> , e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.....	76
<b>Figura 31</b> - Resultados da análise de pH da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = <i>dregs</i> e <i>grits</i> , e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.....	78
<b>Figura 32</b> - Resultados da análise da DQO da DAM do efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = <i>dregs</i> e <i>grits</i> , e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento. ....	79

<b>Figura 33</b> - Resultados da análise de cobre da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = <i>dregs</i> e <i>grits</i> , e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.....	80
<b>Figura 34</b> - Resultados da análise de zinco da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = <i>dregs</i> e <i>grits</i> , e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.....	83
<b>Figura 35</b> - Resultados da análise de ferro da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = <i>dregs</i> e <i>grits</i> , e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.....	85
<b>Figura 36</b> - Resultados da análise de manganês da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = <i>dregs</i> e <i>grits</i> , e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.....	88
<b>Figura 37</b> - Resultados da análise de Eh da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = <i>dregs</i> e <i>grits</i> , e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.....	90
<b>Figura 38</b> - Resultados da análise de sulfato da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = <i>dregs</i> e <i>grits</i> , e WC3 = RCC) durante o período de estudo. ....	91
<b>Figura 39</b> - Caracterização de metais das macrófitas antes do plantio nas unidades de tratamento: gráfico (a) resultados de metais na parte aérea e gráfico (b) resultados de metais na parte rizosférica.....	92
<b>Figura 40</b> - Desenvolvimento da macrófita ao final do experimento nas unidades, com figuras dos respectivos meses: (a) início de novembro de 2021 (fase I), (b) final de dezembro de 2021 (fase II), (c) final de janeiro de 2022 (fase III) e (d) final de março de 2022 (fase IV). ....	93
<b>Figura 41</b> - Desenvolvimento da macrófita na parte aérea e rizosférica. Com as seguintes representações: (a <sub>1</sub> ) macrófita do WC1 em janeiro (fase II), (a <sub>2</sub> ) macrófita do WC2 em janeiro (fase II), (a <sub>3</sub> ) macrófita do WC3 em janeiro (fase II), (b) macrófita do WC1 ao final do experimento, (c) macrófita do WC2 ao final do experimento e (d) macrófita do WC3 ao final do experimento.....	95
<b>Figura 42</b> - Caracterização de metais absorvidos na macrófita em cada unidade <i>wetlands</i> após o término da fase de alimentação com a DAM sintética (WC1 = brita, WC2 = <i>dregs</i> e <i>grits</i> , e WC3 = RCC). ....	97
<b>Figura 43</b> – Resultados dos metais extraídos no WC1 em cada etapa. ....	100
<b>Figura 44</b> – Resultados dos metais extraídos no WC2 em cada etapa. ....	101

**Figura 45** - Resultados dos metais extraídos no WC3 em cada etapa..... 102

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Produtos químicos utilizados no tratamento da drenagem ácida de mina seguida pelas vantagens e desvantagens de cada reagente. ....	24
<b>Tabela 2</b> - Estudos utilizando o sistema <i>wetlands</i> na remoção de metais. ....	35
<b>Tabela 3</b> - Composição do efluente de drenagem ácida de mina sintética .....	50
<b>Tabela 4</b> - Valores operacionais aplicados às unidades WC1, WC2 e WC3 durante o monitoramento com carga aplicada de metais por área (CMe) e carga de sulfato aplicado por área (CS), com pH inicial = 4,0; [Cu]=2mgL <sup>-1</sup> ; [Zn]=1mgL <sup>-1</sup> ; [Mn]=4,5mgL <sup>-1</sup> ; [Fe]=2mgL <sup>-1</sup> . ....	50
<b>Tabela 5</b> - Parâmetros químicos analisados e os métodos de análise.....	52
<b>Tabela 6</b> - Elementos químicos identificados na caracterização EDS e a quantificação em porcentagem dos materiais utilizados para preenchimento dos <i>wetlands</i> .....	65
<b>Tabela 7</b> - Principais compostos identificados nos materiais utilizados para preenchimento do <i>wetland</i> pela as análises EDS e FITR.....	67
<b>Tabela 8</b> - Ponto de carga zero dos materiais utilizados para preenchimento dos <i>wetlands</i> . ....	70
<b>Tabela 9</b> - Resultado da concentração em mg.L <sup>-1</sup> de metais dos materiais utilizados para preenchimento dos <i>wetlands</i> pelo teste de lixiviação.....	71
<b>Tabela 10</b> – Estatística descritiva dos resultados dos parâmetros químicos do efluente da WC1 na fase de adaptação (WC1 = brita). ....	72
<b>Tabela 11</b> - Estatística descritiva dos resultados dos parâmetros químicos do efluente da WC2 na fase de adaptação (WC2 = <i>dregs</i> e <i>grits</i> ). ....	73
<b>Tabela 12</b> - Estatística descritiva dos resultados dos parâmetros químicos do efluente da WC3 na fase de adaptação (WC3 = resíduos da construção civil). ....	73
<b>Tabela 13</b> - Influência do pH médio na eficiência de remoção do cobre nos <i>wetlands</i> em cada fase. ....	82
<b>Tabela 14</b> - Influência do pH médio na eficiência de remoção do zinco nos <i>wetlands</i> em cada fase. ....	84
<b>Tabela 15</b> - Influência do pH médio na eficiência de remoção do ferro nos <i>wetlands</i> em cada fase. ....	86

<b>Tabela 16</b> - Influência do pH médio na eficiência de remoção do ferro nos wetlands em cada fase. ....	89
<b>Tabela 17</b> - Análise estatística da remoção do cobre comparando as unidades <i>wetlands</i> e fases de alimentação.....	103
<b>Tabela 18</b> - Análise estatística da remoção do ferro comparando as unidades <i>wetlands</i> e fases de alimentação.....	103
<b>Tabela 19</b> - Análise estatística da remoção do zinco comparando as unidades <i>wetlands</i> e as fases de alimentação.....	104
<b>Tabela 20</b> - Análise estatística da remoção do manganês comparando as unidades <i>wetlands</i> e as fases de alimentação.....	104

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>16</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>21</b>
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1 Drenagem ácida de mina.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2 Impactos ambientais da DAM nos ecossistemas.....</b>	<b>23</b>
<b>3.3 Sistemas de tratamento da drenagem ácida de mina .....</b>	<b>24</b>
<b>3.4 Sistema de tratamento ativo da drenagem ácida de mina .....</b>	<b>24</b>
<b>3.5 Sistemas de tratamento passivo da drenagem ácida de mina.....</b>	<b>25</b>
3.5.1 Dreno anóxico de calcário para o tratamento da DAM .....	25
3.5.2 Canal de calcário aberto para o tratamento da DAM .....	26
3.5.3 <i>Wetlands</i> Construídos para o tratamento DAM.....	27
<b>3.6 Macrófitas aquáticas utilizadas no sistema <i>wetland</i>.....</b>	<b>37</b>
<b>3.7 Vias de remoção no sistema <i>wetland</i>.....</b>	<b>38</b>
<b>3.6.1. Resíduos de construção civil (RCC).....</b>	<b>39</b>
3.7.1 Resíduos da indústria de celulose .....	41
<b>4 Material e Métodos .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1 Descrição das unidades experimentais .....</b>	<b>43</b>
4.1.1 Drenagem ácida de mina sintética e alimentação do sistema .....	49
<b>4.2 Caracterização do meio suporte.....</b>	<b>51</b>
4.2.1 Teste de lixiviação .....	51
4.2.2 Ponto de carga zero (PCZ).....	51
<b>4.3 Análises dos parâmetros químicos .....</b>	<b>51</b>

<b>4.4 Comportamento da macrófita na remoção dos metais .....</b>	<b>52</b>
<b>4.5 Extração de metais no leito das unidades.....</b>	<b>53</b>
4.5.1 Fração trocável.....	53
4.5.2 Fração ligada a carbonatos.....	53
4.5.3 Fração ligada a óxidos de ferro e manganês .....	53
4.5.4 Fração ligada a matéria orgânica .....	54
4.5.5 Fração residual.....	54
<b>4.6 Análise de dados .....</b>	<b>54</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
<b>5.1 Caracterização do meio suporte.....</b>	<b>55</b>
<b>5.2 Monitoramento das unidades <i>wetlands</i>.....</b>	<b>71</b>
5.2.1 Fase de adaptação das unidades.....	71
5.2.2 Fase de alimentação com a DAM sintética.....	74
5.2.3 Remoção dos metais nas unidades <i>Wetlands</i> .....	79
<b>5.3 Análise do comportamento das macrófitas na absorção de metais e o desenvolvimento durante experimento.....</b>	<b>91</b>
<b>5.4 Análise de metais no meio suporte nas unidades.....</b>	<b>99</b>
<b>5.5 Análise estatística da remoção dos metais.....</b>	<b>102</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>106</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>108</b>

## RESUMO

DA SILVA, STHÉFERSON BRUNO. *Wetland de fluxo vertical com diferentes tipos de meio suporte para o tratamento da drenagem ácida de mina*. 2023. 116p. Dissertação (mestrado em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.

A drenagem ácida de mina (DAM) é um efluente gerado na exploração de minérios, com característica de baixo pH, elevadas concentrações de sulfato e metais. O uso dos *wetlands* construídos (WCs) no tratamento da DAM é considerado a tecnologia mais amplamente utilizada dentre os sistemas passivos. A aplicação de subprodutos alternativos como meio suporte do sistema visa a diminuição de custo e a destinação correta dos resíduos, tendo a vantagem de diminuir a exploração dos recursos naturais. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de um *wetland* construído de fluxo vertical no tratamento da drenagem ácida de mina, utilizando diferentes tipos de meio suporte. Foram construídas três unidades WC, utilizando diferentes meios suportes, sendo a primeira preenchida com brita calcária (WC1), a segunda com resíduos da indústria de celulose (WC2) e a terceira com resíduo da construção civil (WC3). Na parte superior das três unidades, houve uma mistura de sabugo de milho (SB) com esterco bovino (EB) como fonte de carbono, visando a redução do sulfato e precipitação de metais. O delineamento experimental foi em unidades repetidas no tempo. A macrófita utilizada foi a *Thypha angustifolia*, popularmente conhecida como Taboa. Os sistemas foram alimentados diariamente com um efluente da drenagem ácida de mina sintético em quatro fases, com diferentes concentrações e volumes. No momento de partida, os sistemas foram alimentados com água, sem a presença de contaminantes para desenvolvimento das macrófitas, e depois iniciou a aplicação da DAM. O efluente foi amostrado e analisado diariamente quanto a pH, condutividade elétrica e concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cu, Zn, Mn e Fe. Semanalmente, ocorreu a análise de DQO. Com isso, verificou-se o tratamento da DAM pelas unidades e adequação do efluente pela Resolução CONAMA Nº 430 de 2011. Pelos resultados, o WC2 apresentou um percentual de remoção de 86% a 97% do zinco, 77% a 97% do ferro e 84% a 99% do manganês. No entanto, para o cobre, a unidade apresentou uma limitação com percentual na primeira fase de 74% e diminuindo na última fase para 49%. Já o WC3 apresentou a maior eficiência na remoção do cobre, com um percentual médio de remoção entre 89% e 99%. Para os demais metais, a variação do percentual de remoção da primeira fase para a última foi de 75% para 32% no zinco, 8% para 96% no ferro e 69 a 24% no manganês. No WC1 esse percentual de remoção variou da primeira fase para última de 88% para 70% no cobre, 74% para 28% no zinco, -71% para 94% no ferro e 73% para 33% no manganês. Os resíduos da indústria de celulose e da construção civil foram efetivos para a neutralização do pH da DAM. O valor médio do pH nas quatro fases no WC2 variou entre 7,4 e 7,8 e, no WC3, entre 5,8 e 6,0. O WC1 foi a unidade que apresentou o menor valor de pH com valor médio nas fases entre 4,9 e 5,4. Em nenhum momento as unidades foram capazes de realizar a redução do sulfato para sulfeto, devido ao ambiente dos *wetlands* com característica oxidante. O *wetland* construído com *dregs* e *grits* (WC2) apresentou maior eficiência na remoção do zinco, ferro e manganês em relação aos *wetlands* com brita calcária (WC1) e com resíduos da construção civil (WC3). Os materiais alternativos como meio suporte dos *wetlands* são promissores no tratamento da drenagem ácida de mina. O WC2 mostrou ser a unidade mais recomendada para o tratamento da DAM, com característica de pH mais ácido e presença de ferro, zinco e manganês. Enquanto efluente com concentração de cobre, o WC3 é mais recomendado.

**Palavras-chave:** mineração, metais pesados, elementos-traço, tratamento passivo, subprodutos.

## ABSTRACT

DA SILVA, STHÉFERSON BRUNO. **Vertical flow wetland with different types of support media for the treatment of acid mine drainage.** 2023. 116p. Dissertation (Master in Environment and Environmental Quality) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG.

Acid mine drainage (AMD) is an effluent generated in the exploration of minerals, with low pH characteristics, high concentrations of sulfate and metals. The use of constructed wetlands (CWs) in the treatment of AMD is considered the most widely used technology among passive systems. The application of alternative by-products as a means of support for the system aims to reduce costs, correctly dispose of waste and has the advantage of reducing the exploitation of natural resources. In this sense, the objective of this work was to evaluate the performance of a wetland built with vertical flow in the treatment of acid mine drainage, using different types of support media. Three CW units were built, using different support media, the first filled with limestone gravel (CW1), the second with pulp industry waste (CW2) and the third with civil construction waste (CW3). In the upper part of the three units, there was a mixture of corn cob (SB) with cattle manure (EB), as a carbon source, aiming at reducing sulfate and metal precipitation. The experimental design was in units repeated in time. The macrophyte used was *Thypha angustifolia*, popularly known as Taboa. The systems were fed daily with a synthetic acid mine drainage effluent in four phases, with different concentrations and volumes. At the start, the systems were fed with water, without the presence of contaminants for the development of macrophytes, and then the application of the AMD began. The effluent was sampled and analyzed daily for pH, electrical conductivity,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cu, Zn, Mn and Fe concentrations. The COD analysis took place weekly. With this, the treatment of the DAM by the units and adequacy of the effluent by CONAMA Resolution 430 of 2011 was verified. Based on the results, WC2 presented a removal percentage of 86% to 97% of zinc, 77% to 97% of iron and 84% to 99% of manganese. However, for copper, the unit presented a limitation with a percentage in the first phase of 74% and decreasing in the last phase to 49%. WC3, on the other hand, showed the highest copper removal efficiency, with an average percentage of removal between 89% and 99%. For the other metals, the variation in the percentage of removal from the first phase to the last was from 75% to 32% in zinc, 8% to 96% in iron and 69 to 24% in manganese. In WC1 this percentage of removal varied from the first phase to the last from 88 to 70% in copper, 74% to 28% in zinc, -71% to 94% in iron and 73% to 33% in manganese. Residues from the cellulose industry and civil construction were effective in neutralizing the pH of the DAM. The average pH value in the four phases in WC2 ranged from 7.4 to 7.8 and in WC3 from 5.8 to 6.0. WC1 was the unit that presented the lowest pH value with an average value in the phases between 4.9 to 5.4. At no time were the units able to carry out the reduction of sulfate to sulfide, due to the wetland environment with an oxidizing characteristic. The wetland built with dregs and grits (CW2) showed greater efficiency in the removal of zinc, iron and manganese compared to the wetlands with limestone gravel (CW1) and construction waste (CW3). Alternative materials as a support medium for wetlands are promising in the treatment of acid mine drainage. WC2 proved to be the most recommended unit for the treatment of AMD, with a more acidic pH and presence of iron, zinc and manganese. While the effluent with copper concentration, WC3 is more recommended.

**Keywords:** mining, heavy metals, trace elements, passive treatment, by-products.

# 1 INTRODUÇÃO

A indústria de mineração é um setor importante no desenvolvimento econômico por contribuir na geração de empregos, renda, fornecimento de matérias primas, entre outros. Porém, a atividade é fonte significativa de poluição por metais pesados (TEPANOSYAN et al., 2018). Dentre os resíduos gerados pelas atividades da mineração, tem-se a drenagem ácida de mina (DAM), que é um lixiviado altamente contaminado, considerado um dos mais antigos, e que provavelmente está entre os mais sérios problemas ambientais de origem antropogênica encontrados em todo o mundo. Em razão da grande quantidade de minas existentes e após término das atividades, a geração da DAM continua por décadas (TABELIN et al., 2020).

O processo de formação da DAM ocorre quando, pelas atividades de mineração, rochas e seus fragmentos contendo sulfetos minerais, especialmente pirita ( $\text{FeS}_2$ ), extraída em minas a céu aberto ou em minas subterrâneas, são expostas ao ar e água na superfície (IGARASHI et al., 2020). Estes materiais sofrem oxidação direta, que mais tarde é propagada por oxidação indireta por íons férricos, produzidos principalmente por bactérias quimiolitotróficas (LUÍS et al., 2021). Com isso, tem-se a formação de um efluente de baixo pH, elevadas concentrações de ferro, sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e metais pesados solúveis. A constituição dos metais na DAM depende da composição dos minerais explorados (SHEORAN; SHEORAN, 2006).

As correntes ácidas geradas pela DAM solubilizam metais pesados e poluem os recursos hídricos superficiais e subterrâneos (FERNANDO et al., 2018). Os rios e aquíferos afetados por este tipo de poluição caracterizam-se pela sua acidez, bem como pelo alto teor de sulfatos e metais pesados em suas águas e sedimentos. Altas concentrações de metais podem afetar espécies de água doce, incluindo microalgas, microcrustáceos e peixes (PAT-ESPADAS et al., 2018).

A estratégia de mitigação mais comum para a drenagem ácida de mina é a neutralização química, denominado como tratamento ativo, que é um método pelo qual os efluentes ácidos são misturados com materiais alcalinos como calcário, cal ou soda cáustica para aumentar o pH e precipitar a maioria dos metais pesados e metaloides (IAKOVLEVA et al., 2015). Mesmo com sua eficácia e simplicidade, esta técnica possui suas desvantagens, que são: suprimentos contínuos de produtos químicos, problemas com a geração de lodo e, conseqüentemente, a destinação desse resíduo (PARK et al., 2018).

Diante disso, outros métodos alternativos de tratamento da DAM têm sido pesquisados e desenvolvidos, designados tratamentos passivos, no qual são realizados por processos biológicos naturais, geoquímicos e físicos (SKOUSEN et al., 2016). Dentre esses sistemas de tratamento,

tem-se os *wetlands* construídos (WCs), sendo provavelmente a tecnologia de tratamento passivo de água de mina mais amplamente utilizada (PAT-ESPADAS et al., 2018).

Os *wetlands* são classificados de acordo com o fluxo de água, podendo ser de fluxo superficial, em que a água flui sobre a superfície, e subsuperficial, com a água fluindo através do meio suporte do sistema, abaixo da superfície. O fluxo subsuperficial pode ser dividido em horizontal e vertical (PAT-ESPADAS et al., 2018). Os *wetlands* de fluxo vertical estão ganhando popularidade por serem de menores dimensões, comparada as de fluxo horizontal (COOPER, 1996). Por isso, o uso de WC vertical em área da mineração possui maior aplicação de acordo com o relatório do Conselho Interestadual de Tecnologia e Regulamentação (ITRC) (2003).

O tratamento via WCs funciona por uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos, coprecipitação, ação fitogênica e microbiana. Interações complexas ocorrem entre os processos bióticos e abióticos durante a remoção de poluentes. Por exemplo, a oxigenação da planta altera o ambiente redox do substrato, facilitando ou inibindo outros processos de remoção, como precipitação, coprecipitação e atividades microbianas (YU et al., 2021). A vegetação possui importante função dentre os componentes dos *wetlands* e participa da remoção de metais por fitoestabilização, fitoacumulação e fitovolatilização (SINGH; CHAKRABORTY, 2021). Dentre as espécies vegetais mais estudadas para metais pesados, temos junco comum (*Phragmites spp.*) e taboa (*Typha spp.*) (SINGH; CHAKRABORTY, 2021). A *Typha angustifolia* é a macrófita utilizada no presente estudo, devido ao seu sistema radicular fibroso e rizomas possuir grande área de superfície, que facilita a absorção de poluentes, incluindo metais (ARIVOLI, MOHANRAJ e SEENIVASAN, 2015).

A configuração convencional do sistema *wetland* para o tratamento da DAM consiste em camada de composto ou outro material de substrato orgânico sobre uma camada de material calcário (ITRC, 2013). No entanto, há poucas pesquisas do uso de WC preenchida com diferentes substratos no tratamento da drenagem ácida de mina (CHEN et al., 2009). O uso de resíduos industriais ou subprodutos tem sido proposto, pois oferecem baixo custo e a oportunidade de aumentar a vida útil desses materiais. Também é uma forma de destinação dos resíduos para o ambiente, além de reduzir a exploração de recursos naturais (FARAGE, 2018). Com isso, na busca da reutilização de resíduos, o uso dos resíduos da indústria de celulose e resíduos da construção civil como meio suporte alternativo dos WCs pode ser uma alternativa ao sistema preenchido com brita como material convencional.

A matéria orgânica entre o material suporte nos sistemas de *wetlands* construídos para tratamento da DAM disponibiliza nutrientes e carbono, potencializando processos biológicos como redução de sulfato e promovendo, assim, a remoção por precipitação de metais como Fe,

Cu, Pb, Zn e Ni (PAT-ESPADAS et al., 2018). Dentre alguns dos grupos orgânicos promotores de redução de sulfato, estão os açúcares solúveis, polissacarídeos, aminoácidos, proteínas, celulose e lignina (SKOUSEN et al., 2016). As fontes de substratos orgânicos mais comumente utilizadas em *wetlands* são solos, serragem, palha, esterco e feno (ZIEMKIEWICZ, SKOUSEN e SIMMONS, 2003).

Nesse sentido, com o intuito de ampliar o uso de diversos materiais, o objetivo deste estudo é avaliar o desempenho do *wetland* construído de fluxo vertical no tratamento da drenagem ácida de mina, utilizando de meio suporte a brita calcária, resíduos da indústria de celulose e resíduo da construção civil.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar se resíduos da construção civil (RCC) e resíduos da indústria de celulose (RIC) são meios suportes alternativos eficientes em *wetlands* construídos de fluxo vertical para o tratamento da drenagem ácida de mina em comparação com a brita calcária.

Hipótese do Objetivo Geral: O uso de RCC e RIC como meio suporte em *wetlands* construído de fluxo vertical favorece o desempenho destes sistemas no tratamento de água ácida de mina.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os meios suportes brita, resíduo da construção civil e resíduo da indústria de celulose quanto a microestrutura e composição química.

Hipótese do objetivo específico: Meios suportes com diferenças no potencial adsorptivo e nos compostos de neutralização dos contaminantes do efluente apresentam diferenças na eficiência de remoção.

- Avaliar a capacidade limite de remoção de metais e sulfato no tratamento do efluente nos sistemas com o aumento da concentração de metais e  $\text{SO}_4^{-2}$  aplicados.

Hipótese do objetivo específico: O sistema apresenta maior eficiência no tratamento do efluente com o aumento da concentração de metais e  $\text{SO}_4^{-2}$ .

- Avaliar a qualidade do efluente tratado de acordo com a Resolução CONAMA N° 430 de 2011, que dispõe sobre condições e lançamento de efluentes em corpos hídricos.

Hipótese do objetivo específico: O efluente tratado proveniente das unidades de *wetlands* deste estudo apresenta qualidade em acordo com os padrões da Resolução CONAMA N° 430 de 2011, referentes ao lançamento em corpos de água.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

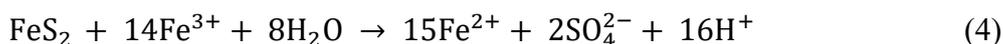
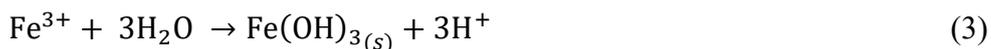
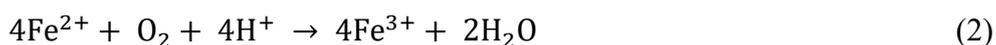
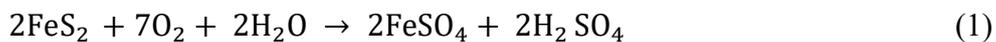
#### 3.1 Drenagem ácida de mina

Ao longo de muitas décadas, a mineração de ouro e carvão desempenhou um papel indispensável na economia de qualquer país. Apesar de seus enormes benefícios socioeconômicos, a mineração tem sido associada a inúmeros problemas ambientais, como a destruição de terras e a geração de drenagem ácida de mina (DAM), entre outros (NGUEGANG et al., 2021). De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA), a DAM oferece altos riscos ambientais para o ambiente, podendo impactar o solo, água, os ecossistemas e a saúde humana (ACHARYA; KHAREL, 2020).

A produção da drenagem ácida de mina ocorre geralmente dentro e ao redor das áreas de mineração, sendo em minas abandonadas e ativas, a céu aberto ou subterrâneas. Já como fonte secundária da DAM, tem-se depósitos de resíduos de minas, depósitos de rejeitos, barragens de rejeitos, estoques de minério de ferro, estradas de transporte, pedreiras, lagos e lagoas de lodo (TONG et al., 2020).

O processo de formação da DAM acontece quando os minerais contendo sulfetos associados, como pirita e arsenopirita, são explorados pela atividade de mineração e ficam expostos a condições oxidantes. Com isso, no momento que os minerais de sulfetos entram em contato com água e oxigênio, seja por chuvas e/ou vazamentos subterrâneos, tem-se à formação de efluente ácido conhecido como drenagem ácida de mina (NGUEGANG et al., 2021).

De acordo com Tong et al. (2020), o processo de oxidação da pirita pode ser resumido pelas seguintes reações:



Na Equação 1, está apresentada a reação química geral de formação da DAM pela oxidação da pirita com formação do ácido sulfúrico e sulfato ferroso, resultando um efluente ácido, sendo que este processo ocorre em etapas (Equações 2, 3 e 4). Na Equação 2, o íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) é oxidado a íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) na presença de oxigênio livre ou bactérias. Em pH menor

3,5 e com atividade microbiana, esse processo de oxidação é acelerado (ACHARYA; KHAREL, 2020).

Pela Equação 3, se tem a hidrólise do ferro férrico, gerando o hidróxido férrico e a liberação de  $H^+$ . Já a Equação 4 apresenta a liberação do  $Fe^{2+}$  e produção de ácido pela oxidação da pirita. Em alguns momentos, o  $Fe^{3+}$  pode não realizar a sua função na formação do hidróxido de ferro (III) e reage na oxidação da pirita, a partir disso as equações 2 e 4 se torna um ciclo. A oxidação do  $Fe^{2+}$  ao  $Fe^{3+}$  é um processo demorado que, no entanto, pode ser acelerado pela ação bacteriana, sendo *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Bacillus ferrooxidans* as principais bactérias responsáveis pelo processo (TONG et al., 2020).

### 3.2 Impactos ambientais da DAM nos ecossistemas

A drenagem ácida de mina, quando não tratada, causa poluição rapidamente dos sistemas de rios, solos e águas subterrâneas, levando a perdas de funções ecossistêmicas. Além disso, muitos poluentes encontrados na DAM têm efeitos negativos diretos e deletérios na saúde humana (TABELIN et al., 2020). Os efeitos relatados da DAM incluem mobilização de metais pesados e diminuição do pH em corpos d'água e águas subterrâneas. Como consequência, há um potencial risco na degradação da água potável e entrada de metais pesados na cadeia alimentar pela absorção por plantas e animais (ACHARYA; KHAREL, 2020).

Dentre todos os poluentes do curso d'água, a DAM pode ser considerada um dos mais graves devido à sua toxicidade, extensão no ambiente e dificuldade de solução. Os rios e aquíferos que recebem esse efluente sem tratamento são afetados pela alta acidez, alto teor de sulfato e metais em seus sedimentos e na água (PAT-ESPADAS et al., 2018). De acordo com relatórios ecotoxicológicos e epidemiológicos, os constituintes incorporados na DAM podem apresentar várias condições carcinogênicas, mutagênicas e teratogênicas aos organismos vivos em exposição (NGUEGANG et al., 2021).

A água afetada pela drenagem ácida de mina não é adequada para o abastecimento doméstico ou industrial, ou em caso de uso exige um maior custo de tratamento (SEGREDO, 2014). Além disso, a forte acidez da drenagem ácida da mina acelera a corrosão e danos de dutos, trilhos de aço, bombas e outros equipamentos (TONG et al., 2020).

O contato da DAM no solo ocasiona a quebra da sua estrutura, expondo a possibilidade de erosão, e inibe o crescimento das culturas. Em casos graves, leva à morte de grandes áreas de lavouras (TONG et al., 2020). Isso ocorre porque a maioria dos metais são inibidores do crescimento das plantas, exercendo vários efeitos adversos levando a respostas fitotóxicas e

diminuindo o rendimento e a qualidade das culturas agrícolas (PAT-ESPADAS et al., 2018). Além dos impactos causados pela DAM, acidentes graves, em grande parte pelo rompimento de um dique de retenção de efluentes, podem ocasionar uma grande poluição. Por exemplo, em 1998, ocorreu rompimento de uma barragem na Andaluzia, localizada na Espanha, que resultou na contaminação do rio Guadiamar (DARAZ et al., 2023).

### 3.3 Sistemas de tratamento da drenagem ácida de mina

Dentre os sistemas de tratamento da DAM, têm-se duas classificações, sendo tratamento ativo e tratamento passivo: o primeiro requer energia e insumos químicos frequentes, e o segundo tratamento é realizado por meio de processos químicos, físicos e biológicos de ocorrência natural (NGUEGANG et al., 2021).

### 3.4 Sistema de tratamento ativo da drenagem ácida de mina

O tratamento ativo refere-se à adição de produtos químicos alcalinos, como  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NH}_3$ , ao efluente de mineração (ACHARYA; KHAREL, 2020). Como resultado tem o aumento do pH água residual, e a reação dos íons metálicos com hidróxido, formando uma precipitação de hidróxido insolúvel (TONG et al., 2020). Na Tabela 1, estão listados alguns produtos químicos utilizados no tratamento ativo juntamente com suas vantagens e desvantagens.

**Tabela 1** – Produtos químicos utilizados no tratamento da drenagem ácida de mina, seguidos pelas vantagens e desvantagens de cada reagente.

Produtos químicos	Vantagens	Desvantagens
<b>Calcário</b> ( $\text{CaCO}_3$ )	Produto mais acessível financeiramente, mão de obra barato, estável e seguro; Facilmente disponível e armazenado; Manipulação de lodo com facilidade moderada.	Baixa solubilidade; Dureza de efluentes devido ao Ca.
<b>Óxido de cálcio</b> ( $\text{CaO}$ )	Produto mais acessível financeiramente; Aplicável para fluxos baixos com alta acidez.	O precipitado causa entupimento; Gera calor durante a hidratação; Problemas de saúde humana (por exemplo, queimaduras nos olhos).

<b>Soda Cáustica (NaOH)</b>	Alta solubilidade e dispersão; Aplicável a fluxos baixos com alta acidez.	Relativamente caro; Gera lodo de hidróxido férico. Difícil de manusear em clima frio devido ao congelamento; Corrosivo.
<b>Carbonato de sódio (NaCO<sub>3</sub>)</b>	Aplicável para fluxos baixos com baixa acidez; Fáceis de manusear.	Custo mais alto; Lodo instável.
<b>Amônia (NH<sub>3</sub>)</b>	Custo mais baixo e estável; Aplicável para pequenos fluxos; Pode remover manganês.	Problemas de saúde humana (por exemplo, queimaduras nos olhos); Necessita de manuseio e monitoramento adequados.

**Fonte:** Adaptado de Acharya; Kharel, (2020).

No entanto, o tratamento ativo acaba não sendo rentável, por requerer manutenção constante, pessoal qualificado e a produção de um volume considerável de lodo, o que, por sua vez, leva a um novo problema ambiental a ser resolvido devido à poluição secundária do lodo altamente mineralizado (NGUEGANG et al., 2021). Outra limitação de se utilizar apenas a neutralização para o tratamento da DAM é sua incapacidade de gerar efluentes com concentrações de metais em acordo com as legislações vigentes de proteção ambiental.

### 3.5 Sistemas de tratamento passivo da drenagem ácida de mina

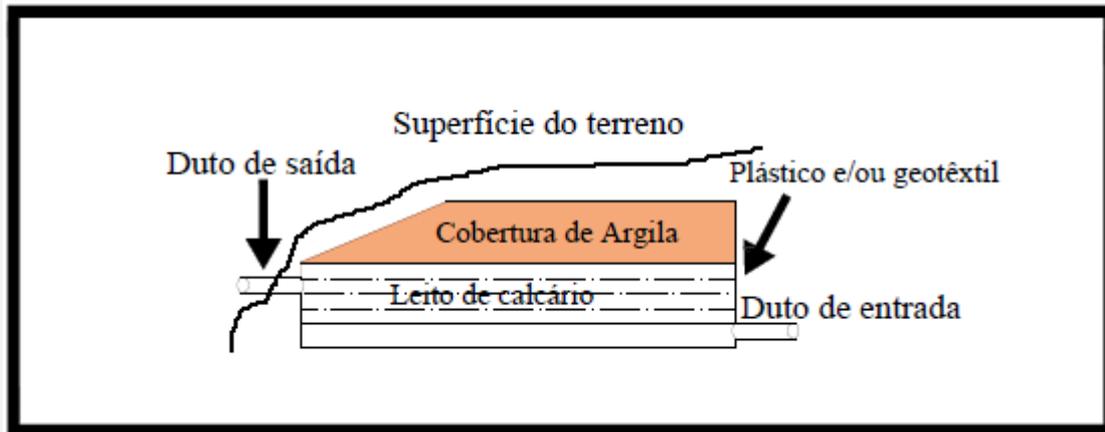
Já os sistemas de tratamento passivo da DAM ocorrem por meio de processos naturais, a partir de mecanismos biológicos, físicos, geoquímicos e gravitacionais (NGUEGANG et al., 2021). Dentre os vários tipos de operações unitárias para o tratamento da drenagem ácida de mina, os mais eficazes são o dreno de calcário anóxico, canal aberto com calcário, *wetlands* superficiais e os subsuperficiais (WATZLAF et al., 2004; KHAN, 2019).

#### 3.5.1 Dreno anóxico de calcário para o tratamento da DAM

O dreno anóxico de calcário (DAC) consiste em uma vala preenchida com materiais de calcários. A DAM flui no interior da valeta, fazendo com que o calcário se dissolva, gerando alcalinidade e aumentando o pH da água (GÓMEZ, 2014). Os sistemas são tampados com argila ou com solo compactado para evitar a entrada de O<sub>2</sub> e a saída do CO<sub>2</sub>. O efluente da DAM, em condições de baixo oxigênio e alto gás carbônico, dissolve o calcário, aumentando o pH e

adicionando alcalinidade por bicarbonato (SKOUSEN et al., 2016). Após percurso no sistema, a água é destinada para tanques de decantação, visando o ajuste do pH e a precipitação dos metais antes de ser descarregada nos corpos d'água (ZIPPER; SKOUSEN, 2014). Na Figura 1, está representado o esquema do sistema de dreno de calcário anóxico.

**Figura 1** – Esquema do sistema de dreno anóxico de calcário (DAC) utilizado no tratamento da drenagem ácida de mina.



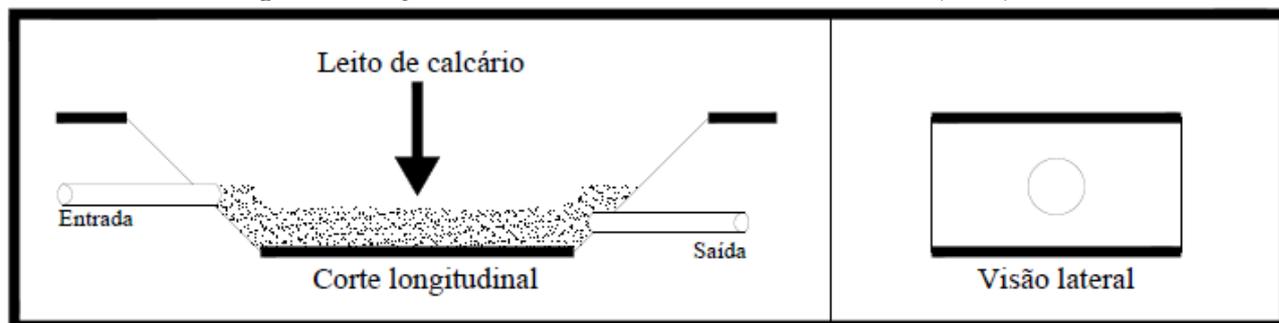
**Fonte:** Autor, (2022).

Concentrações significativas de  $O_2$ ,  $Al^{+3}$  ou  $Fe^{+3}$  na água farão com que o sistema fique obstruído, devido à precipitação dos metais. Para maximizar a probabilidade de que o dreno de calcário anóxico não se obstrua, as concentrações de  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$  e  $O_2$  dissolvidos no afluente da DAM devem estar abaixo de 1 mg / L (ZIPPER; SKOUSEN, 2014). A formação de precipitado de hidróxido de ferro afeta negativamente a eficácia do sistema e o custo-benefício (DARAZ et al., 2023).

### 3.5.2 Canal de calcário aberto para o tratamento da DAM

O canal de calcário aberto (CCA) é um sistema semelhante ao DAC, diferenciando em que no CCA o sistema é exposto ao ar livre. Esses sistemas são empregados os DAM deve ser transportado a alguma distância antes ou durante ao tratamento (ZIPPER; SKOUSEN, 2014). Na Figura 2 está representado o esquema desse sistema.

**Figura 2** - Esquema do sistema de canal de calcário aberto (CCA).



**Fonte:** Autor, (2022).

O sistema de canais de calcário aberto depende de vários fatores para o bom funcionamento, por exemplo, pH, velocidade e inclinação. A inclinação precisa ser maior de 20% e que a velocidade de fluxo mantenha os hidróxidos metálicos em suspensão, impedindo a sua precipitação e o encapsulamento do calcário e provocando uma menor eficiência no tratamento. (SKOUSEN; SEXSTONE; ZIEMKIEWICZ, 2000; DARAZ et al., 2023).

### 3.5.3 *Wetlands* Construídos para o tratamento DAM

*Wetland* Construído (WC) é uma opção de tratamento de efluentes, projetado para tratamento de diversos contaminantes em diferentes condições climáticas e com um longo tempo de vida útil. O WC é uma simulação de áreas úmidas naturais, sendo configuradas para reproduzirem processos biogeoquímicos, geoquímicos e processos físicos das áreas naturais e construídos para maximizar a eficiência hidráulica e atender às metas específicas de tratamento (INAP, 2021).

O WC é um ecossistema que usa a interação de substrato, microrganismo e planta para remover metais pesados em águas residuais. Os mecanismos de remoção incluem precipitação física, precipitação química, filtração, adsorção, ação microbiana e absorção pela planta (TONG et al., 2020). Segundo a literatura, o sistema de *wetlands* construídos é referenciado com diversas nomenclaturas. Entre elas estão: áreas alagadas, alagados construídos ou artificiais, várzeas artificiais, áreas inundadas, leito de raízes, zona de raízes, zonas úmidas, filtros plantados, tanques de macrófitas, filtros plantados com macrófitas, alagados naturais, terras úmidas construídas, leitões cultivados, entre outros (POÇAS, 2015).

Em função de sua configuração, os *wetlands* construídos são considerados filtros biológicos plantados, que ainda possuem microrganismos capazes de promover reações de depuração do efluente. Os microrganismos, com sua diversidade genética e adaptabilidade

funcional, são capazes de degradar substâncias diversas presentes na água e remover metais (POÇAS, 2015).

As macrófitas no sistema são importantes no transporte de oxigênio para o meio pelas suas raízes, promovendo a oxidação e a atividade microbiana facultativa. Elas auxiliam na dispersão na água pelo sistema, aumentando o tempo de detenção e contribuindo para remoção dos metais em fase sólida por meio de filtração e sedimentação. Além disso, a fitorremediação é um mecanismo para remoção de contaminantes em *wetlands* (INAP, 2021).

Os *wetlands* construídos possuem uma boa eficiência no tratamento de diversos efluentes, como o esgoto doméstico (em nível primário, secundário ou terciário); efluentes industriais, água da chuva e tratamento de chorume (DOTRO et al., 2017; SCHARF et al., 2006). Esses sistemas não são uma nova tecnologia, mas são, atualmente, a tecnologia passiva de tratamento da drenagem ácida de mina mais amplamente utilizada (PAT-ESPADAS et al., 2018).

Diante disso, a ampla utilização dessa tecnologia no tratamento de diversos efluentes, a necessidade no tratamento do efluente de mineração e a busca por oferecer a destinação adequada de resíduos de processos produtivo consolida a importância desse trabalho, com a possibilidade de uso de outros materiais para preenchimento do sistema *wetland* e, conseqüentemente, diminuindo a destinação de resíduos para o aterro.

### 3.5.3.1 Classificação dos Wetlands Construídos

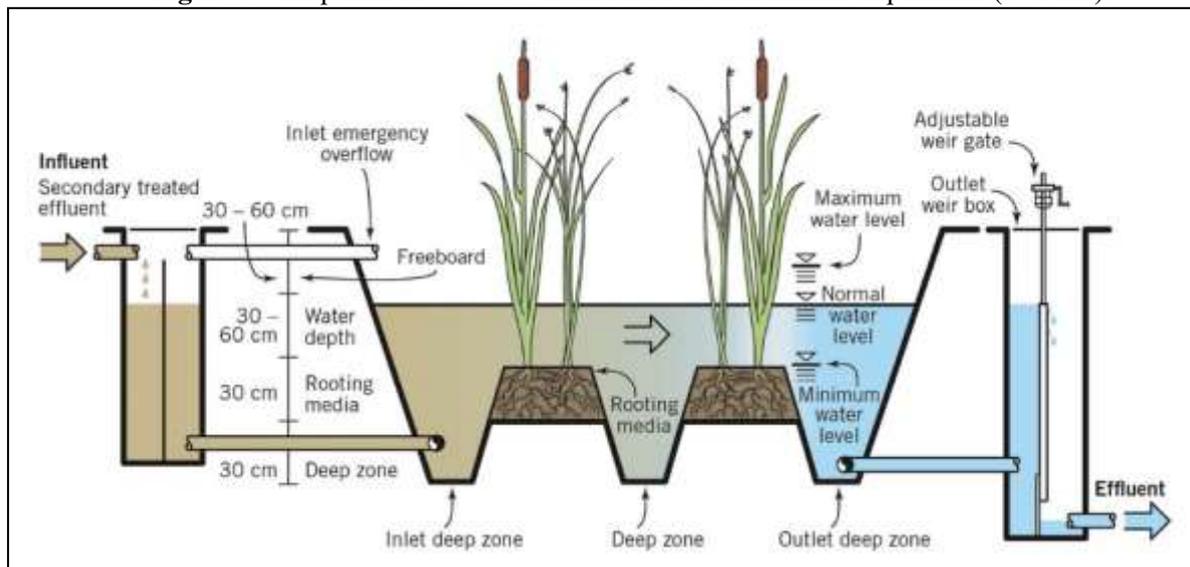
Os WC são classificados de acordo com o seu fluxo interno de água, podendo ser de escoamento superficial (WC-ES) e escoamento subsuperficial (WC-ESS), sendo a subsuperficial dividido segundo a direção do escoamento, podendo ser horizontal ou vertical (DOTRO et al., 2017).

Na utilização dos *wetlands* no tratamento da drenagem ácida de mina os WC-ES geralmente são projetados para precipitar metais a partir do ferro (SKOUSEN et al., 2016). Já os WC-ESS são divididas em fluxo horizontal e vertical, a partir do fluxo de água, e para o tratamento da DAM são preenchidos por uma camada de substrato de carbono sobre um leito de calcário (PAT-ESPADAS et al., 2018). Vários processos são aprimorados no WC-ESS em comparação ao WC-ES, como a formação e precipitação de sulfetos metálicos, geração de alcalinidade por microrganismos redutores de sulfato e formação de alcalinidade de carbonato devido à dissolução do calcário em condições anóxicas (SKOUSEN et al., 2016).

### 3.5.3.2 Wetlands construídos de escoamento superficial para o tratamento da DAM

Os *wetlands* construídos de escoamento superficial (WC-ES) são caracterizados por possuírem a lâmina de água acima da superfície do solo e as macrófitas aquáticas se apresentam, enraizadas ou não, na camada de sedimento na base da coluna de água, como apresentado na Figura 3 (PIO; ANTONY; SANTANA; 2013). Os *wetlands* superficiais foram uma das primeiras opções de leitos cultivados de tratamento a serem implementados, pois o seu processo de tratamento é semelhante a um pântano natural mais do que qualquer outro tipo de WC (DOTRO et al., 2017).

**Figura 3** - Esquema do *Wetland* Construído de escoamento superficial (WC-ES).



Fonte: DOTRO et al. (2017).

A vegetação composta nos WC-ES pode ser emergente, submersa ou flutuante. O nível da água é mantido acima da matriz de enraizamento do solo, areia ou cascalho para apoiar o crescimento das plantas de áreas úmidas, que podem sobreviver às condições contínuas de inundação. Nesse sistema, o fluxo interno de direção do efluente é horizontal (DOTRO et al., 2017).

Os *wetlands* aeróbios são o sistema de tratamento passivo de maior simplicidade em relação ao monitoramento, mas são limitados pela característica do efluente. Estes são usados para tratar águas moderadamente ácidas ou alcalinas, contendo elevadas concentrações de ferro (ZIPPER; SKOUSEN, 2014). A principal reação que ocorre nesse sistema é a oxidação do ferro ferroso e hidrólise do ferro férrico produzido (JOHNSON; HALLBERG, 2005; SKOUSEN et al., 2016). Possui capacidade limitada para neutralizar a acidez da DAM, pois essa reação que

acontece no sistema ocasiona a precipitação de ferro gerando  $H^+$ , podendo ocorrer da DAM de saída do sistema ter maior pH do que o de entrada (ZIPPER; SKOUSEN, 2014).

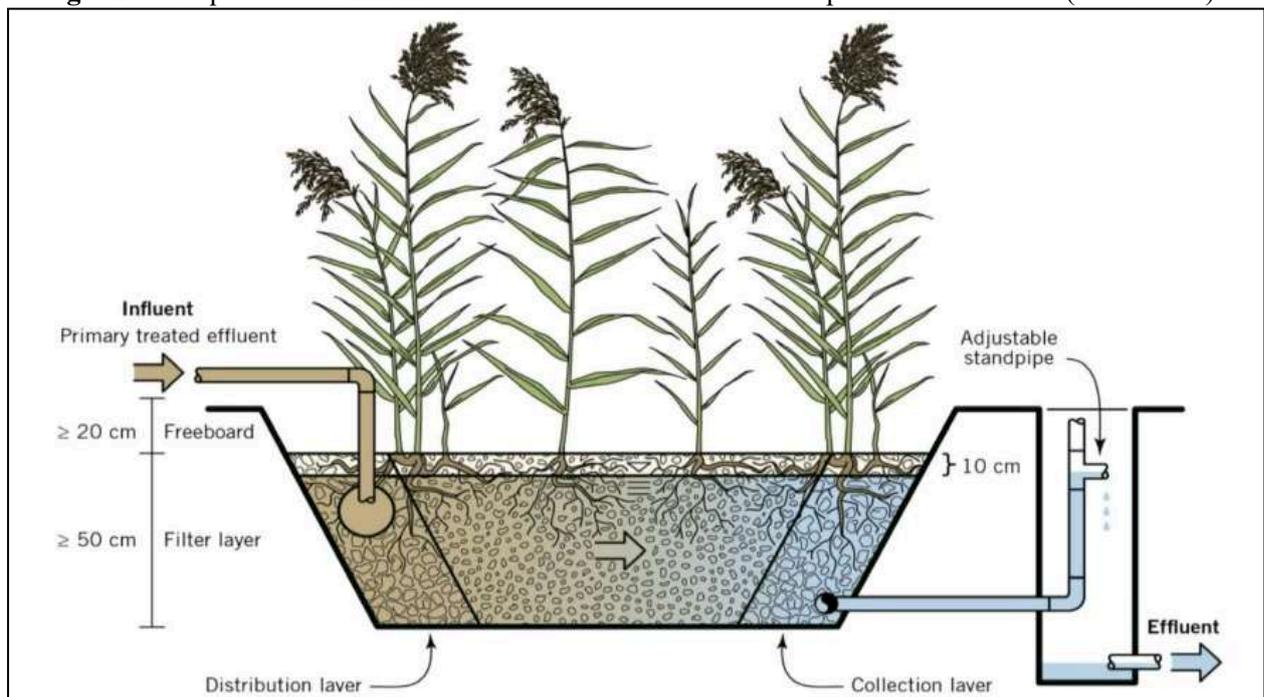
### 3.5.3.3 *Wetlands* construídos de escoamento subsuperficial para o tratamento da DAM

Os *wetlands* de escoamento subsuperficial são dimensionados para que ocorra a infiltração do efluente no material filtrante, diferentemente dos filtros de escoamento superficial, nos quais permanece uma lâmina de água na superfície (PELISSARI, 2013). Vários mecanismos de tratamento são aprimorados nos *wetlands* anaeróbios em relação aos aeróbios, incluindo a formação e precipitação de sulfetos de metal e geração de alcalinidade (DEMCHAK; MORROW; SKOUSEN, 2001; FERNANDO et al., 2018).

Na utilização do sistema *wetland* no tratamento da drenagem ácida de mina é mais usual os *wetlands* subsuperficiais, pois eles são mais eficientes nos parâmetros de controle operacional, como carga hidráulica e carga de metal aplicada (PAT-ESPADAS et al., 2018).

Nos *wetlands* construídos de escoamento subsuperficial horizontal, WC-ESSH, o efluente infiltra pelo meio suporte do sistema num sentido horizontal e se mantém abaixo da superfície, sendo coletado na outra extremidade (SEZERINO, 2006). O esquema desse sistema está descrito na Figura 4.

**Figura 4** - Esquema do *Wetland* Construído de Escoamento Subsuperficial Horizontal (WCE-SSH).

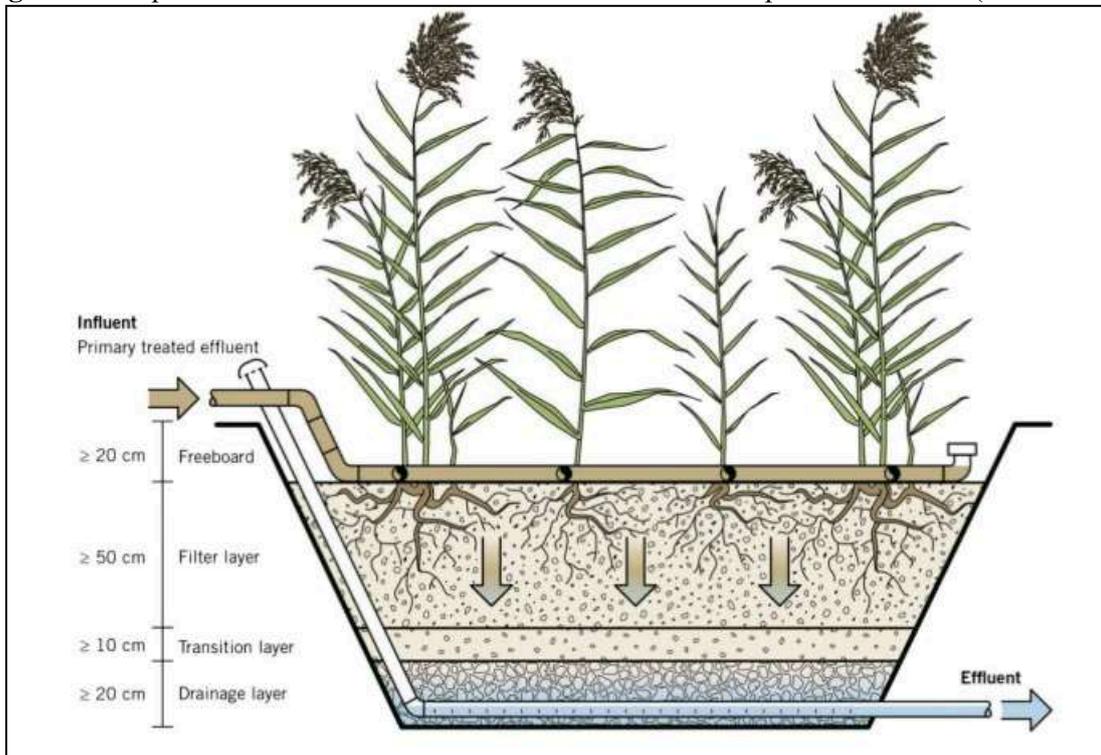


Fonte: DOTRO et al. (2017).

De uma forma geral, nos WC-ESSH o efluente é aplicado e penetra no sistema durante o processo de infiltração, este entra em contato com áreas aeróbias e anaeróbias. Ao redor das raízes das macrófitas aquáticas, as camadas aeróbias são mais evidentes porque tendem a transportar oxigênio da parte acima do solo para as raízes. Nesta parte do sistema, há significativa convecção e difusão de oxigênio atmosférico (SEZERINO, 2006; *apud* COOPER et al., 1996; BRIX, 1997).

Já nos *wetlands* construídos de escoamento subsuperficial vertical (WC-ESSV), o efluente é distribuído de maneira intermitente e uniforme em toda a superfície do módulo de tratamento e percola pelas raízes das macrófitas e pelos poros do material filtrante (Figura 5). Os *wetlands* de fluxo vertical também são mencionados na literatura como sistemas sucessivos de produção de alcalinidade (WATZLAF et al., 2004).

**Figura 5** - Esquema da *Wetland* Construída de Escoamento Subsuperficial Vertical (WCE-SSV).



Fonte: DOTRO et al. (2017).

Os sistemas de fluxo vertical são mais comuns no tratamento da DAM, embora os de fluxo horizontal sejam predominantes no uso geral e, portanto, tenham uma base de conhecimento consideravelmente maior (ITRC, 2003). No entanto, WC-ESSV possui maior interação do efluente com o substrato orgânico e material calcário pela forma de disposição no sistema (DEMCHAK; MORROW; SKOUSEN, 2001). Em vista disso, e por ser um sistema com

dimensões menores, em relação aos horizontais, escolheu-se o *wetland* vertical para o presente estudo.

Os *wetlands* anaeróbios de fluxo vertical para tratamento da DAM, na maioria das vezes, são constituídos por duas camadas de meio suporte. A primeira é composta por material orgânico, na qual a drenagem ácida de mina flui através do meio, sendo removido o oxigênio dissolvido e ocasionando a redução de ferro e sulfato. Na segunda camada, possui um leito com característica calcária para promover o aumento do pH da DAM (JOHNSON; HALLBERG, 2005).

Quando a DAM flui por um ambiente anaeróbio contendo matéria orgânica, a redução do sulfato bacteriano provocará reações no meio. Nesse processo, as bactérias usam o sulfato como um acceptor de elétrons terminais para oxidar compostos orgânicos e liberar sulfeto de hidrogênio e bicarbonato. Esse processo está representado na Equação 5, em que a matéria orgânica está caracterizada pelo CH<sub>2</sub>O (WATZLAF et al., 2004).



A Equação 6 também é resultado da produção de alcalinidade que ocorre nesses sistemas. Podendo também acontecer à medida que o calcário reage com a acidez no meio alagado (SKOUSEN et al., 2016).



Portanto, a redução de sulfato é um processo microbiano que ocorre em condições anóxicas, ou de baixo O<sub>2</sub>, quando sulfatos e orgânicos biodegradáveis estão presentes (ZIPPER; SKOUSEN, 2014), gerando íons sulfetos e bicarbonatos que possibilitam a remoção de metais pela precipitação como sulfetos e aumento do pH do efluente (INAP, 2021).

O WC-ESSV é frequentemente construído de uma mistura de materiais orgânicos e não orgânicos, e pode incluir resíduos lenhosos, composto, esterco, feno, calcário, entre outros (ITRC, 2003). Possui a capacidade de produção de alcalinidade, podendo receber um efluente com característica de baixo pH, alto teor de ferro e OD, com concentração maior que 2 mg.L<sup>-1</sup> (INAP, 2021).

Em um estudo utilizando dois *wetlands* de fluxo vertical preenchidos com carvão coque e cascalho como material suporte, foi observado eficiência de remoção de 95% a 99% para o metal chumbo, entre 54% e 91% para o zinco e 69% e 99% para o cobre (CHEN et al., 2009). Já outro

estudo, em escala real, operando dois *wetlands* de fluxo vertical paralelos preenchidos com rocha calcária e uma mistura de dois substratos orgânico, sendo resíduo de madeira e lodo de esgoto seco, obteve uma remoção de Zinco de 97,8% na unidade *wetlands* 1 e 94,1% na unidade *wetlands* 2 (JARVIS et al., 2015).

Dois *wetlands* de fluxo vertical paralelo, preenchidos por agregado de calcário e uma mistura de meio orgânico (45% composto de cogumelo, 45% lascas de madeira e 10% areia) foi analisado os vestígios de remoção de Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn durante o período de 5,5 anos de operação. As análises mostraram que a grande maioria dos metais ficou retida no sistema, apenas o manganês que apresentou muitas variações na concentração do efluente (LABAR e NAIRN, 2018).

A contribuição da remoção de metais pela presença de macrófitas foi verificada em um estudo que analisou o desempenho de oito *wetlands* de fluxo vertical em escala piloto: seis plantados com três diferentes macrófitas (*Typha latifolia*, *Cyperus alternifolius* e *Cynodon dactylon*), em duplicata e dois *wetlands* testemunhas não plantados. Os sistemas foram preenchidos no fundo com cascalho, no meio com areia grossa e, na parte superior, com areia fina. O efluente aplicado no sistema foi de uma refinaria de petróleo, com intuito de verificar a remoção de metais pesados. Os sistemas plantados com *T. latifolia* apresentaram melhor remoção dos metais pesados, seguido do WC com *C. alternifolius* e, por fim, do WC *C. dactylon*. Em relação dos sistemas plantados com os não plantados, relataram uma significativa diferença na taxa de remoção dos metais analisados, em que, nos plantados, a porcentagem de remoção variou de 61 a 96%, enquanto os não plantados foram de 22 a 42% (MUSTAPHA, VAN BRUGGEN E LENS, 2018).

Outro estudo, cujo intuito era produzir alcalinidade para neutralizar o pH e remover ferro da DAM, avaliou a eficiência de seis sistemas de leito de fluxo vertical. Os leitos foram preenchidos na parte inferior com calcário de granulometria 10 mm a 20 mm e, na parte superior, com solo de turfa, que é um material orgânico, trabalhando com diferentes espessuras, concentração de ferro e tempo de detenção. Os resultados mostraram que todos os sistemas foram eficazes em aumentar a alcalinidade do efluente, com resultados de pH maiores que 7, e mostraram-se eficientes na remoção de ferro (RASEDI, 2019).

No Japão e em muitos outros países, a disponibilidade de área para tratamento da drenagem ácida de mina é muito limitada pelas condições geográficas. Com isso, eles ressaltam a necessidade de um sistema de tratamento com menor área e tempo de detenção hidráulica, citando o sistema de fluxo vertical por atender esses critérios (HAYASHI et al., 2020).

Na Tabela 2, é apresentado um levantamento bibliográfico de estudos recentes utilizando *wetland* no tratamento da DAM. Diante do apresentado, o sistema escolhido para o tratamento da drenagem ácida de mina nesse estudo será o sistema *wetland* subsuperficial de fluxo vertical, em vista que tem se mostrado eficiente no tratamento e por apresentar menor área útil. Ressalta-se que não foram encontrados estudos nos últimos 10 anos que avaliasse resíduos da indústria de celulose como material suporte em *wetlands* na remoção de metais pesados provenientes da DAM.

**Tabela 2** - Estudos utilizando o sistema *wetland* na remoção de metais.

Sistema de tratamento	Efluente	Meio suporte	Macrófita	Material orgânico	CSA e CMA (mg.L <sup>-1</sup> )	Eficiência média de remoção (%)	Referência	
WCE-SSV em triplicata composto por uma série de 4 células em paralelo	DAM sintética	-	<i>Typha latifolia</i> <i>Phragmites australis</i> <i>Iris pseudacorus</i>	Substrato de cogumelo	1964,50 (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	AC (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	Jordan, Redington e Holland (2021)	
					149,16 (Al)	99 (Al)		
130 (Fe)	97 (Fe)							
110 (Mg)	110 (Mg)							
90,0 (Zn)	99 (Zn)							
6,0 (Mn)	NA (Mn)							
5,0 (Cu)	99 (Cu)							
1,5 (Pb)	97 (Pb)							
WCE-SSH	DAM sintética	Calcário Zeólita	<i>Phragmites australis</i>	-	2,063 ± 423 (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	-		Lizama-Allende et al. (2021)
					2,14 ± 0,23 (As)	96 (As)		
					56,95 ± 9,47 (Fe)	96 (Fe)		
		0,90 ± 0,08 (Pb)			94 (Pb)			
		12,26 ± 1,18 (Zn)			60 (Zn)			
					-			
	96 (As)							
	96 (Fe)							
	94 (Pb)							
	50 (Zn)							
WCE-SSH	DAM sintética	Cascalho	<i>Typha latifolia</i>	Esterco de vaca Lasca de bambu	100 (Fe)	91,6 (Fe)	Singh e Chakraborty (2020)	
					6 (Mn)	AC (Mn)		
					25 (Al)	59,7 (Al)		
					1(Co)	93,7 (Co)		
					1(Ni)	97,8 (Ni)		
					1(Cr)	99,7 (Cr)		
					900-1500 (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	44-75 (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )		
WCE-SSH	Lixiviado de aterro sintético	Tijolo triturado	<i>Typha latifolia</i> <i>Phragmites australis</i>	-	2 – 5 (Cu)	95 (Cu)	Batoool (2019)	
					100 – 500 (Zn)	91 (Zn)		
		2 – 7 (Pb)			89 (Pb)			
					97 (Cu)			
	95 (Zn)							
	91 (Pb)							
		Escória de aço						

Sistema híbrido com WCE-SSV seguido de WCE-SSH (A)	DAM sintética	Cascalho redondo	<i>Typha domingensis</i>	Grãos de concha do mar	4 (Cu) 200 (Fe) 18 (Mn)	99,8 (Cu) 99,2 (Fe) 100,00 (Mn) 100,00 (Pb) 99,0 (Zn)	Bavandpour et al. (2018)
Sistema híbrido com WCE-SSV seguido de WCE-SSH (B)				Mistura composta de plantas desfiadas e materiais de húmus	2 (Pb) 12 (Zn)	90,0 (Cu) 76,8 (Fe) 27,2 (Mn) 97,6 (Pb) 75,0 (Zn)	
WCE-SSV	Água de rio com metal	Solo Cascalho fino	<i>Iris sibirica</i>	-	Cd nas seguintes concentrações:		Ma et al. (2017)
					1	94,9	
					2	97,4	
					2	97,4	
					4	95,6	
8	96,2						
WCE-SSV	DAM sintética	Cascalho de calcário	-	Composto BSI PAS 100, resto de madeira e lodo da estação de tratamento de águas residuais	2,32 (Zn) 134 (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	67,5 (Zn) 87,01 (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	Gandy et al. (2016)
WCE-SSV	Efluente da indústria de celulose	Argila Solo vermelha Areia Cascalho	<i>Phragmites australis</i> <i>Typha angustifolia</i> <i>Erianthus arundinaceus</i>	-	1,56 ± 0,091 (Fe) 0,246 ± 0,022 (Cu) 0,21 ± 0,027 (Mn) 0,39 ± 0,03 (Zn) 0,06 ± 0,007 (Ni) 0.0128±0.001 (Cd)	77 a 84 (Fe) 87 (Cu) 64,5 a 74 (Zn) 62 a 77 (Ni) 53 a 57 (Mn) 64 a 78 (Cd)	Arivoli, Mohanraj e Seenivasan (2015)
WCE-SSV	Água residuais com metal	Cascalho Ceramsita redonda Escória granulada de alto-forno Solo	<i>Iris sibirica</i>	Serragem	Cd nas seguintes concentrações:		Gao et al. (2015)
1	92,3						
3	89,5						
3	88,4						
6	93,8						

NA: não alterado; AC: aumento da concentração.

Fonte: Autor, (2021).

### 3.6 Macrófitas aquáticas utilizadas no sistema *wetland*

Macrófita aquática é a denominação genérica dada a um conjunto de plantas que crescem no meio aquático, em solos saturados ou alagados (ESTEVEES, 1988; *apud* BRASIL, MATOS, SOARES, 2007). Elas proporcionam ao ambiente grande quantidade de matéria orgânica e detritos, além de construir um ambiente importante para o desenvolvimento da comunidade microbiana (TUNDISI e TUNDISI, 2008).

Na função das plantas aquáticas, inclui-se a extração dos nutrientes contidos nas águas residuais; absorção de metais; transferência de oxigênio para o substrato; servir de suporte (rizomas e raízes) para o crescimento de biofilme de bactérias, além de melhoria na permeabilidade do substrato e na estética do ambiente (MATOS; FREITAS; MONACO, 2009).

Segundo BÔAS, (2013), as macrófitas mais empregadas para tratamento dos efluentes podem ser classificadas em:

- a) **Macrófitas flutuantes:** que flutuam livremente sobre ou abaixo da superfície da água. Ex. *Lemna* spp.; *Salvinia*.; *Eichhornia crassipes* (aguapé);
- b) **Macrófitas emergentes:** que ficam enraizadas em solos periodicamente inundados ou submersos, com a parte superior da planta exposta. Ex: *Phragmites* spp (caniço), *Scirpus* spp. (junco), *Typha* spp. (taboa);
- c) **Macrófitas emergentes com folhas flutuantes:** que ficam enraizadas no leito e apresentam folhas flutuantes na superfície da água. Ex: *Nymphaea* spp (lírio d'água), *Nuphar* spp;
- d) **Macrófitas submersas:** que crescem completamente submersas a água. Ex: *Elodea* spp.; *Potamogeton* spp.; *Hydrilla* spp.; *Egeria* spp.

Em se tratando do sistema *wetland*, as macrófitas emergentes são as mais adequadas, visto que a lâmina de água, neste sistema, deve permanecer sempre abaixo da superfície do meio suporte (BRASIL; MATOS; SOARES, 2007). Em algumas pesquisas no Brasil, foram empregadas as seguintes macrófitas emergentes: *Typha* spp. (SEZERINO, 2006; PELISSARI, 2013; ROUSSO, 2017) e *Cynodon* spp. (MATOS et al., 2010).

Os principais mecanismos das plantas na remoção de metais pesados são: pela precipitação química e sorção em sedimentos auxiliada por macrófitas; a retenção de metal sobre os tecidos da planta via filtração, adsorção, troca de cátions e mudanças induzidas na rizosfera; a retenção e precipitação por processos simbióticos com bactérias radiculares e absorção direta de metais pelas raízes das plantas, sendo esse último relatado em menos 2% dos metais (PAT-

ESPADAS et al., 2018). Além da redução dissimilatória de sulfato por bactérias redutoras de sulfato, a assimilação biológica de enxofre nas plantas também é conhecida por contribuir para a eficiência geral de remoção de sulfato em WCs (SINGH; CHAKRABORTY, 2021).

Neste estudo, a macrófita utilizada será a *Thypha angustifolia*, pertencente à Família Typhaceae e conhecida popularmente como Taboa. A taxa de remoção de metal pelas plantas varia amplamente, dependendo taxa de crescimento da planta e concentração dos metais pesados no tecido vegetal, o uso de macrófitas como a taboa no sistema *wetland* costuma possuir uma alta taxa de remoção (SHEORAN e SHEORAN 2006).

### 3.7 Vias de remoção no sistema *wetland*

Como dito anteriormente, o efluente a ser tratado em *wetlands* construídos será distribuído de maneira intermitente e uniforme em toda a superfície do módulo de tratamento percolando pelas raízes das macrófitas e pelos poros do substrato e do material filtrante (ver Figura 5).

O material orgânico será fonte de carbono e energia para o crescimento das bactérias redutoras de sulfato, que desempenham um papel essencial na redução de sulfato a sulfeto, onde o sulfeto posteriormente reage com elementos metálicos para formar sulfetos metálicos e ocorre a precipitação (SEKARJANNAH; MANSUR; ABIDIN, 2021). A maioria dos estudos de *wetlands* construídos indica que os microrganismos são os principais componentes desses sistemas de tratamento, porque eles interagem mais com efluente, meio suporte e vegetação para a remoção dos contaminantes (PAT-ESPADAS et al., 2018).

O meio suporte, ou material filtrante, é o elemento de sustentação das macrófitas, aderência do biofilme e o agente responsável pela filtragem do efluente nos *wetlands* construídos. No entanto, além de sua ação física através do processo de filtração, também participa da maioria das reações químicas que ocorrem no interior do WC (ROUSSO, 2017).

O uso de meio suporte portadores de alcalinidade são importantes fontes para a neutralização do pH, pois compostos com carbonato e hidróxidos reagem com o íon hidrogênio, neutralizando ou aumentando o pH da solução e removendo metais por mecanismo de precipitação (FARAGE, 2018).

A partir da escolha do meio suporte, é fundamental conhecer suas características, sendo essencial que esse material possua uma boa condutividade hidráulica e que promova a adsorção. O uso de um material com baixa condutividade hidráulica ocasiona no sistema o processo de colmatação, ou seja, reduz a infiltração do efluente nos *wetlands* (PELISSARI, 2013).

Porém, boa condutividade hidráulica e capacidade de adsorção não são uma combinação fácil de se encontrar em materiais. Por exemplo, materiais filtrantes como a areia apresentam excelente potencial de fluxo, porém, a capacidade de adsorção é muito pequena. Por outro lado, a argila possui alto potencial de adsorção, mas é praticamente impermeável. Portanto, a escolha do meio suporte para preenchimento do sistema depende da finalidade do tratamento (SEZERINO, 2006).

Para o tratamento da drenagem ácida de mina, o uso do calcário é altamente recomendado para ser usado como meio suporte, pois possui alta capacidade na adsorção e é mais eficaz para aumentar a alcalinidade do que outro agente de alcalinidade, como dolomita e calcita (RASEDI, 2019). Na Equação 7, é apresentada a formação de alcalinidade gerada pelo íon carbonato em contato com água, produzindo bicarbonato e o ânion OH<sup>-</sup>.



### 3.6.1. Resíduos de construção civil (RCC)

De acordo com a Resolução CONAMA nº 307 de 2002, Art. 2º, os resíduos da construção civil são definidos como:

Resíduos da construção civil: são os provenientes de construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, e os resultantes da preparação e da escavação de terrenos, tais como: tijolos, blocos cerâmicos, concreto em geral, solos, rochas, metais, resinas, colas, tintas, madeiras e compensados, forros, argamassa, gesso, telhas, pavimento asfáltico, vidros, plásticos, tubulações, fiação elétrica etc., comumente chamados de entulhos de obras, caliça ou metralha;

Os RCC são divididos em quatro classes, segundo as Resoluções CONAMA nº 307 de 2002; nº 348 de 2004; nº 431 de 2011 e nº 469 de 2015, conforme apresentado abaixo.

**Classe A** - são os resíduos reutilizáveis ou recicláveis como agregados, tais como:

a) de construção, demolição, reformas e reparos de pavimentação e de outras obras de infraestrutura, inclusive solos provenientes de terraplanagem;

b) de construção, demolição, reformas e reparos de edificações: componentes cerâmicos (tijolos, blocos, telhas, placas de revestimento etc.), argamassa e concreto;

c) de processo de fabricação e/ou demolição de peças pré-moldadas em concreto (blocos, tubos, meios-fios etc.) produzidas nos canteiros de obras;

**Classe B** - são os resíduos recicláveis para outras destinações, tais como plásticos, papel, papelão, metais, vidros, madeiras, embalagens vazias de tintas imobiliárias e gesso;

**Classe C** - são os resíduos para os quais não foram desenvolvidas tecnologias ou aplicações economicamente viáveis que permitam a sua reciclagem ou recuperação;

**Classe D** - são resíduos perigosos oriundos do processo de construção, tais como tintas, solventes, óleos e outros ou aqueles contaminados ou prejudiciais à saúde oriundos de demolições, reformas e reparos de clínicas radiológicas, instalações industriais e outros, bem como telhas e demais objetos e materiais que contenham amianto ou outros produtos nocivos à saúde.

Dos resíduos gerados nas cidades dos países desenvolvidos, os RCC representam aproximadamente de 20 a 30%, podendo alcançar índices maiores (COSTA et al., 2007; MARCHI, 2011). Nas cidades brasileiras, o RCC representa de 41 a 70% da massa total de resíduos sólidos urbanos (IPEA, 2012).

De um modo geral, o RCC é considerado um resíduo de baixo risco, e seu principal impacto é a grande quantidade de resíduo gerado. No entanto, esses resíduos também contêm materiais orgânicos, produtos perigosos e embalagens diversas que podem acumular água e beneficiar a propagação de insetos e outros vetores de doenças (KARPINSKI et al., 2009).

O uso de resíduos da construção civil no tratamento da drenagem ácida de mina não é comum na literatura, embora estes resíduos sejam muito utilizados no tratamento de águas residuais, se mostrando eficientes. Marcelino (2019) avaliou o desempenho de três *wetlands* de fluxo vertical, preenchidos com diferentes substratos: argila expandida (WC-A), argila expandida e porcelanato (WC-AP) e tijolo (WC-T) no tratamento de efluente sintético, simulando esgoto sanitário pré-tratado. De maneira geral, a unidade WC-AP apresentou menor desempenho na remoção dos parâmetros analisados em comparação aos WC-A e WC-T.

Morais (2019) estudou a influência da profundidade do meio suporte de *wetlands* verticais preenchidas com RCC. Foram utilizados três WC com diferentes profundidades (0,45 m; 0,73 e 1,60 m), para tratamento de esgoto sanitário. O WC com maior profundidade; 1,45 m; apresentou os melhores resultados no desempenho comparado ao 0,45 m e ao 0,73 m.

Em vista da necessidade de estudar técnicas para a disposição desse resíduo e o seu potencial como meio suporte no tratamento de outros efluentes, como por exemplo, a DAM, optou-se pela sua utilização do RCC como meio suporte dos *wetlands* construídas nesse estudo.

### 3.7.1 Resíduos da indústria de celulose

O processo mais utilizado para a fabricação de polpa celulósica é o *kraft*, um processo químico que utiliza NaOH e Na<sub>2</sub>S para realizar a deslignificação da celulose (RODRIGUES et al., 2016). Nesse processo são gerados três resíduos, sendo eles: *dregs*, *grits* e lama de cal. Esses resíduos possuem propriedades alcalinas e podem ser úteis para remediação de resíduos reativos de mina ou neutralização de drenagem ácida de mina (MAKITALO et al., 2014).

Farage (2018) avaliou em seu estudo o potencial de solo, lama de cal e mistura *dregs* + *grits* na retenção de metais no lixiviado gerado em um aterro sanitário experimental. Para a realização dos testes, dispuseram cada um dos materiais – solo, lama de cal ou *dregs* + *grits* – em tubos de PVC, com 20 cm de cada material adsorvente. De acordo com os resultados, a lama de cal apresentou maior capacidade de retenção e menor potencial de dessorção, em comparação com os *dregs* + *grits* e o solo. Os valores de pH dos *dregs* + *grits* e lama de cal apresentaram comportamento semelhante, aumentando de 7,7 para 10,5; já o solo manteve o pH estável.

Farage (2018) também avaliou o uso de *dregs* e *grits* em barreiras reativas permeáveis tratando um efluente da drenagem ácida de mina e verificou a remoção de metais, sulfato e aumento do pH. Nos resultados apresentados, os *dregs* e *grits* tiveram comportamento semelhante em relação à sua capacidade de neutralização de ácido. Ele utilizou diferentes razões entre o material sólido (*dregs* e *grits*) e o líquido (água deionizada); na razão de 1:100, o pH chegou a 10 e, na razão 1:1000, apresentou valores sempre acima de 7. Os *dregs* e *grits* mostraram potencial para serem usados como barreira reativa permeável para remoção de metais, o Cu foi o que apresentou maior remoção atingindo 99% na razão de 1:10. Já a remoção do sulfato foi menor que 6% em todos os materiais e razões.

Farage (2018) na caracterização química de *dregs* + *grits* e lama de cal relatou a predominância de carbonato e óxido de cálcio nos três materiais, em que a presença de carbonato em *dregs*, *grits* e lama de cal foi de 49,38%, 34,28% e 31,36%, respectivamente. Já o óxido de

cálcio apresentou 33,17% da massa do *dregs*, 53,65% do *grits* e 57,12% da lama de cal. A presença de alguns metais é comum, como Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Pb e Zn, porém esses metais normalmente possuem características insolúveis na forma que são descartados.

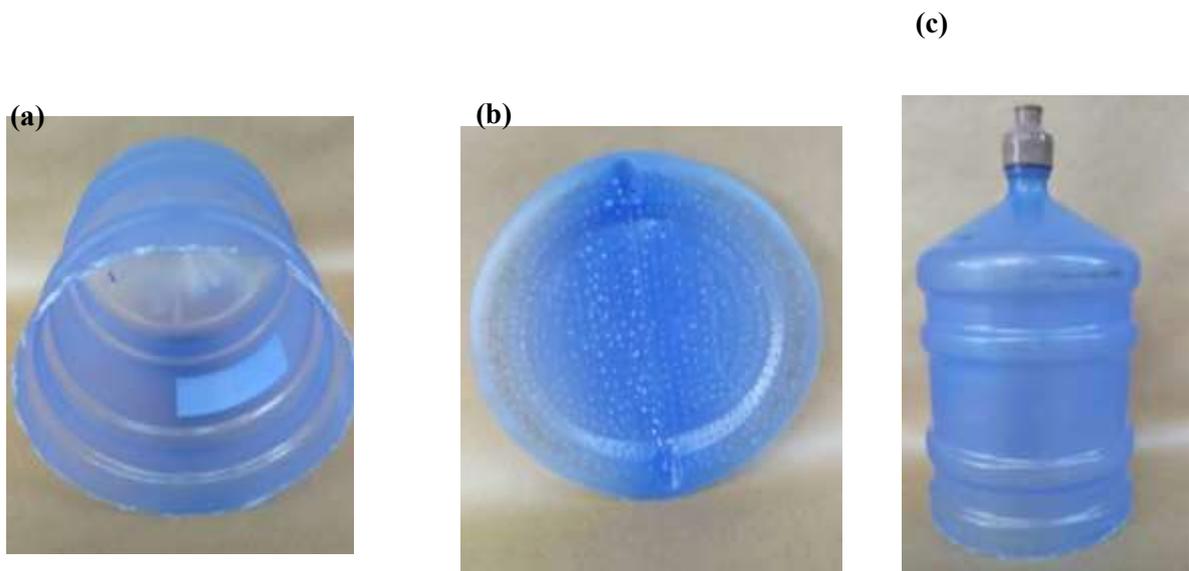
*Dregs*, *grits* e lama de cal são resíduos alcalinos gerados em grandes volumes de fábricas de celulose e têm altos custos de tratamento e disposição final (FARAGE, 2018). Conforme o exposto da capacidade de tratamento ofertada por esses resíduos e a necessidade de criar medidas para sua destinação, esse estudo utilizará os resíduos da indústria de celulose, *dregs* e *grits*, como meio suporte em *wetlands* para o tratamento de DAM.

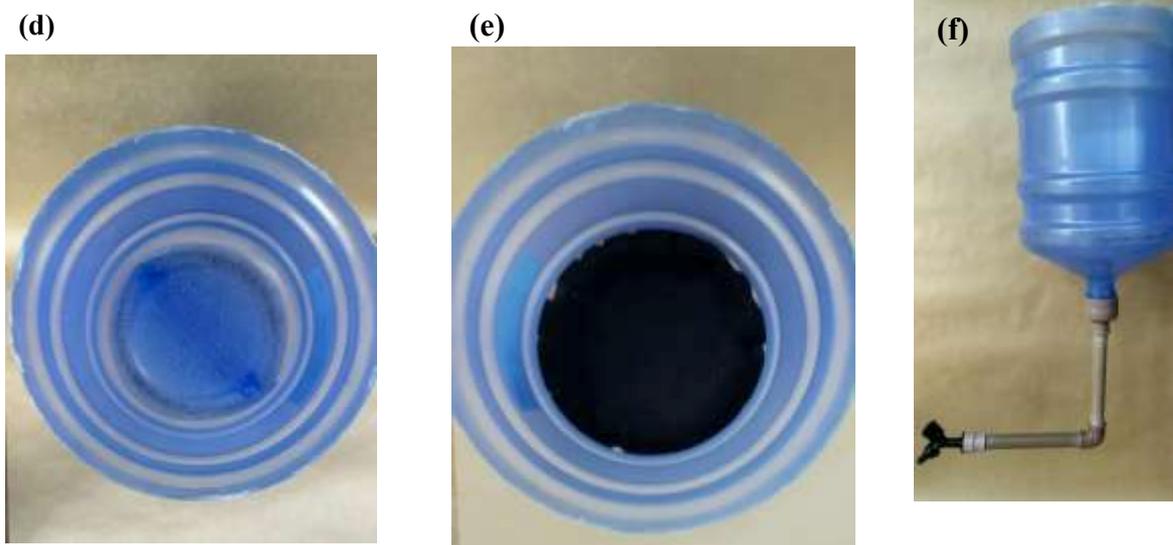
## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Descrição das unidades experimentais

Três unidades de *wetlands* construídos (WC) de escoamento subsuperficial vertical, em escala de bancada, foram confeccionadas utilizando recipientes de politereftalato de etileno (PET) ou polietileno de alta densidade (PEAD), com volume total de 20 litros. Para o dimensionamento dos leitos WC, consideraram-se os seguintes parâmetros: regime de fluxo, volume total, volume útil, carga de metal aplicada, porosidade do material filtrante, área superficial, taxa hidráulica, profundidade, vazão por tratamento, tempo de detenção hidráulico (TDH), número de pulsos, intervalo de pulsos, período de descanso do leito. Na Figura 6, está representado o recipiente utilizado e a sua preparação para construção do sistema.

**Figura 6** – Registro fotográfico das etapas da preparação do recipiente utilizado para construção do sistema em escala de bancada: (a) vista da parte interior do recipiente, (b) vista superior da placa perfurada para sustento dos meios, (c) vista lateral do recipiente virado, (d) vista superior do recipiente com visão da parte interna junto com a placa perfurada de sustento, (e) vista superior do recipiente com visão da parte interna junto com a placa perfurada de sustento e manta geotêxtil bidim e (f) vista lateral do recipiente acoplado com a tubulação de coleta do efluente.





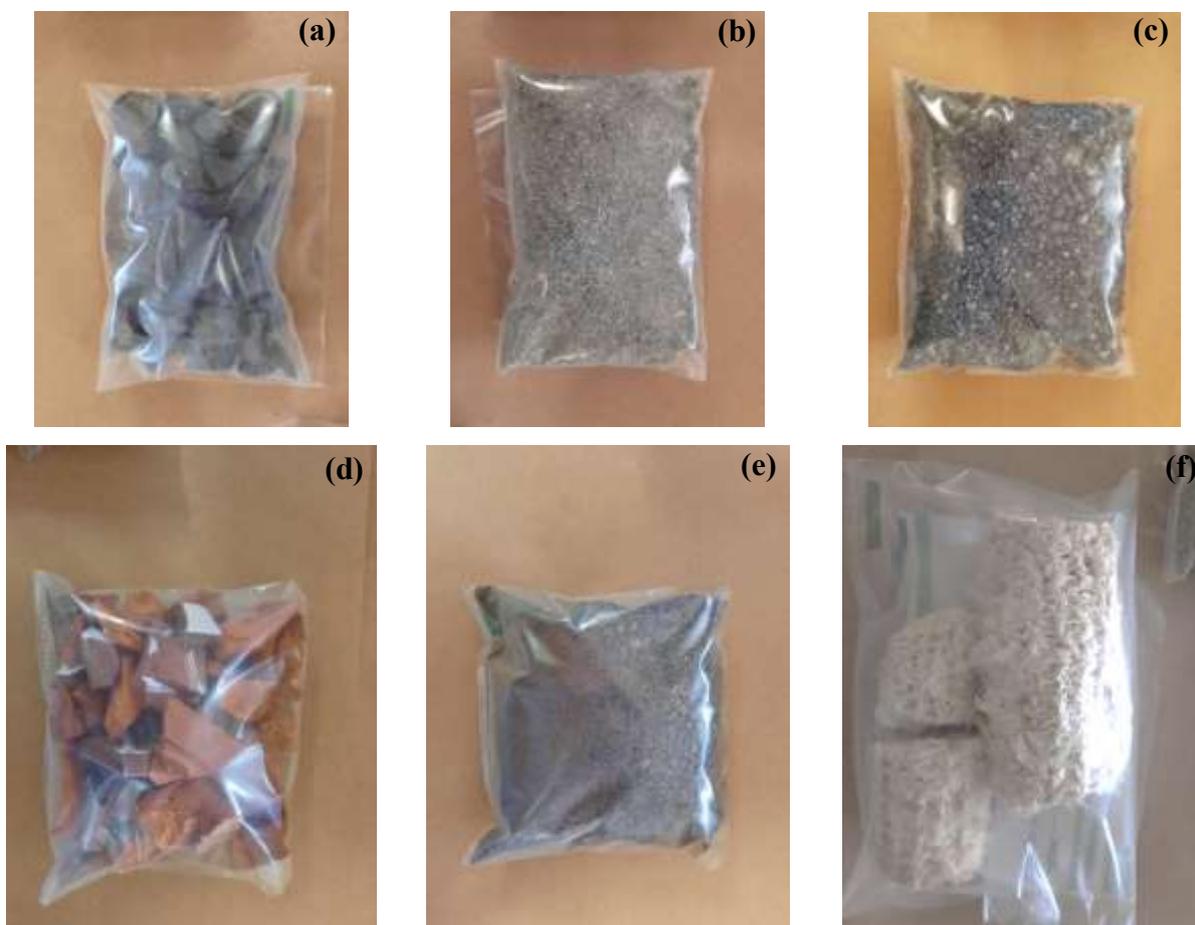
**Fonte:** Autor, (2022).

Pelo levantamento de alguns cases, foi visto que os materiais muito utilizados como meio suporte para geração de alcalinidade em *wetlands* para tratamento de DAM são: calcário e escórias de aço alcalinas, brita de calcários, entre outros. A partir dessas informações, estruturou-se uma combinação entre um material convencional e um alternativo nos sistemas desse estudo da seguinte forma: na unidade 1 (WC1), foi utilizado como meio suporte material convencional, a brita calcária; nas unidades 2 e 3 (WC2 e WC3), utilizou-se material suporte alternativo, sendo uma com o resíduo da indústria de celulose, composto por *dregs e grits* na proporção de 1:1, e, na outra, o resíduo da construção civil formado por telha, tijolo e cerâmica, respectivamente. O WC1, contendo material convencional (brita), foi utilizado como controle, enquanto as unidades WC2 e WC3 com os materiais alternativos (RIC e RCC), para analisar o potencial de tratamento e oferecer destinações desses subprodutos.

O uso de materiais orgânicos para o *wetland* é realizada com uma mistura de resíduo com biodegradabilidade mais disponível (por exemplo, esterco) com resíduos de biodegradabilidade em longo prazo (por exemplo, serragem, sabugo de milho ou palha) (JOHNSON e HALLBERG, 2005). Os materiais orgânicos mais citados na literatura são: lascas de madeira, esterco de gado, resíduos de vinícolas, resíduos de colheitas, solo orgânico, composto municipal, biossólidos municipais e subprodutos de moinhos de grãos (PAT-ESPADAS et al., 2018). Dessa forma, como fonte de carbono para as unidades de WC desse estudo, foi utilizada uma mistura de sabugo de milho (SB) com esterco bovino (EB), com o mesmo intuito da escolha do meio suporte, RIC e RCC, por serem resíduos muito produzidos e para oferecer outras destinações. Na

Figura 7, estão apresentadas amostras dos materiais utilizados para preenchimento do sistema *wetland*.

**Figura 7** – Amostras dos materiais utilizados para preenchimento do sistema *wetland*, sendo amostra (a) brita; (b) *grits*; (c) *dregs*; (d) resíduos da construção civil; (e) esterco e (f) sabugo.



**Fonte:** Autor, (2022).

Em suma, o SB, considerando suas características, seria uma fonte de carbono de longo prazo para as bactérias, enquanto o EB seria o inóculo bacteriano para as unidades e também fonte de nutrientes para as macrófitas, que se encontram na parte superficial do leito. A lenta biodegradação do sabugo vai fornecer em longo prazo substratos para as bactérias redutoras de ferro e sulfato (JOHNSON e HALLBERG, 2005). O processo de redução de sulfato promove a remoção de metais pesados como Fe, Cu, Pb, Zn e Ni pela formação do sulfeto metálico. Com o consumo de carbono pelos microrganismos anaeróbios ocasionará aumento do pH no meio (PAT-ESPADAS et al., 2018).

A decomposição lenta do sabugo em comparação ao esterco está relacionada ao fenômeno microbiológico cuja intensidade está associada à superfície específica do material a

ser degradado, sendo que quanto menor a granulometria das partículas, maior será a área que poderá ser atacada e digerida pelos microrganismos, acelerando o processo de decomposição (VALENTE et al., 2009).

Porém, partículas com dimensões maiores, como sabugo, fornecem menos carbono disponível por massa de material, afetando a atividade dos microrganismos. Desta forma, mesmo que quantidades iguais de carbono estejam contidas em massas idênticas de sabugo e esterco, a maior superfície do esterco fará com que o carbono nele contido esteja mais disponível aos microrganismos (VALENTE et al., 2009).

A macrófita plantada foi a *Typha angustifolia*, popularmente conhecida como taboa. Elas foram coletadas no Parque Linear Córrego Bons Olhos, na cidade de Uberlândia-MG. Dentre as macrófitas utilizadas no sistema *wetlands*, pode se dizer que é uma das principais utilizadas e possui uma excelente eficiência no tratamento. Segundo Arivoli, Mohanraj e Seenivasan (2015), a *Typha angustifolia*, com seu sistema radicular fibroso e rizomas, consiste em grande área de superfície que facilita a absorção de poluentes, incluindo metais. Na Figura 8, está apresentado um indivíduo da macrófita *Typha angustifolia*.

**Figura 8** - Macrófita *Typha angustifolia* (taboa) utilizada no estudo, dividida em componentes aéreos (figuras superiores) e rizosféricos (figura inferior).

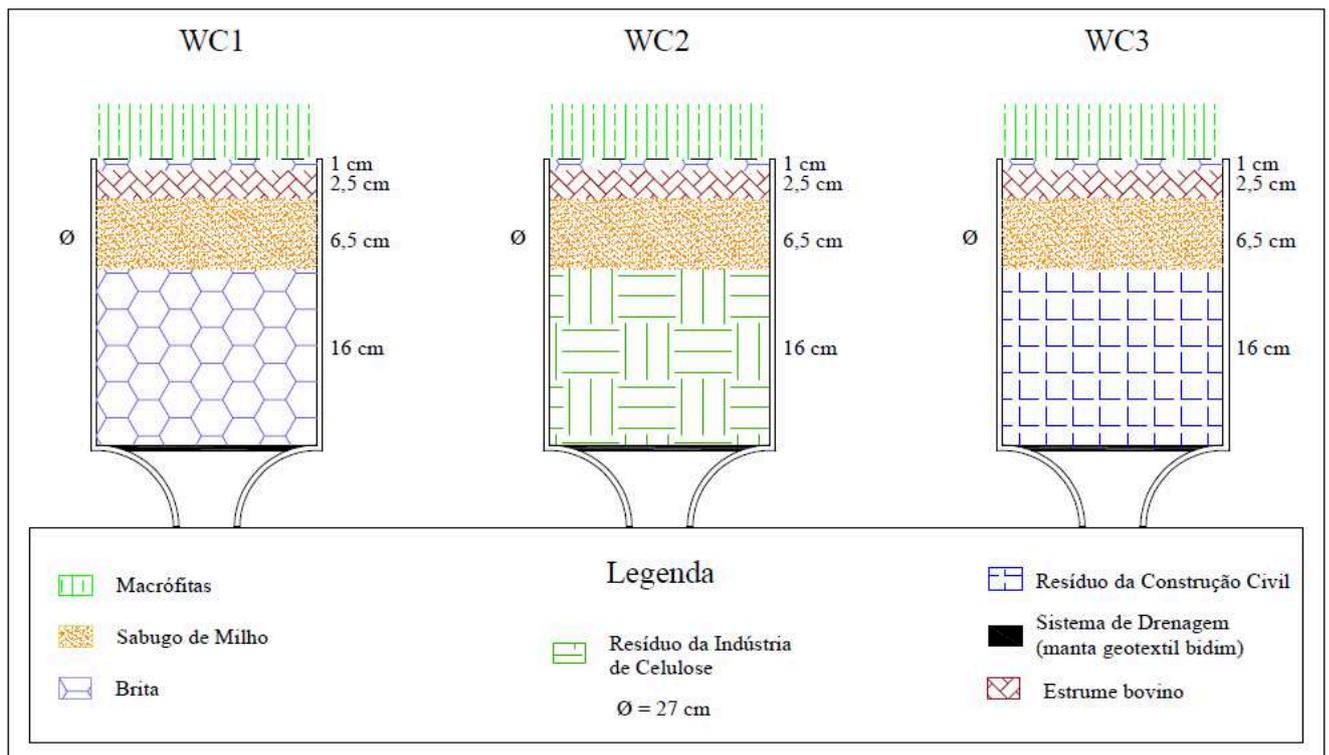




Fonte: Autor, (2022).

Na Figura 9, está representado o diagrama esquemático da configuração de construção das unidades WCs. Na parte inferior nas unidades WCs, foi implantado um sistema de coleta composto por uma placa perfurada, revestida de uma manta geotêxtil bidim para sustentar o meio suporte e evitar a perda de partículas do meio suporte (Figura 6).

Figura 9 – Diagrama esquemático e configuração do substrato no *wetland* de fluxo vertical.



Fonte: Autor, (2022).

A granulometria da brita e do resíduo da construção civil foi de 10 mm a 20 mm, de acordo com Rasedi (2019). Já os resíduos da indústria de celulose foram caracterizados e apresentaram de um modo geral os seguintes tamanhos de partículas: os *dregs*, com tamanho médio de partícula de 11,63 mm (D50 valor), 2,79 mm (D10 valor) e 23,15 mm (D90 valor), e os *grits*, que apresentaram um tamanho médio de partícula de 24,13mm (D50 valor), 4,34 mm (D10 valor) e 44,70 mm (D90 valor) (SANTOS et al. 2019).

De acordo ITRC (2013), a configuração do sistema é baseada em relação à finalidade do tratamento e na característica do efluente. Segundo seus relatos, a porcentagem de inóculo varia na faixa de 2 a 10% do volume do sistema, já a proporção de fonte orgânica de longo prazo e alcalinidade dependem da característica do efluente. Por exemplo, o *wetland* para DAM com pH de 4,5 requer mais alcalinidade do que um *wetland* para tratar DAM a pH 7,6. Com isso, a configuração do sistema foi de 3,85% de brita na parte superior, 9,61% de esterco (inóculo bacteriano), 25% de sabugo de milho (fonte orgânica em longo prazo) e 61,54% do meio suporte. O sabugo de milho utilizado no estudo passou por uma secagem em temperatura ambiente e depois foi cortado em rodela para disposição nas unidades.

Para o controle de variáveis e evitar influência dos fatores climáticos, como por exemplo a precipitação, as unidades foram condicionadas na casa-de-vegetação da Universidade Federal de Uberlândia, no Campus Umuarama, em Uberlândia – MG. Segundo a classificação de Koppen (1936), o clima do município é do tipo Aw, definido como clima tropical e com duas estações bem definidas. A temperatura média anual da cidade é de 22,4°C (LEITE, 2019).

#### 4.1.1 Drenagem ácida de mina sintética e alimentação do sistema

A fase de partida dos WCs se configura pela consolidação do crescimento das mudas de *Typha angustifolia*. Para isto, as unidades WCs foram alimentadas em regime batelada, com água, sem a presença de contaminantes, variando o Tempo de Detenção Hidráulico (TDH) em 4 ou 3 dias, pois aos finais de semana não ocorria alimentação das unidades.

Para avaliar o desempenho das unidades, foi utilizado um efluente sintético de drenagem ácida de mina, com um valor de pH na faixa de 4 (Tabela 3), a partir das pesquisas de Mustapha, Bruggen, Lens (2017); Castro Neto et al. (2018) e Markovic et al. (2020).

**Tabela 3** - Composição do efluente sintético de drenagem ácida de mina

Componentes	Concentração	Reagente
pH	4,0	HCl
Cu	2 (mg L <sup>-1</sup> )	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O
Zn	1 (mg L <sup>-1</sup> )	ZnCl <sub>2</sub>
Mn	4,5 (mg L <sup>-1</sup> )	MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O
Fe	2 (mg L <sup>-1</sup> )	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	150 (mg L <sup>-1</sup> )	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

**Fonte:** Adaptado de Mustapha, Bruggen, Lens (2017); Castro Neto et al. (2018) e Markovic et al. (2020).

Para avaliar o desempenho dos WCs em função da carga de metais aplicada (CMe) e a carga de sulfato aplicada (CS), as unidades foram alimentadas de maneira intermitente em pulsos de 5 litros da DAM durante quatro fases distintas. Cada fase teve duração de 30 dias, com TDH de 1 (um) dia. Na fase 1, foi realizado uma aplicação do efluente com uma concentração de 2 mg.L<sup>-1</sup> de cobre, 1 mg.L<sup>-1</sup> de zinco, 4,5 mg.L<sup>-1</sup> de manganês, 2 mg.L<sup>-1</sup> de ferro e 150 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato; na fase 2, essa concentração foi duas vezes a concentração da fase 1; e assim sucessivamente: a fase 3 foi três vezes e a fase 4, quatro vezes a concentração inicial. Os componentes e a carga de metal e sulfato da drenagem ácida de mina, calculados a partir da concentração em cada fase do experimento, estão dispostos na Tabela 4.

**Tabela 4** - Valores operacionais aplicados às unidades WC1, WC2 e WC3 durante o monitoramento com carga aplicada de metais por área (CMe) e carga de sulfato aplicado por área (CS), com pH inicial = 4,0; [Cu]=2mgL<sup>-1</sup>; [Zn]=1mgL<sup>-1</sup>; [Mn]=4,5mgL<sup>-1</sup>; [Fe]=2mgL<sup>-1</sup>; [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]=150mgL<sup>-1</sup>.

UNIDADES	PARTIDA	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
	Regime Batelada	Reg. Intermitente	Reg. Intermitente	Reg. Intermitente	Reg. Intermitente
TDH	4 ou 3 dias	1 dia	1 dia	1 dia	1 dia
CCu (mg dia <sup>-1</sup> )	-	10	20	30	40
CZn (mg dia <sup>-1</sup> )	-	5	10	15	20
CMn (mg dia <sup>-1</sup> )	-	22,5	45	67,5	90
CFe (mg dia <sup>-1</sup> )	-	10	20	30	40
CS (mg dia <sup>-1</sup> )	-	750	1500	2250	3000
Nº DIAS	30	30	30	30	30

**Fonte:** Adaptado de Mustapha, Bruggen, Lens (2017); Castro Neto et al. (2018); Markovic et al. (2020).

Para alimentação dos sistemas, foi acoplado, na parte superior em cada unidade, um tubo de pvc de ½ polegada, com cerca de 10 cm de comprimento e 15 cm altura, onde foi conectado um funil para auxílio da alimentação. As unidades possuíam uma torneira na tubulação de saída do efluente, com o intuito de permitir que o efluente ficasse retido nas unidades no período do TDH estudado. Depois desse período do TDH, o efluente era todo coletado, ocorrendo o esvaziamento das unidades para ter uma nova alimentação. O recipiente para alimentação foi

recipiente PET de 5 litros e essa aplicação ocorreu manualmente e em dias úteis (segunda a sexta-feira), devido ao acesso no laboratório. Como o sistema não foi alimentado aos finais de semana, no último dia da semana, sexta-feira, os sistemas tiveram um TDH maior, sendo coletado na segunda de manhã e retornava alimentação diária com TDH de 1 (um).

## **4.2 Caracterização do meio suporte**

A estabilidade e caracterização morfológica e química dos materiais utilizados como meio suporte foram verificadas através dos métodos de análise: teste de lixiviação, ponto de carga zero (PCZ), microscopia eletrônica de varredura (MEV), com espectrometria com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Na caracterização morfológica MEV, foram obtidas imagens com aproximações de 100x, 500x, 1000x e 2000x. Os materiais de meio suporte foram triturados em partículas menores para realização das caracterizações.

### **4.2.1 Teste de lixiviação**

A brita e os resíduos da construção civil e da indústria de celulose, bem como os materiais orgânicos, foram submetidos ao teste de lixiviação, ocorrendo separadamente com cada material. O teste foi realizado de acordo com a norma da ABNT NBR 10005:2004 – *Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos*. A partir do teste verificamos a estabilidade química desses materiais, pela composição química do lixiviado.

### **4.2.2 Ponto de carga zero (PCZ)**

Para determinação do ponto de carga zero, foi utilizado o método dos 12 pontos, seguindo metodologia proposta por Regalbuto e Robles (2004). O pH do ponto de carga zero dos materiais de meio suporte foi realizado em duplicata e o pH<sub>pcz</sub>, calculado a partir da média aritmética do pH final que teve valores constantes.

## **4.3 Análises dos parâmetros químicos**

As amostras do efluente tratado foram coletadas diariamente, antes da aplicação do pulso de alimentação, e conduzidas ao laboratório de qualidade da água (LAQUA) no *campus*

Umuarama, da Universidade Federal de Uberlândia, para realização das análises. Os parâmetros, as unidades e os métodos analíticos estão apresentados na Tabela 5.

Para análise de metais, as amostras foram armazenadas em tubos *falcon*, preservadas com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e quantificadas pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica.

**Tabela 5 - Parâmetros químicos analisados e os métodos de análise.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>Método analítico APHA, (2017).</b>
pH	-	4500 H+B
Eh	mV	2580 A
Condutividade	( $\mu\text{S/cm}$ )	2510 B
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	(mg L <sup>-1</sup> )	4110 B
Cu	(mg L <sup>-1</sup> )	3030 E e 3111 B
Zn	(mg L <sup>-1</sup> )	3030 E e 3111 B
Mn	(mg L <sup>-1</sup> )	3030 E e 3111 B
Fe	(mg L <sup>-1</sup> )	3030 E e 3111 B
DQO	(mg L <sup>-1</sup> )	5220 D

Com os resultados do efluente tratado, foi realizada a análise dos parâmetros de acordo com a Resolução CONAMA Nº 430 de 2011, que dispõe sobre condições e lançamento de efluentes em corpos hídricos.

#### **4.4 Comportamento da macrófita na remoção dos metais**

Após o período de operação, foi realizada a análise da macrófita em cada um dos sistemas *wetlands*, seguindo a metodologia do EPA 3050B (USEPA, 1996). As macrófitas foram coletadas em cada unidade, lavadas com água para remoção de qualquer resíduo do meio suporte que estivesse fixado nas raízes e, em sequência, divididas em componentes aéreos e rizosféricos.

Ao final de cada fase de alimentação, foi realizada a caracterização dos metais absorvidos pela parte aérea e rizosférica da macrófita. Durante o estudo, ocorreu a coleta e poda de algumas macrófitas; todas essas amostras foram armazenadas para a caracterização e somatório do absorvido final.

As amostras, parte aérea e rizosférica, foram secas em uma estufa a 80°C por 24 horas, com o intuito de alcançar peso constante. Após a secagem das amostras, elas foram trituradas até se tornarem um pó de textura fina. A quantidade de 1 (um) grama do pó dessas amostras foi submetida ao processo de digestão usando HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%, em aquecimento no bloco digestor. Após a digestão, as amostras foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de 25 mL e o volume foi completado com água destilada para análise das concentrações de metais pela espectrometria de absorção atômica.

#### 4.5 Extração de metais no leito das unidades.

Ao final do experimento, foram coletadas amostras do meio suporte em diferentes profundidades de cada *wetland* para análise da concentração de metais. O método utilizado foi conforme descrito por Tessier et al. (1979), na qual, por um processo seletivo e sequencial formado por cinco etapas, ocorre a extração dos metais. O processo de extração acontece primeiro pela lixiviação dos metais na forma trocável, seguido por ligados a carbonatos, a óxidos de ferro e a manganês, a matéria orgânica e, por último, os residuais.

As amostras foram destinadas para a estufa de secagem, em temperatura de 105 °C, para retirar toda umidade e, posteriormente, trituradas para as análises. Foram utilizados 1g de amostras para a realização do teste. Após cada um dos processos de extração, o sobrenadante foi removido com uma pipeta e encaminhado para análise de metais pela espectrometria de absorção atômica (EAA). Já o resíduo foi lavado com 8 mL de água deionizada e encaminhado para a centrifugação por 30 min, esse segundo sobrenadante foi descartado. Os reagentes para extração sequencial e os procedimentos estão dispostos a seguir:

##### 4.5.1 Fração trocável

Na primeira etapa, as amostras foram submetidas a agitação em centrífuga de 10.000 rpm por 1 hora com 8 mL da solução de cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ), solução de 1 mol  $\text{L}^{-1}$ , a pH 7.

##### 4.5.2 Fração ligada a carbonatos

Para o processo de extração ligada a carbonatos, foram utilizados 8 mL da solução de acetato de sódio ( $\text{NaOAc}$ ) 1 mol  $\text{L}^{-1}$  ajustado para pH 5,0 com ácido acético ( $\text{HOAc}$ ), sob agitação em centrífuga de 10.000 rpm por 30 minutos.

##### 4.5.3 Fração ligada a óxidos de ferro e manganês

Para extração de metais ligados a óxidos de ferro e manganês, as amostras foram submetidas a 20 mL da solução de ditionito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) 0,3 mol  $\text{L}^{-1}$  com citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 0,175 mol  $\text{L}^{-1}$  e ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) 0,025 mol  $\text{L}^{-1}$ . O procedimento foi realizado

em banho maria à temperatura de  $96 \pm 3$  °C e, depois, levou-se a solução à centrífuga para agitação de 10.000 rpm por 30 minutos

#### 4.5.4 Fração ligada a matéria orgânica

Para obtenção dos metais ligados a matéria orgânica, foi adicionada nas amostras uma solução de 3 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  e 5 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 30%. Essa solução foi ajustada para pH 2 com  $\text{HNO}_3$ , sendo essa mistura aquecida a  $85 \pm 2$  °C durante 2 h com agitação ocasional. Uma segunda alíquota de 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30% (pH 2 com  $\text{HNO}_3$ ) foi então adicionada, e a amostra foi aquecida novamente a  $85 \pm 2$  °C por 3 h com agitação intermitente. Após resfriamento, 5 mL de  $3,2 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de amônio ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) em 20% (v / v)  $\text{HNO}_3$  foram adicionados, a amostra foi diluída para 20 mL e agitada continuamente por 30 min em centrífuga a 10.000 rpm.

#### 4.5.5 Fração residual

No último processo, as amostras foram digeridas com uma mistura de ácido fluorídrico (HF) e ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) em proporção de 5:1. Em um cadinho de platina, as amostras foram digeridas com uma solução de  $\text{HClO}_4$  concentrado (2 mL) e HF (10 mL), próximo à secura. Em sequência, adicionou-se 1 mL de  $\text{HClO}_4$  e 10 mL de HF e, assim como anteriormente, a mistura chegou próximo à secura.

Por último, foi adicionado 1 mL de  $\text{HClO}_4$  e a amostra foi evaporada até o aparecimento de vapores brancos. Os resíduos foram dissolvidos em HCl e diluído para 25 mL. A solução resultante passou por análise de metais na espectrometria de absorção atômica.

### 4.6 Análise de dados

Para análise da remoção dos metais em cada unidade, foi realizado teste estatístico dos resultados, comparando a concentração dos metais em cada *wetland* e as fases do experimento. O teste utilizado foi kruskal-Wallis com 5% de significância, sendo um teste não paramétrico a partir da análise dos resultados. Toda análise estatística foi feita utilizando o *software* Action Stat, plataforma operacional do Excel.

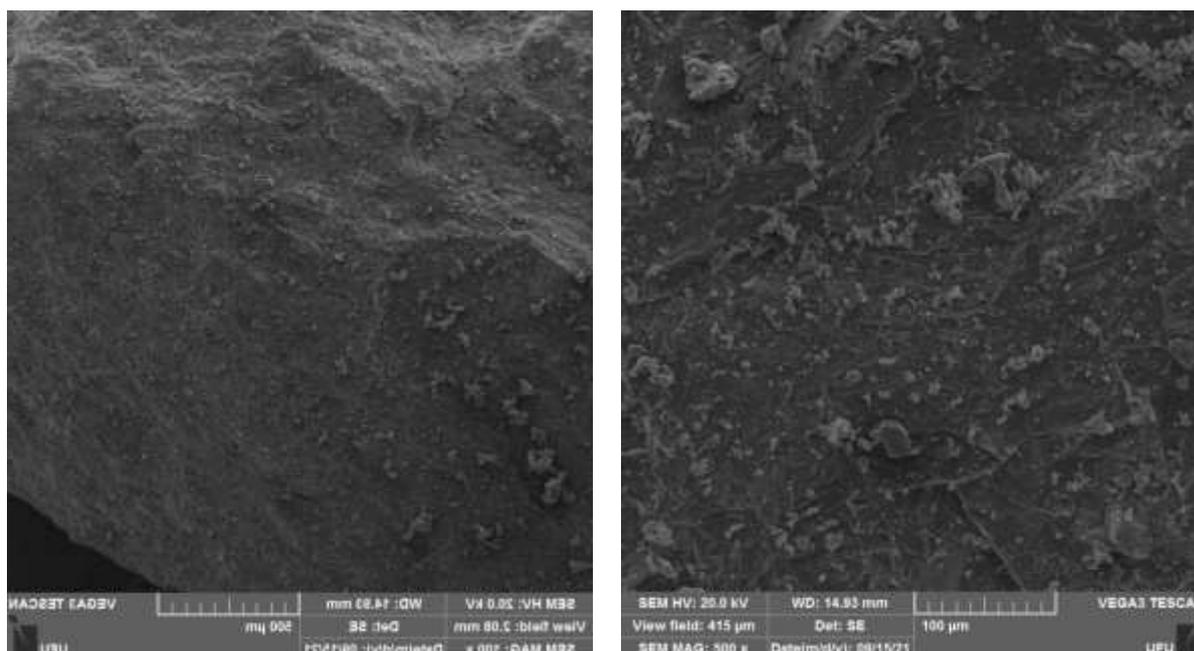
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

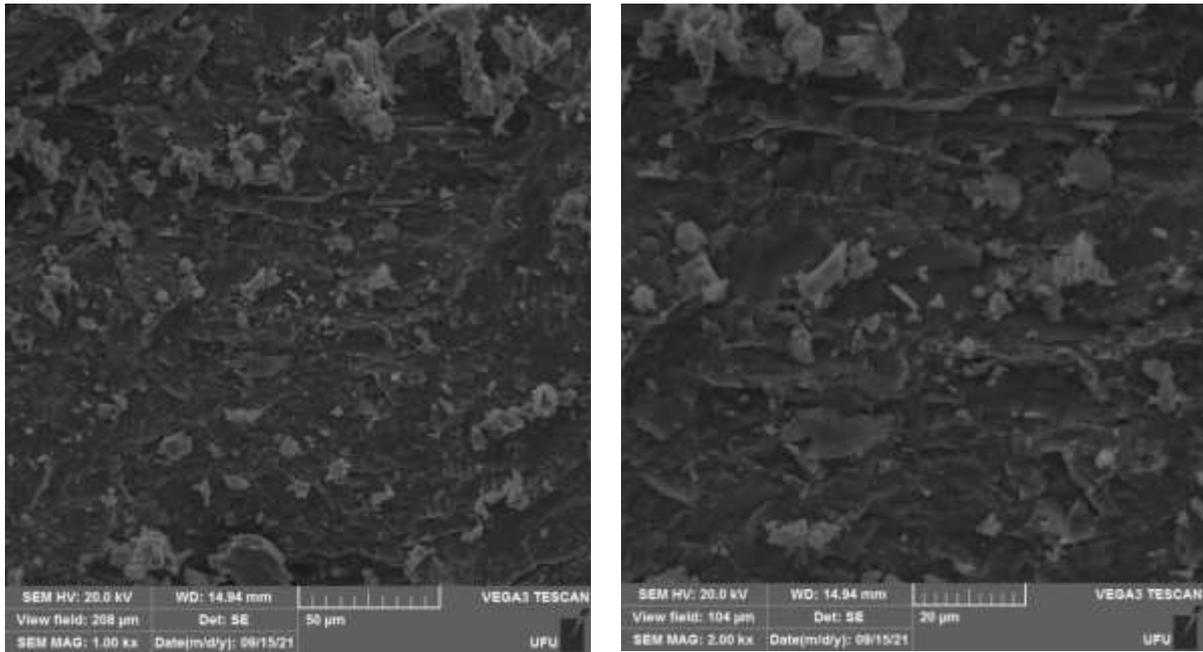
### 5.1 Caracterização do meio suporte

A imagem MEV da brita mostra que o material apresenta uma superfície com menor porosidade e mais linearizada, diferente do resíduo da construção civil (Figura 10). Estudos analisando o resíduo da construção civil, em específico o tijolo, apresentou maior área superficial em comparação com a brita, argila e porcelanato, devido a sua maior porosidade e fissuras (LIMA, 2018; MARCELINO, 2019). Em relação aos outros dois materiais, a brita possui a predominância de silício (Figura 11).

Pela análise EDS da brita, os principais elementos constituintes foram oxigênio (O), silício (Si), ferro (Fe), cálcio (Ca), titânio (Ti) e alumínio (Al). A caracterização da brita pelo MEV e EDS em outro estudo indicou O, Si, Fe, Al e C como os principais elementos, porém essa composição pode variar dependendo da natureza da rocha se é extraída (LIMA, 2018). A presença desses elementos está relacionada a  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaO}$  na rocha (RASEDI, 2019).

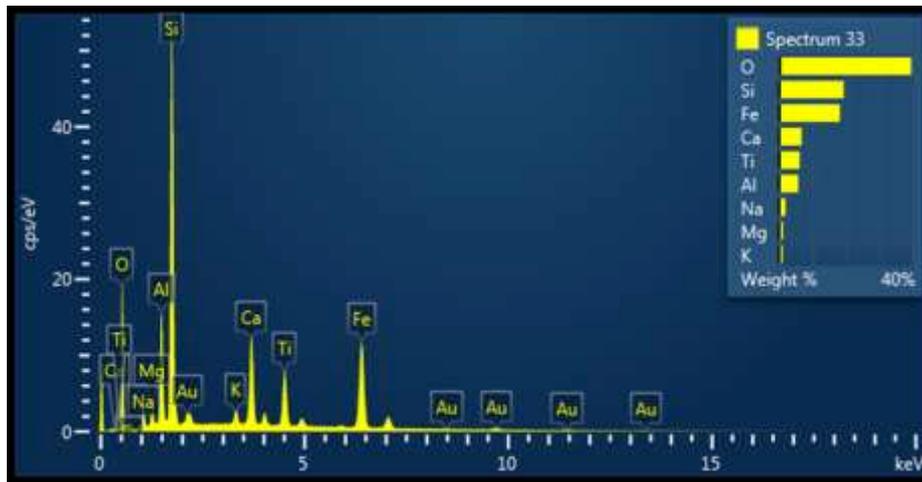
**Figura 10** - Micrografia eletrônica de varredura da Brita nas escalas de 100x, 500x, 1000x e 2000x.





Fonte: Autor, (2022).

**Figura 11** - Composição química da Brita pela espectrometria com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS).



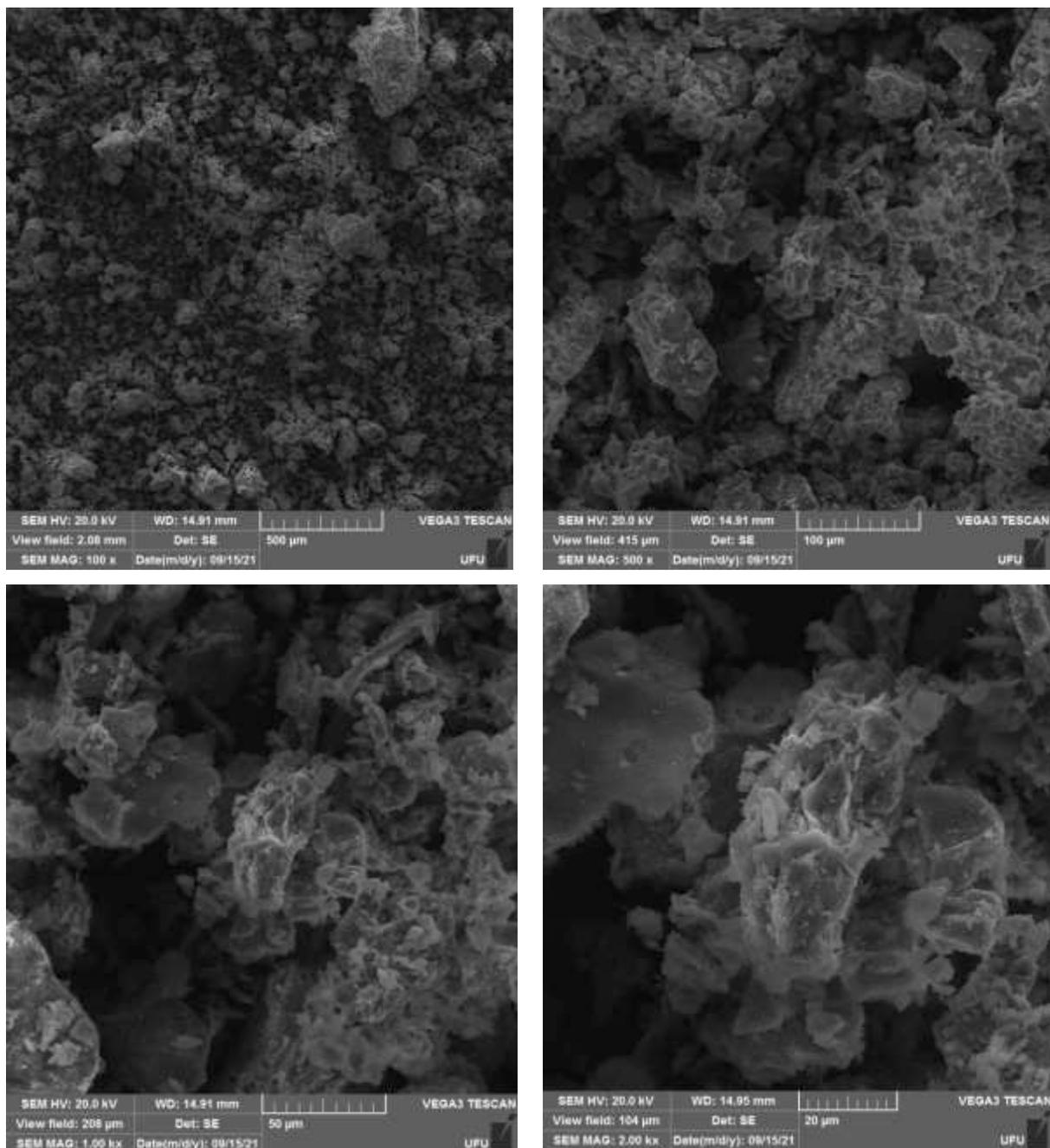
Fonte: Autor, (2022).

As imagens MEV do resíduo da construção civil mostraram que o material possui uma superfície amorfa e porosa (Figura 12). Na análise EDS, Figura 13, as amostras indicaram em sua superfície a presença de silício, alumínio, ferro, magnésio e cálcio. A predominância desses mesmos elementos nas amostras de tijolo triturado já foi relatada (BATOOL, 2019).

A presença desses elementos se relaciona aos compostos de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), sendo eles constituintes de argilas, usadas como matéria prima para formação de tijolos, telhas e demais

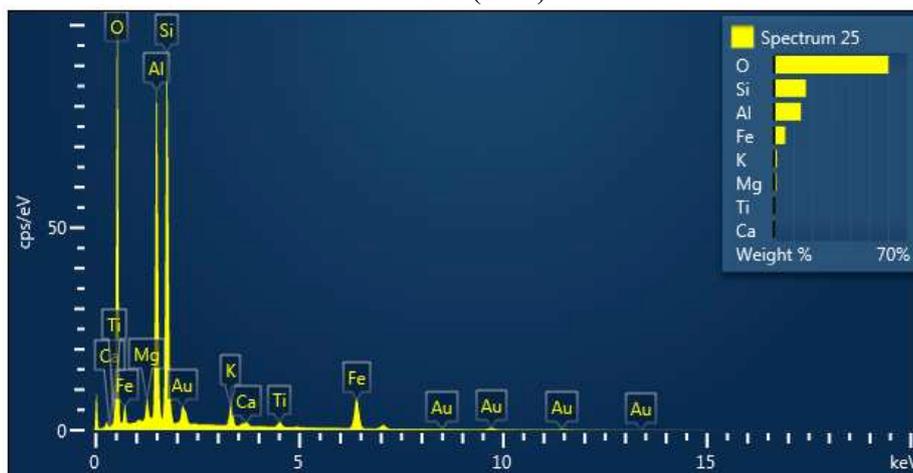
materiais da construção civil, sendo esses compostos também relato em uma caracterização de telha cerâmica com predominância de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  (MOURA et al., 2018). A semelhança da RCC com a brita é a presença de silicatos como principal constituinte. No entanto, se diferenciam pelo teor de Ca, Fe (mais concentrados na brita) e Al (mais concentrado na RCC).

**Figura 12** - Micrografia eletrônica de varredura do Resíduo da Construção Civil nas escalas de 100x, 500x, 1000x e 2000x.



Fonte: Autor, (2022).

**Figura 13** - Composição química do RCC pela espectrometria com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS).

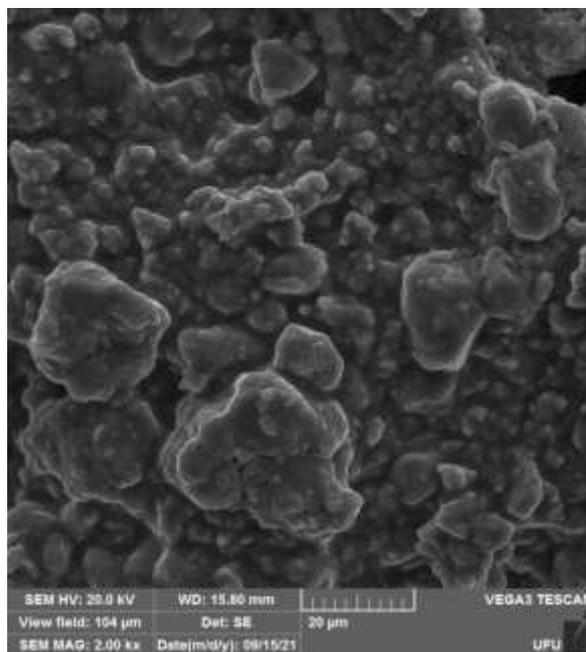
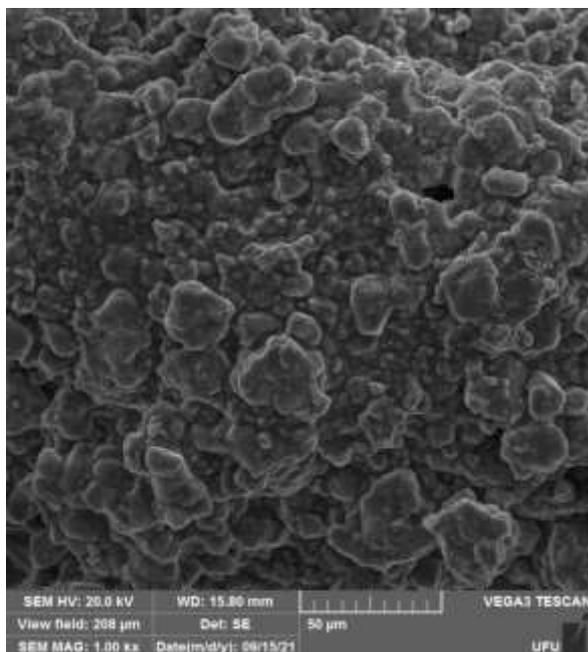
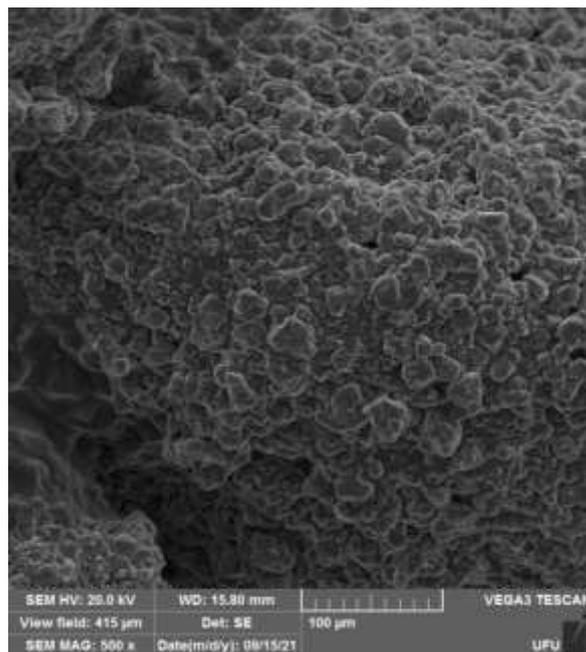
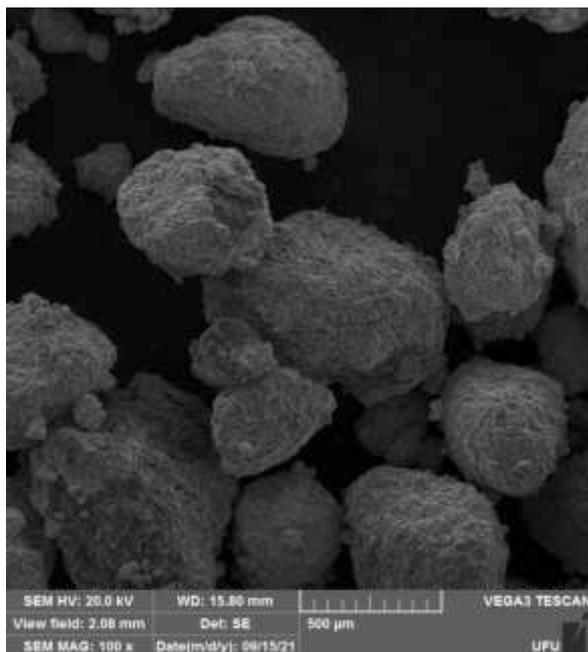


**Fonte:** Autor, (2022).

Nas Figuras 14 e 16, são apresentadas as imagens MEV dos resíduos da indústria de celulose, *grits* e *dregs*. A superfície dos resíduos evidencia a irregularidade das partículas e a formação de aglomerados, o que pode ser explicado por serem gerados por precipitação. Nos dois resíduos, há predominância de oxigênio, cálcio, carbono e sódio, demonstrada na Figura 15 e 16. Rodrigues et al. (2016) também relatou em seu estudo esses aspectos morfológicos dos resíduos.

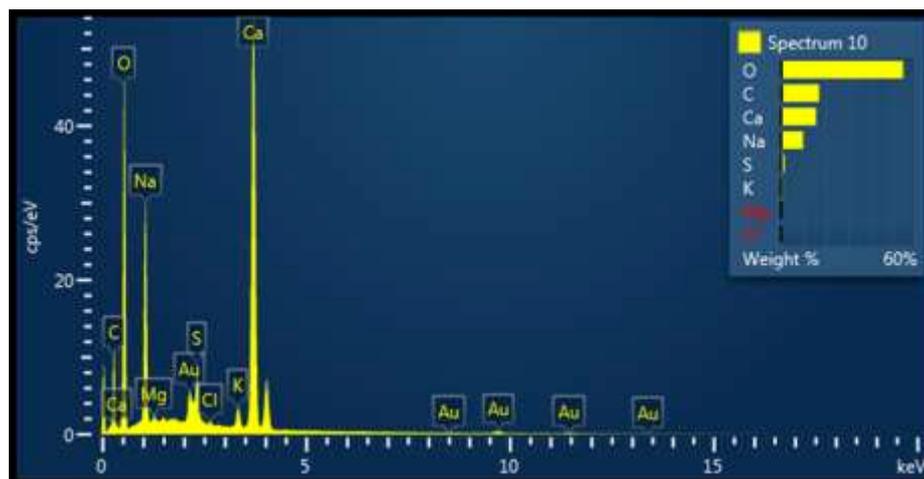
Os *grits* e *dregs* contêm uma predominância de compostos de óxido de cálcio (CaO) e carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), embora possua outros compostos como óxido sulfúrico (SO<sub>3</sub>), óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O), dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e outros em menor concentração (FARAGE, 2018).

Figura 14 - Micrografia eletrônica de varredura do *Grits* nas escalas de 100x, 500x, 1000x e 2000x.



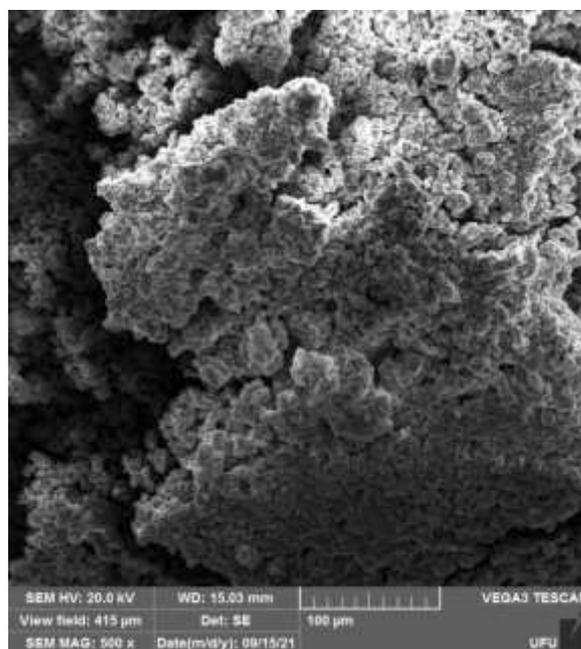
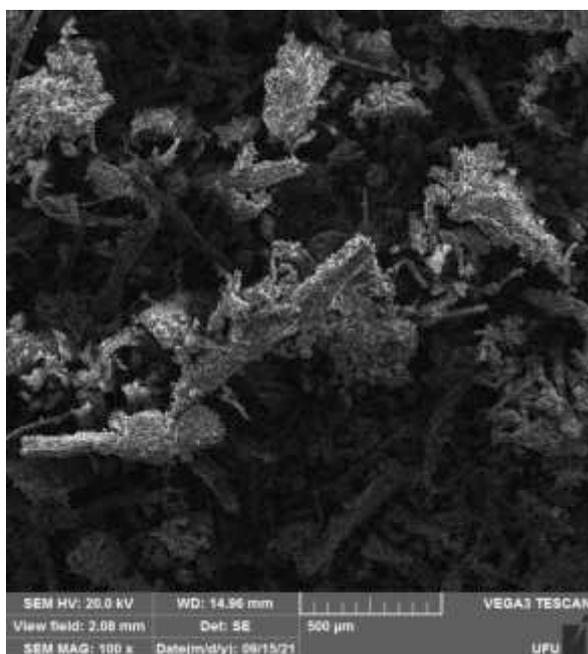
Fonte: Autor, (2022).

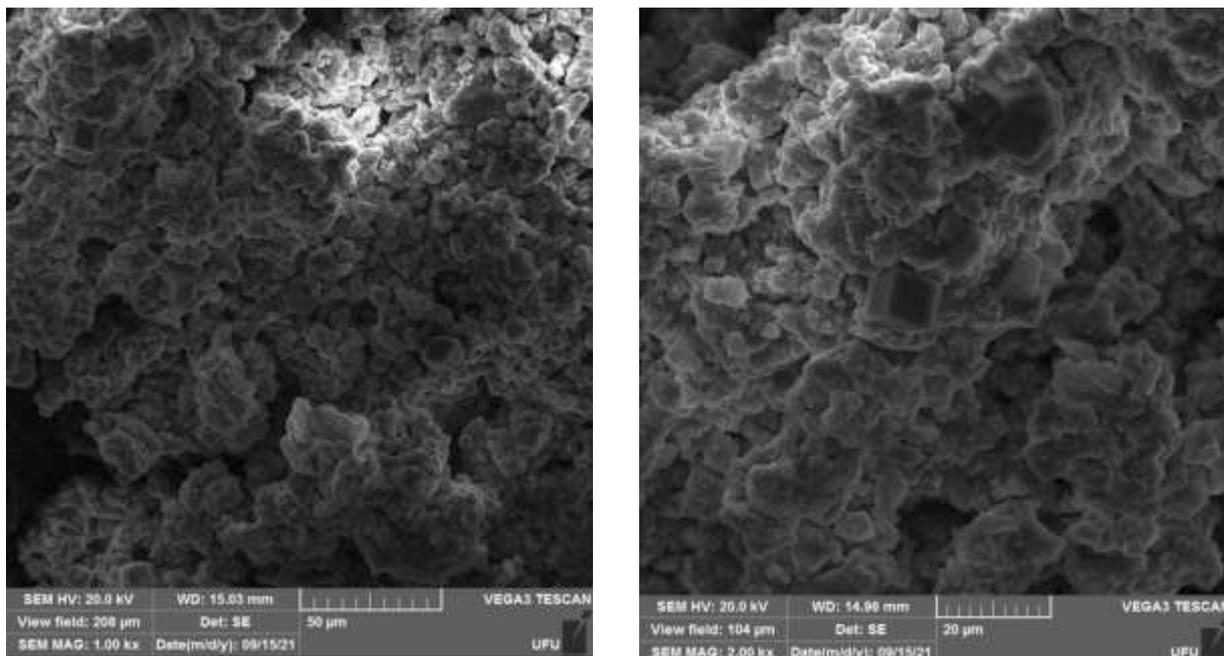
**Figura 15** - Composição química da *Grits* pela espectrometria com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS).



Fonte: Autor, (2022).

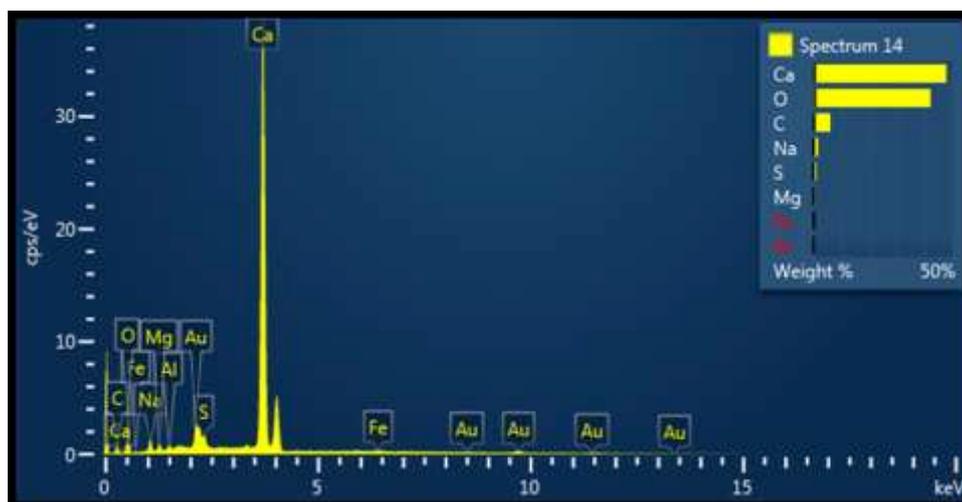
**Figura 16** - Micrografia eletrônica de varredura do *Dregs* nas escalas de 100x, 500x, 1000x e 2000x.





Fonte: Autor, (2022).

Figura 17 - Composição química da *Dregs* pela espectrometria com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS).



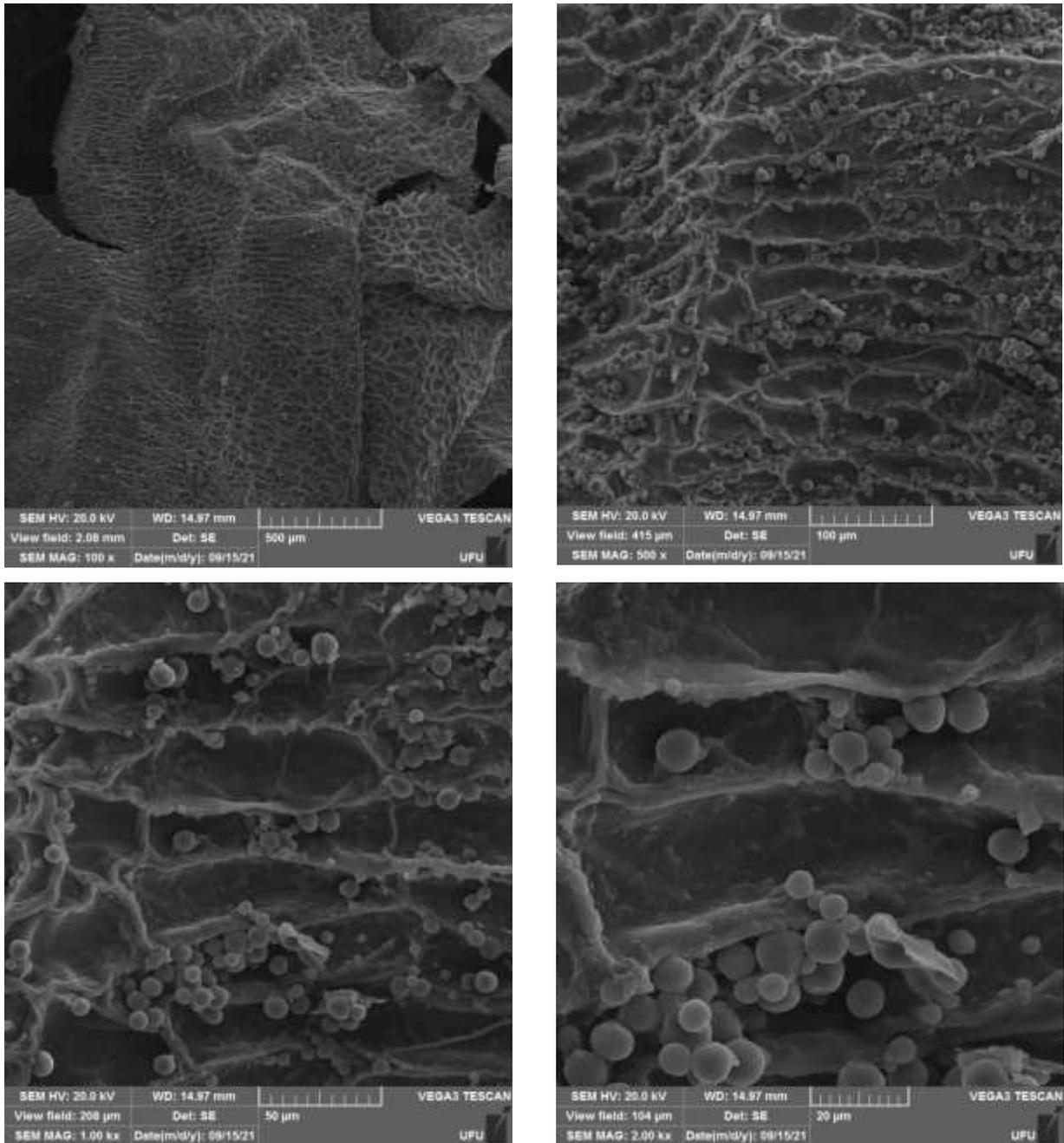
Fonte: Autor, (2022).

As Figuras 18 e 20 apresentam as micrografias do sabugo de milho e do esterco, enquanto Figuras 19 e 21 ilustram suas composições. Nas imagens MEV, o sabugo de milho possui uma superfície porosa e com a formação de fibras circulares; já o esterco apresenta alta irregularidade em sua superfície e com partículas heterogêneas. Na análise EDS, as duas amostras, esterco e sabugo, tiveram a predominância de carbono, oxigênio e potássio.

O sabugo possui como principal componente a hemicelulose, representando em média 46,9% da massa total. O segundo maior é a celulose, com 31,6%, seguida pela lignina, com

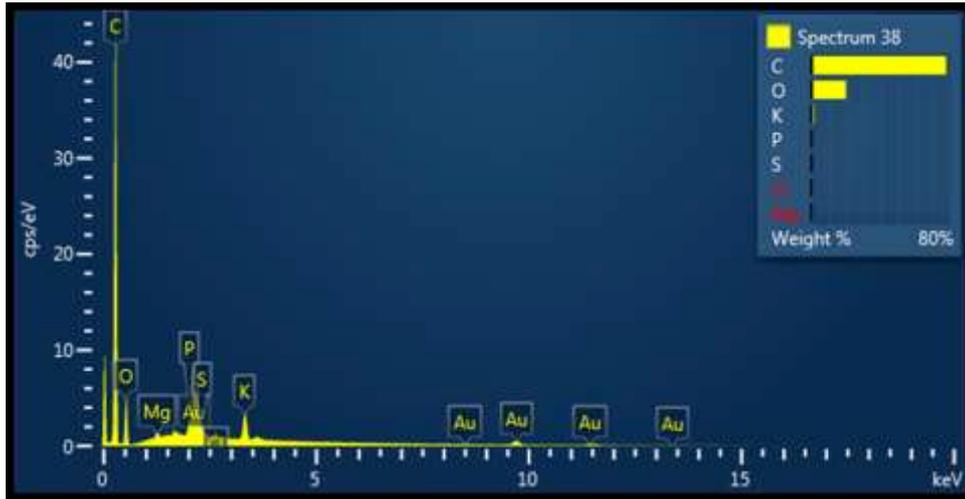
15,7%; os demais estão distribuídos em outros compostos (TAKADA et al., 2018). Dos componentes do esterco tem-se em maioria o carbono, seguido pela lignina, hemicelulose e celulose (RASHID et al., 2017).

**Figura 18** - Micrografia eletrônica de varredura do Sabugo nas escalas de 100x, 500x, 1000x e 2000x.



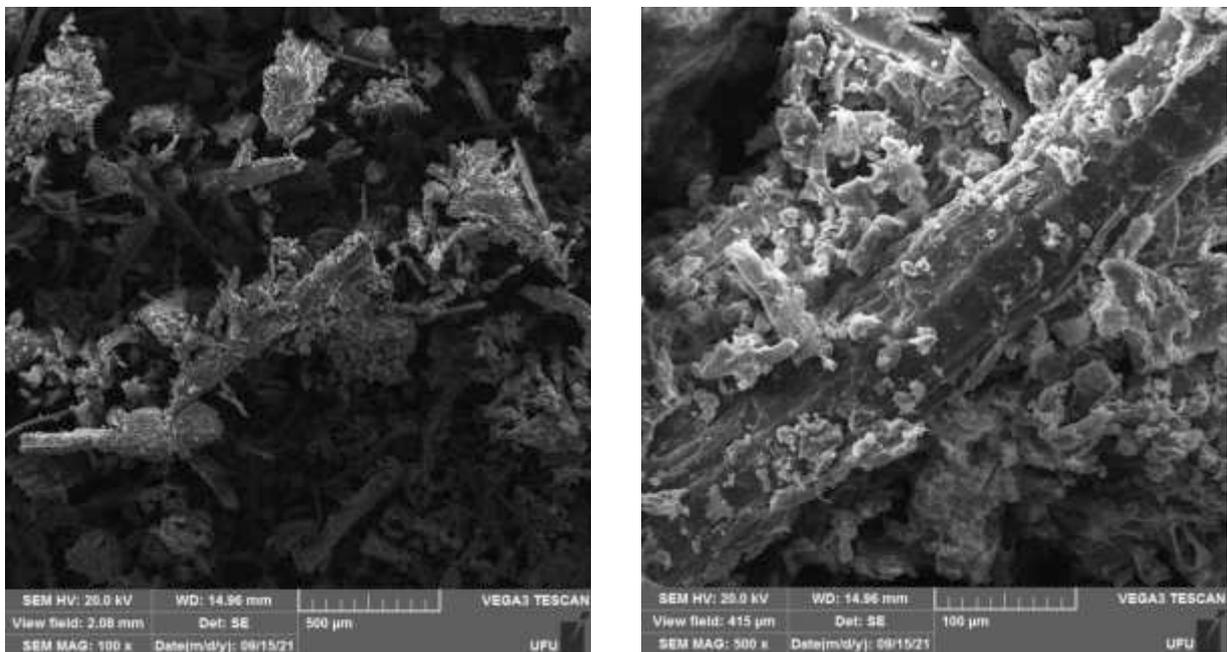
**Fonte:** Autor, (2022).

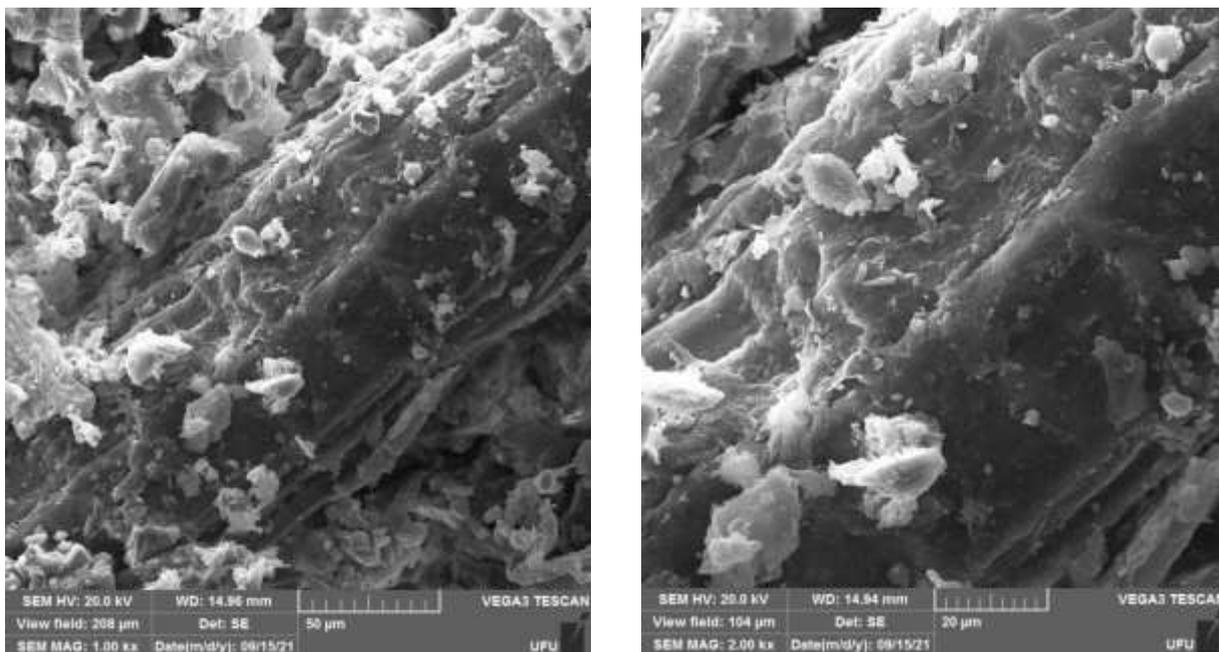
**Figura 19** - Composição química do Sabugo pela espectrometria com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS).



Fonte: Autor, (2022).

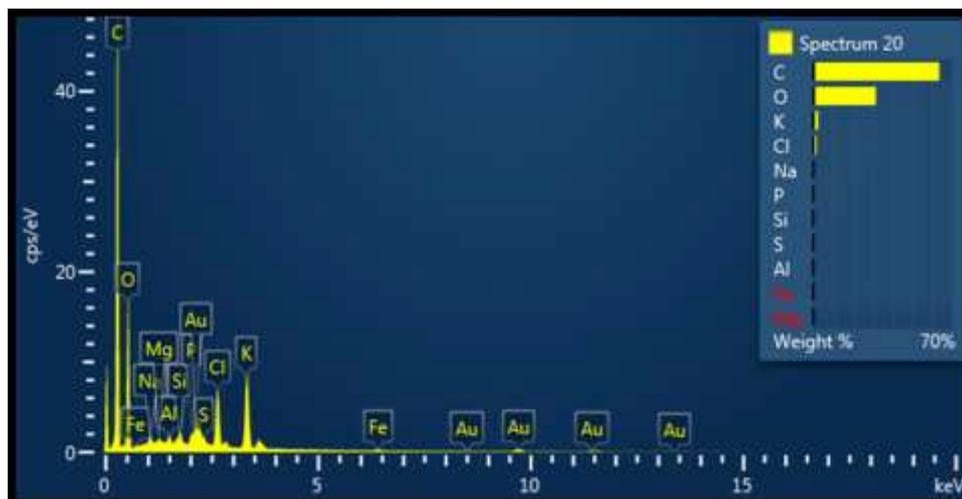
**Figura 20** - Micrografia eletrônica de varredura do sterco nas escalas de 100x, 500x, 1000x e 2000x.





Fonte: Autor, (2022).

**Figura 21** – Composição química do Esterco pela espectrometria com sistema de energia dispersiva de raios-X (EDS).



Fonte: Autor, (2022).

A partir da caracterização EDS de cada material utilizado para preenchimento do *wetlands*, é apresentada a quantificação de cada elemento em porcentagem, mostrando a predominância deles nos materiais (Tabela 6).

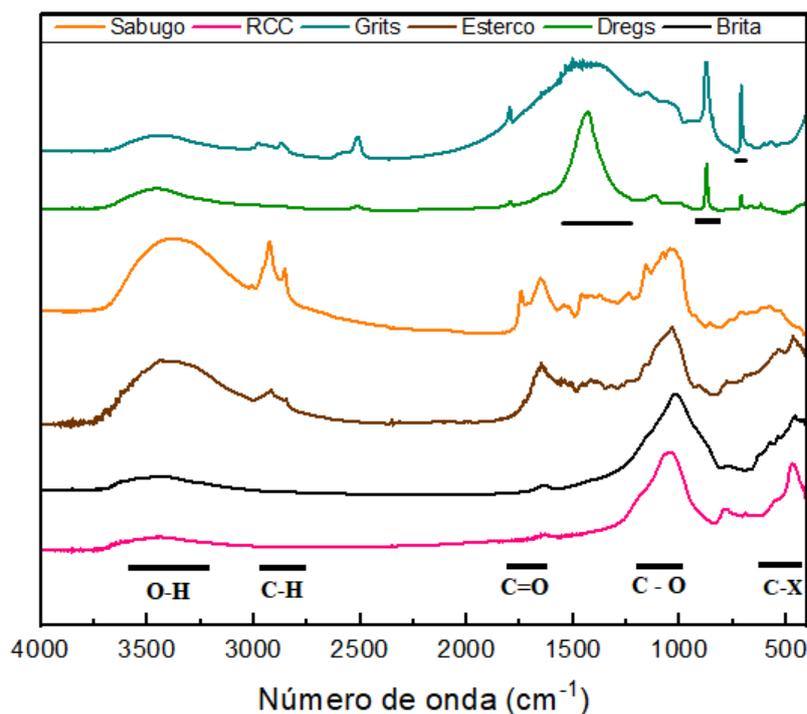
**Tabela 6** - Elementos químicos identificados na caracterização EDS e a quantificação em porcentagem dos materiais utilizados para preenchimento dos *wetlands*.

<b>Elementos químicos</b>	<b>Brita</b>	<b>RCC</b>	<b>Grits</b>	<b>Dregs</b>	<b>Sabugo</b>	<b>Esterco</b>
O	39,7	60,1	54,9	42,1	19,9	31,4
Si	19,4	16,7	-	-	-	0,2
Fe	18,2	5,8	-	0,4	-	0,2
Ca	6,8	0,3	15,7	47,8	-	
Ti	6,1	0,5	-	-	-	
Na	1,9	-	9,8	1,7	-	0,3
C	-	-	17,2	6,1	77,5	63,3
Mg	1,1	1,1	0,2	0,6	0,2	0,1
Al	5,8	14,1	-	0,3	-	0,2
S	-	-	1,4	1	0,3	0,2
P	-	-	-	-	0,5	0,2
Cl	-	-	0,1	-	0,2	1,5
K	1	1,4	0,7	-	1,4	2,4

**Fonte:** Autor, (2022).

Na análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), temos os grupos funcionais presentes nos materiais utilizados, como mostra a Figura 22. Alguns materiais tiveram composições parecidas, por exemplo: os materiais com propriedade semelhante possuíram picos próximos. Primeiro, o RCC e a brita apresentaram pico nos valores de 1045 e 472  $\text{cm}^{-1}$ , 1006 e 450  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A leve ondulação de 3651 a 3313  $\text{cm}^{-1}$  ocorreu em todos os materiais, porém no sabugo e no esterco foi mais intensa e larga, variando de 3718 a 3030  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo, tivemos o esterco e o sabugo com picos nos valores de 3451, 2913, 1646, 1031 e 456  $\text{cm}^{-1}$ ; e 3409, 2928, 1660, 1172 e 555  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. E, por último, os *dregs* e *grits*, com picos em 1427, 868 e 712  $\text{cm}^{-1}$ ; e 1470, 861 e 720  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

**Figura 22** - Espectros FTIR dos materiais de preenchimento dos *wetlands*.



**Fonte:** Autor, (2022).

Os estiramentos entre 3750 e 3200  $\text{cm}^{-1}$  representam a presença do O-H. Essa vibração esteve presente em todas as amostras, porém no esterco e sabugo teve maior intensidade, e esse estiramento está relacionado aos grupos funcionais de fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos. Já entre 3150 e 2650  $\text{cm}^{-1}$ , temos a presença do C-H correspondente a alcanos e indicando a presença de material orgânico. Os picos de 1860 a 1590  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao grupo C=O, que está associado a cetonas, ácidos carboxílicos, aldeído e, na faixa de 1400 a 667  $\text{cm}^{-1}$ , é bem característico de cada amostra.

Em uma pesquisa utilizando um cascalho como meio suporte do *wetland*, foram relatados picos em 712 e 856  $\text{cm}^{-1}$ , relacionados à ligação química entre carbono e oxigênio na forma de  $\text{CO}_3$  ou entre Ca e  $\text{CO}_3$ . Outro pico foi em 1443  $\text{cm}^{-1}$ , que representa as ligações entre Si e O (BAVANDPOUR et al., 2018), ou seja, a presença do dióxido de silício. A região espectral do quartzo possui característica de 1200 a 900  $\text{cm}^{-1}$ ; as faixas de 725 a 534  $\text{cm}^{-1}$  podem ser associadas ao feldspato de potássio, por exemplo. Em minerais de carbonato, a calcita é identificada na faixa de 1427 e 874  $\text{cm}^{-1}$  (PAPAKOSTA; LOPEZ-COSTAS; ISAKSSON, 2020).

Em uma caracterização FTIR do esterco foram encontradas cinco vibrações, com os seguintes intervalos: 3381-3425, 2845-2924, 1692-1720, 1455- 1661, 1067-1103  $\text{cm}^{-1}$ , que

correspondem a ligações –OH, C-H, C=O, C=C e C-O, respectivamente (LI et al., 2021). Picos em 1110-1030  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a vibrações de estiramento C-O, que podem ser atribuídas à celulose, hemicelulose e lignina (STYLIANOOU et al., 2020). Os picos em 1000  $\text{cm}^{-1}$  no esterco bovino são devido aos éteres aromáticos e polissacarídeos, ou seja, à celulose (MOHAMMED-NOUR et al., 2019). Nos *dregs* e *grits*, podemos perceber estiramentos na faixa de 1400 e 800, o que indica a presença do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), sendo também relatado em outros estudos (ALMEIDA et al., 2007; SANTOS et al., 2019). A representação dos principais compostos identificados nos materiais utilizados para preenchimento dos *wetlands* pelas análises EDS e FITR está apresentada na Tabela 7.

**Tabela 7** - Principais compostos identificados nos materiais utilizados para preenchimento do *wetland* pelas análises EDS e FITR

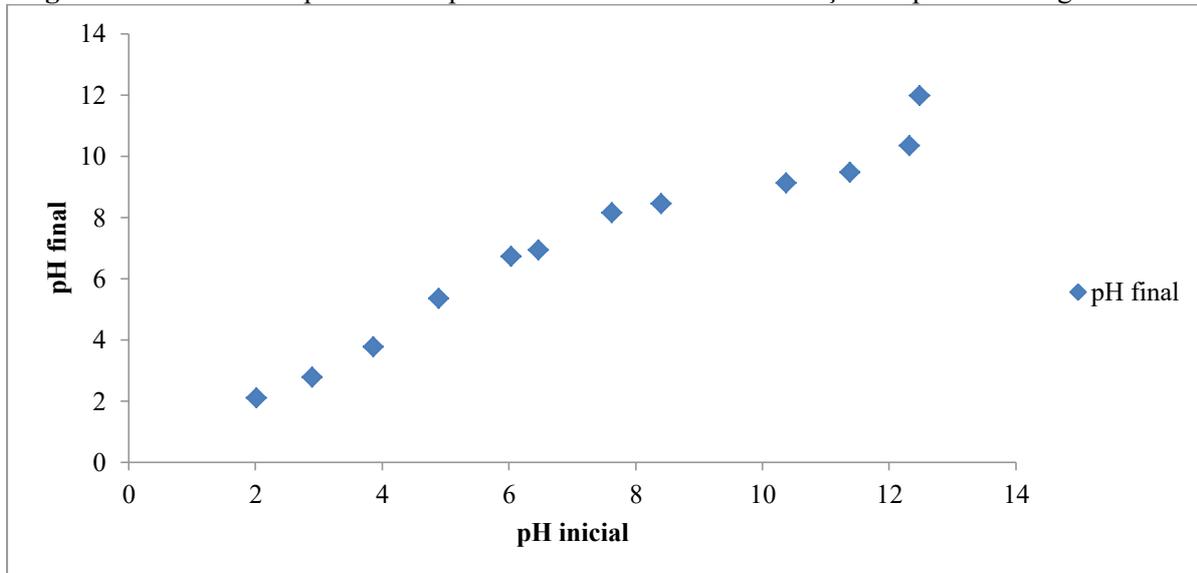
Material	Análise EDS	Análise FITR
Brita	Dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de cálcio (CaO) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ )	OH (fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos), C-H (alcanos), C=O (cetonas, ácidos carboxílicos e aldeído), $\text{CO}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{CaCO}_3$ , feldspato ((K, Na, Ca) $(\text{Si, Al})_4 \text{O}_8$ )
RCC	Dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de cálcio (CaO)	OH (fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos), C-H (alcanos), C=O (cetonas, ácidos carboxílicos e aldeído), $\text{CO}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{CaCO}_3$ , feldspato ((K, Na, Ca) $(\text{Si, Al})_4 \text{O}_8$ )
<i>Grits</i>	Óxido de cálcio (CaO), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), óxido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ) e óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ )	OH (fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos), C-H (alcanos), C=O (cetonas, ácidos carboxílicos e aldeído), $\text{CaCO}_3$ , $\text{CO}_3$
<i>Dregs</i>	Óxido de cálcio (CaO), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), óxido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ) e óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ )	OH (fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos), C-H (alcanos), C=O (cetonas, ácidos carboxílicos e aldeído), $\text{CaCO}_3$ , $\text{CO}_3$
Sabugo	Carbono, oxigênio e potássio (lignina, hemicelulose e celulose)	OH, C-H, C=O, C=C e C-O (celulose, hemicelulose e lignina)
Esterco	Carbono, oxigênio, potássio e cloro (lignina, hemicelulose e celulose)	OH, C-H, C=O, C=C e C-O (celulose, hemicelulose e lignina)

**Fonte:** Autor, (2022).

No ponto do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , ocorre o equilíbrio entre os íons positivo e negativo do adsorvente. A partir disso, o pH abaixo do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  faz com que o material possua característica de capacidade de

troca aniônica e o pH acima tenha característica de troca catiônica. Na brita, o  $pH_{pcz}$  foi de 8,8 e o pH final constante tiveram valores entre 8,16 e 9,47 (Figura 23).

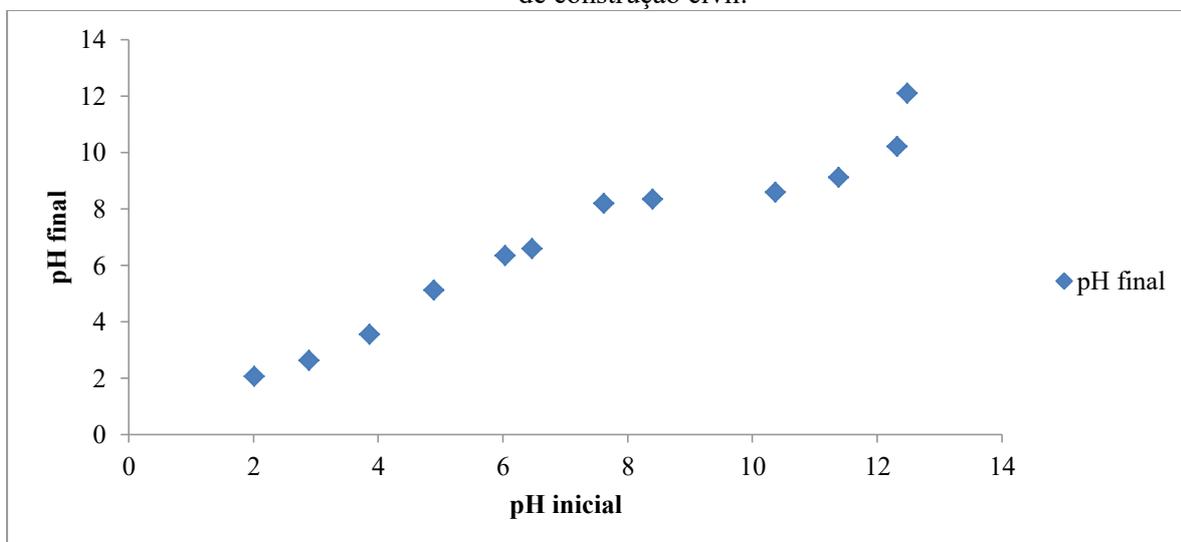
**Figura 23** – Valores de pH inicial e pH final no ensaio de determinação do ponto de carga zero da brita.



Fonte: Autor, (2022).

Já o resíduo da construção civil mostra que o resultado do  $pH_{pcz}$  foi próximo ao da brita, com um valor de 8,55 e o valor do pH final teve resultados entre 8,18 e 9,11 (Figura 24).

**Figura 24** - Valores de pH inicial e pH final no ensaio de determinação do ponto de carga zero do resíduo de construção civil.

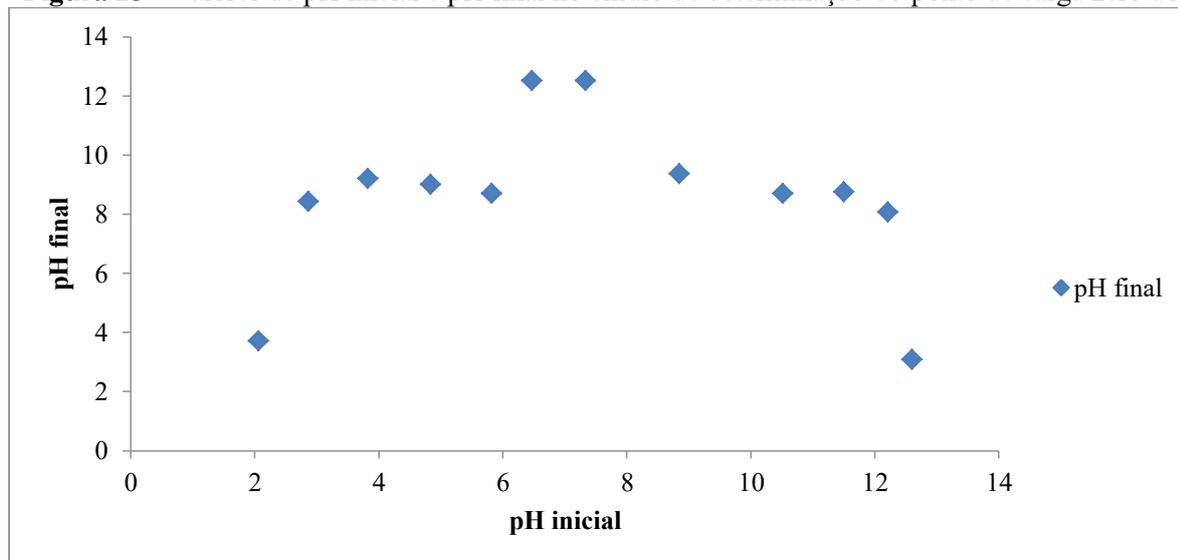


Fonte: Autor, (2022).

Nos resíduos da indústria de celulose, *grits* e *dregs*, o pH do ponto de carga zero foi 8,78 para os *grits* e 9,50 para os *dregs*. Pelas Figuras 25 e 26, temos o resultado pH final relacionado

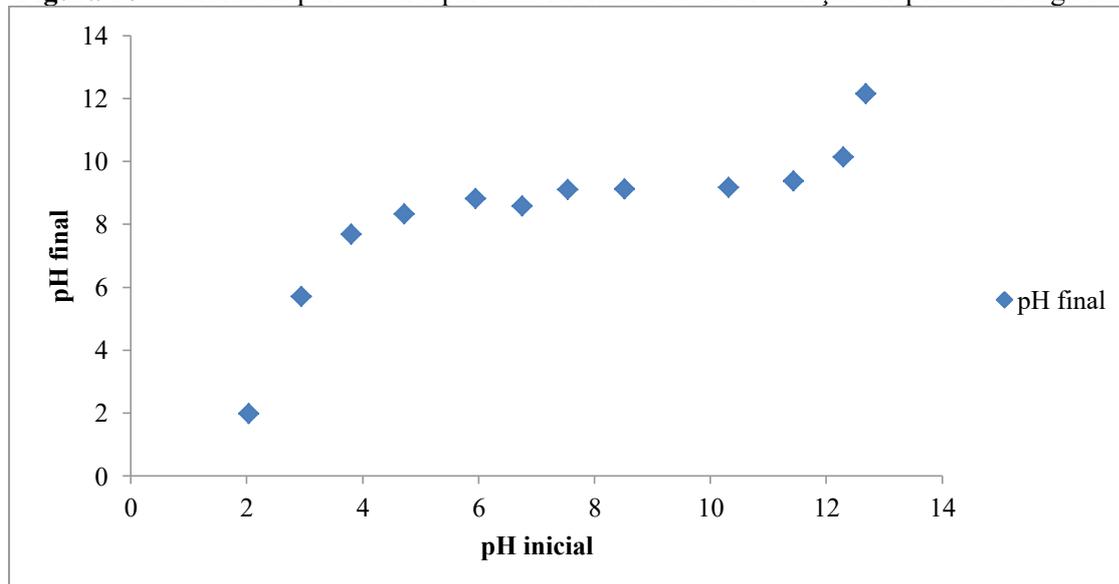
ao pH inicial dos materiais. No *grits*, os valores do pH final constantes foram de 8,07 a 9,37 e, para os *dregs*, foram de 8,32 a 9,37.

**Figura 25** - Valores de pH inicial e pH final no ensaio de determinação do ponto de carga zero do *grits*.



Fonte: Autor, (2022).

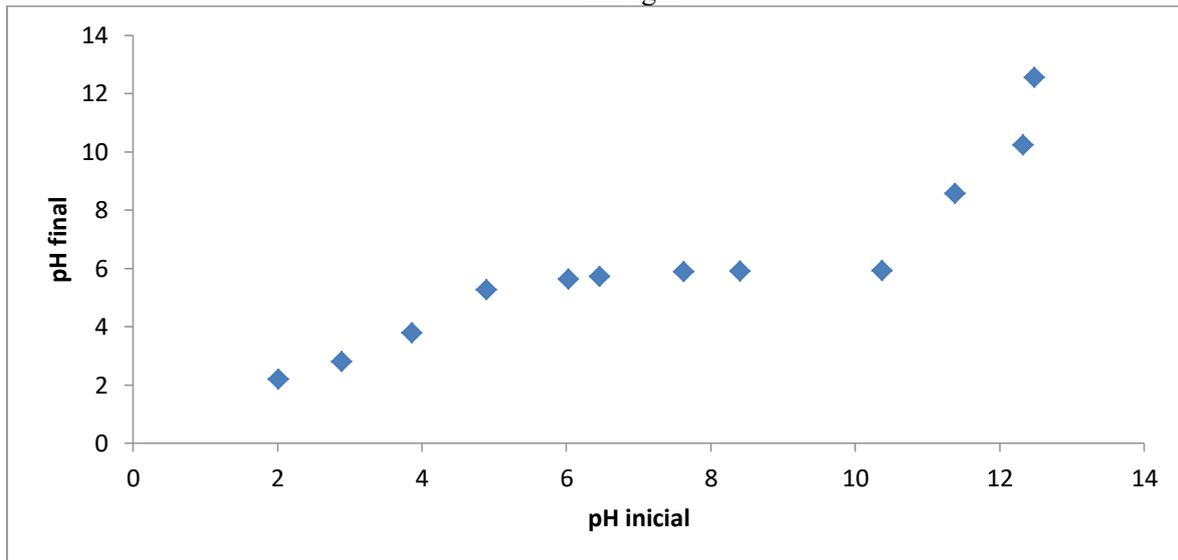
**Figura 26** - Valores de pH inicial e pH final no ensaio de determinação do ponto de carga zero do *dregs*.



Fonte: Autor, (2022).

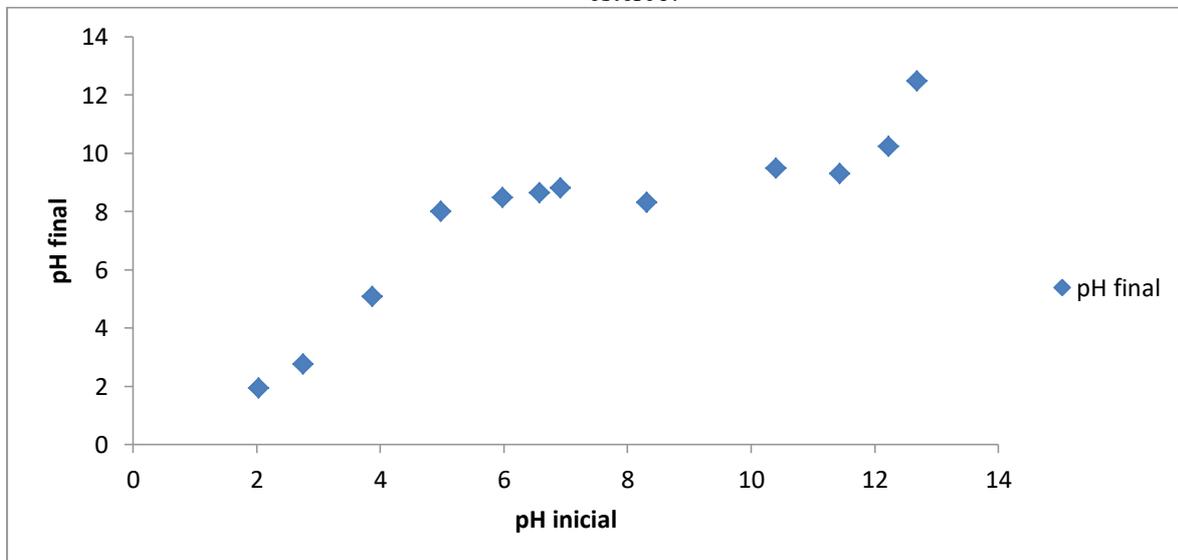
Nos materiais orgânicos, o  $pH_{pcz}$  teve valores de 5,73 para o sabugo e 8,72 para o esterco. Os resultados do pH final com valores constantes ficaram entre 5,27 e 5,93 para o sabugo e 8,01 a 9,48 para o esterco, conforme as Figuras 27 e 28.

**Figura 27** - Valores de pH inicial e pH final no ensaio de determinação do ponto de carga zero do sabugo.



Fonte: Autor, (2022).

**Figura 28** - Valores de pH inicial e pH final no ensaio de determinação do ponto de carga zero do esterco.



Fonte: Autor, (2022).

Os resultados do  $pH_{pcz}$  dos materiais utilizados para preenchimento dos *wetlands* estão apresentados na Tabela 8. O  $pH_{pcz}$  dos materiais teve a maioria dos resultados na faixa de 8, apenas o sabugo e o *dregs* tiveram valores fora desse intervalo. O sabugo apresentou o menor valor do  $pH_{pcz}$ , com 5,73, e o *dregs* o maior, com 9,5.

**Tabela 8** - Ponto de carga zero dos materiais utilizados para preenchimento dos *wetlands*.

Material	$pH_{pcz}$
Brita	8,8

RCC	8,55
<i>Dregs</i>	9,5
<i>Grits</i>	8,78
Sabugo	5,73
Esterco	8,72

Fonte: Autor, (2022).

O extrato lixiviado dos materiais apresentou uma baixa concentração para os metais analisados neste estudo, considerando o valor máximo permitido em efluentes de 1,0 mg.L<sup>-1</sup> para o Cu, 5,0 mg.L<sup>-1</sup> pra o Zn e 1,0 mg.L<sup>-1</sup> para o Mn (Referência à CONAMA 430/2011). Apenas os extratos lixiviados dos materiais da indústria de celulose, *dregs* e substrato orgânico (esterco) excederam a concentração de 1 mg.L<sup>-1</sup> estabelecida para o metal Mn (Tabela 9).

**Tabela 9** - Resultado da concentração em mg.L<sup>-1</sup> de metais dos materiais utilizados para preenchimento dos *wetlands* pelo teste de lixiviação.

	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>
<b>Brita</b>	0,046	0,892	0,024	0,038
<b><i>Dregs</i></b>	0,010	0,002	0,072	1,135
<b><i>Grits</i></b>	0,019	0,002	0,032	0,032
<b>RCC</b>	0,022	0,034	0,058	0,334
<b>Sabugo</b>	0,308	0,317	0,708	0,643
<b>Esterco</b>	0,211	2,173	0,281	2,398

Fonte: Autor, (2022).

## 5.2 Monitoramento das unidades *wetlands*

### 5.2.1 Fase de adaptação das unidades

Nas Tabelas 10, 11 e 12, estão apresentados os resultados médios, desvio padrão, mínimo e máximo dessas análises durante a fase de adaptação. O pH apresentou resultado médio de 5,0 na WC1 (brita), 7,8 na WC2 (*Dregs/Grits*) e 6,4 na WC3 (RCC). Nessa fase de adaptação, o WC2 teve a maior variação dos resultados, com um desvio padrão de 1,30 e um máximo chegando a 11,44. Os componentes químicos (óxido de cálcio e carbonato de cálcio, majoritariamente) do material da unidade WC2, *dregs* e *grits*, justificam este alto valor de pH observado na primeira alimentação/esvaziamento da unidade.

O WC1 foi a unidade que apresentou o menor pH nessa fase, tendo um valor mínimo de 4,7 e média de 5,0. O WC3 teve um pH mínimo de 5,8 e média de 6,3 durante a fase de adaptação. Diferente do WC2, WC1 e WC3 possuem como principais componentes dióxido de sílica (SiO<sub>2</sub>), óxido de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e, em menor destaque, óxido de cálcio (CaO).

Os resultados da condutividade se mostraram altos nesta fase de adaptação, com o WC2 possuindo um valor duas vezes maior que as outras unidades. Esses valores altos podem ser devido à decomposição de compostos orgânicos degradáveis e à liberação de íons, comportamento também relatado no *wetland* do estudo de Singh e Chakraborty (2022). O maior valor observado no WC2 pode estar relacionado à solubilidade do óxido de cálcio em água e, conseqüentemente, à presença dos íons.

A temperatura teve pouca variação nos resultados. Isso seria esperado pelo fato das unidades terem sido acondicionados em estufa, evitando as interferências climáticas. Em relação a turbidez, os *wetlands* tiveram um aumento do resultado em comparação com a água potável de alimentação; no entanto, como a fase de adaptação é para estabilização das unidades, é comum a ocorrência de “limpeza” no primeiro momento de funcionamento. Fato esse que explica também a presença dos metais analisados no efluente sem ter ocorrido a alimentação com a DAM, no momento dessa “limpeza” os materiais utilizados como meio suporte lixiviam os elementos com mobilidade. No resultado do teste de lixiviação, foi perceptível a presença desses metais.

A configuração das unidades *wetland* foi constituída por 9,61% de esterco (como inóculo bacteriano) e 25% de sabugo (como fonte orgânica), o que explica os elevados valores na concentração da DQO no efluente dos WCs. No entanto, o WC2 teve um resultado médio inferior, que pode estar relacionado à característica do material suporte utilizado. Os *dregs* e *grits* são materiais de menor granulometria, fazendo com que o sistema retenha substâncias por mecanismos de absorção/adsorção, e isso corrobora com os menores valores de turbidez observados na unidade WC2.

**Tabela 10** – Estatística descritiva dos resultados dos parâmetros químicos do efluente da WC1 na fase de adaptação (WC1 = brita).

Parâmetros	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
pH	5,0	0,3	4,6	5,9
Eh (mV)	36,00	98,44	-168,90	166,50
Condutividade (uS/cm)	875,77	1130,17	90,00	3673,00
Temperatura (°C)	23,85	1,80	21,46	27,37
Turbidez (UNT)	186,02	176,54	32,90	653,00

DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	1074,33	-	1074,33	1074,33
Cu (mg.L <sup>-1</sup> )	0,06	0,00	0,00	0,00
Zn (mg.L <sup>-1</sup> )	0,08	0,01	0,06	0,07
Mn(mg.L <sup>-1</sup> )	0,47	0,05	0,04	0,12
Fe (mg.L <sup>-1</sup> )	2,21	0,21	0,33	0,62

Resultado médio da água potável de alimentação: pH = 7,2; Eh = 565 mV; Condutividade = 76 uS/cm e Turbidez = 1,1 UNT.

**Fonte:** Autor, (2022).

**Tabela 11** - Estatística descritiva dos resultados dos parâmetros químicos do efluente da WC2 na fase de adaptação (WC2 = *dregs e grits*).

Parâmetros	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
pH	7,8	1,3	6,4	11,4
Eh (mV)	-78,02	86,68	-230,00	40,20
Condutividade (uS/cm)	1769,33	2039,91	212,00	6562,00
Temperatura (°C)	23,59	1,90	21,23	27,24
Turbidez (UNT)	75,75	68,00	9,60	271,00
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	24,00	-	24,00	24,00
Cu (mg.L <sup>-1</sup> )	0,003	0,0003	0,001	0,001
Zn (mg.L <sup>-1</sup> )	0,06	0,0001	0,003	0,003
Mn(mg.L <sup>-1</sup> )	0,82	0,02	0,04	0,07
Fe (mg.L <sup>-1</sup> )	0,14	0,02	0,80	0,84

Resultado médio da água potável de alimentação: pH = 7,2; Eh = 565 mV; Condutividade = 76 uS/cm e Turbidez = 1,1 UNT.

**Fonte:** Autor, (2022).

**Tabela 12** - Estatística descritiva dos resultados dos parâmetros químicos do efluente da WC3 na fase de adaptação (WC3 = resíduos da construção civil).

Parâmetros	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo
pH	6,3	0,2	5,8	6,9
Eh (mV)	-48,14	61,83	-170,90	34,83
Condutividade (uS/cm)	804,06	680,88	139,00	2668,00
Temperatura (°C)	23,58	1,70	21,13	26,91
Turbidez (UNT)	84,04	42,62	40,50	172,00
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	361,00	-	361,00	361,00
Cu (mg.L <sup>-1</sup> )	0,05	0,0005	0,002	0,002
Zn (mg.L <sup>-1</sup> )	0,06	0,04	0,03	0,08
Mn(mg.L <sup>-1</sup> )	0,28	0,02	0,04	0,07
Fe (mg.L <sup>-1</sup> )	1,44	0,01	0,27	0,29

Resultado médio da água potável de alimentação: pH = 7,2; Eh = 565 mV; Condutividade = 76 uS/cm e Turbidez = 1,1 UNT.

**Fonte:** Autor, (2022).

### 5.2.2 Fase de alimentação com a DAM sintética

Após o término da fase de adaptação, quando as macrófitas se desenvolveram e adaptaram ao ambiente, foi iniciada a alimentação dos *wetlands* com a drenagem ácida sintética. As amostras foram coletadas diariamente, entre segunda a sexta-feira, e direcionadas para análise dos parâmetros químicos, sendo analisada a DAM sintética utilizada para tratamento, denominada como afluente, e o efluente após tratamento em cada unidade WC1, WC2 e WC3 nas quatro fases de estudo.

Os valores médios gerais e desvio padrão da turbidez (WC1=20,92 UNT  $\pm$ 17,29); (WC2=6,69 UNT  $\pm$ 7,27) e (WC3=18,26 UNT  $\pm$ 18,9) no efluente das três unidades WC foram superiores ao valor médio e o desvio padrão da DAM sintética (2,10 UNT  $\pm$ 0,89) em todas as fases estudadas. Na fase I, os valores médios e desvio padrão em cada unidade foram de 27,62 UNT ( $\pm$ 20,67) no WC1, 12,18 UNT ( $\pm$ 10,56) no WC2 e 36,67 UNT ( $\pm$ 22,10) no WC3.

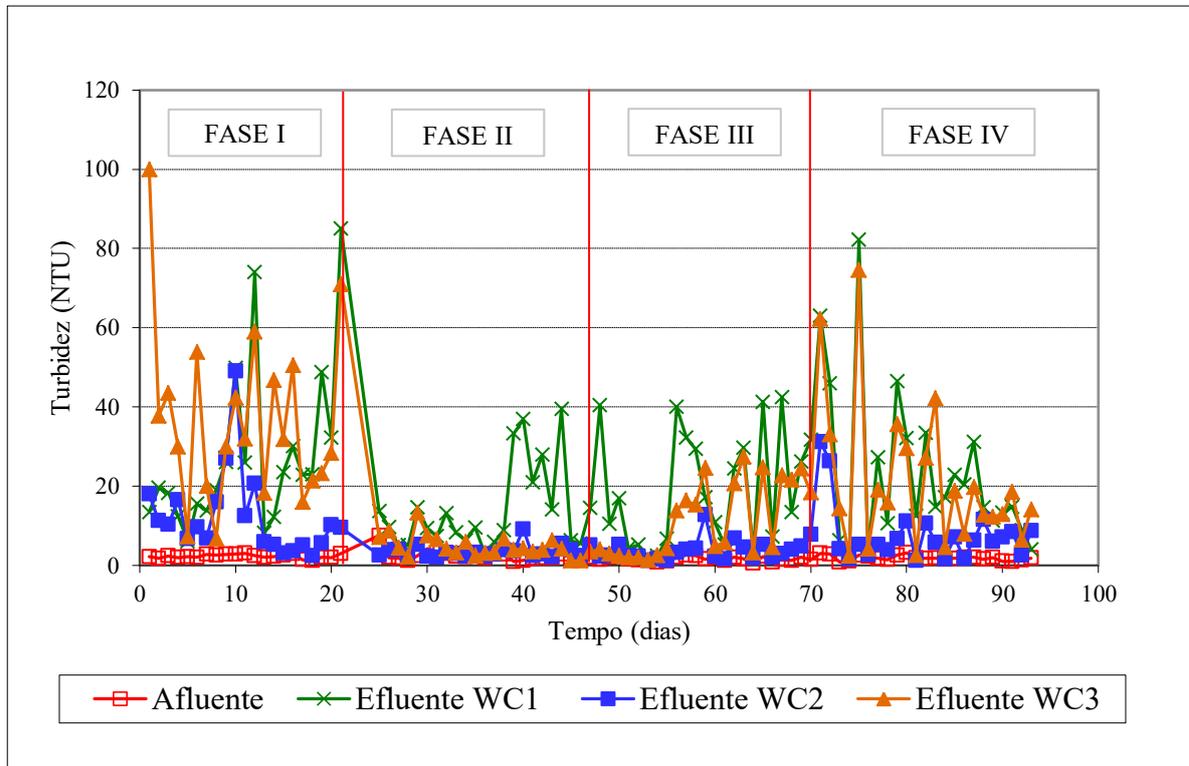
Durante a fase II, a turbidez nos três *wetlands* apresentou uma diminuição, se comparada à fase I, com resultado médio e desvio padrão de 15 UNT ( $\pm$ 11,71) no WC1; 3,47 UNT ( $\pm$ 1,58) no WC2 e 4,8 UNT ( $\pm$ 2,67) no WC3. No entanto, da fase III para a fase IV, a turbidez apresentou um aumento em todas as unidades. O WC1 teve uma turbidez média e desvio padrão de 18,32 UNT ( $\pm$ 13,78) na fase III e 23,47 UNT ( $\pm$ 20,04) na IV, e isso ocorreu também no WC2, com 3,9 UNT ( $\pm$ 2,68) e 7,73 UNT ( $\pm$ 7,34), e no WC3, com 12,11 UNT ( $\pm$ 9,57) e 21,36 UNT ( $\pm$ 18,38) da fase III para a IV, respectivamente.

A partir dos resultados apresentados (Figura 29), valores médios e desvio padrão, é perceptível que a turbidez na unidade WC2 apresentou menor variação nos resultados em todas as fases. Os materiais do meio suporte nessa unidade, *dregs* e *grits*, são de menor granulometria, o que, conseqüentemente, torna o meio mais compacto no *wetland* se comparado com as demais unidades, brita e o RCC, que tinham maior granulometria. A menor granulometria favorece a retenção de partículas sólidas, sendo um fator importante para menor valor da turbidez.

Em um estudo utilizando o *wetland* para tratamento da DAM, as concentrações de sólidos dissolvidos totais no efluente foram superiores às do afluente. O autor cita que o motivo desse acontecimento é a dissolução da matéria orgânica liberada pelo *wetland*, mas esse valor diminui com tempo de detenção mais curto (NGUYEN et al., 2022). Nas unidades de tratamento, foi

verificado que a matéria orgânica, em específico do esterco, ocorreu sua dissolução. Ao final do experimento, quando foi realizada a desmontagem das unidades, a matéria orgânica tinha sido dissolvida e estava presente em todo meio do sistema, da parte superior até a inferior.

Figura 29 – Resultados de turbidez da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = *dregs* e *grits*, e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.



**Fonte:** Autor, (2022).

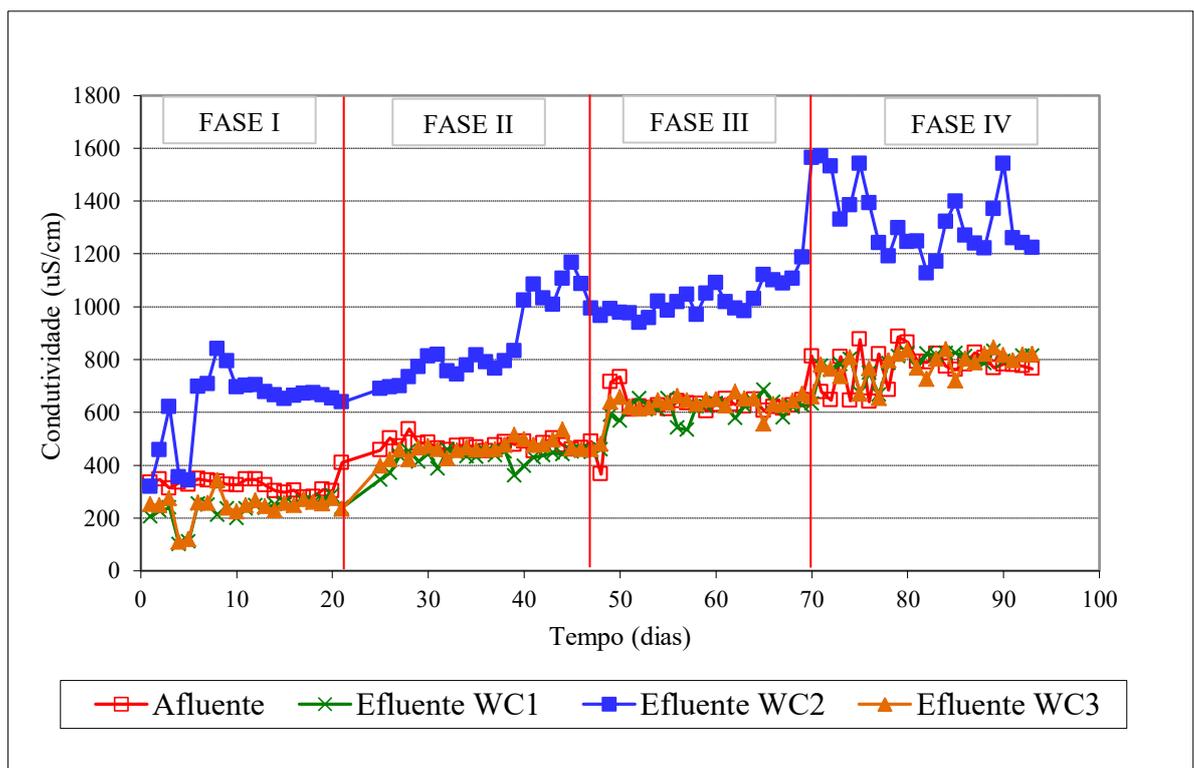
A condutividade elétrica apresentou aumento progressivo entre as fases em todas as unidades (Figura 30), fato que era esperado devido ao aumento na carga de metais no afluente. Os valores médios e o desvio padrão da condutividade de todas as fases estudadas foram de 519,82 uS/cm ( $\pm 0,31$ ) no WC1, 974,7 uS/cm ( $\pm 0,41$ ) e 536,7 uS/cm ( $\pm 0,38$ ) no WC3, já a DAM sintética teve valor de 557,0 uS/cm ( $\pm 0,31$ ).

Os valores da condutividade do WC2 foram superiores em todas as fases, comparando com as demais unidades. Na primeira fase, a condutividade média e o desvio padrão foram de 230,2 uS/cm ( $\pm 45,9$ ) no WC1, de 628,4 uS/cm ( $\pm 140,1$ ) no WC2 e de 243,4 uS/cm ( $\pm 49$ ) no WC3. Na segunda fase, os resultados médios no WC1 foram de 428,5 uS/cm ( $\pm 32,2$ ), de 873,4 uS/cm ( $\pm 150,5$ ) no WC2 e de 464,6 uS/cm ( $\pm 29,7$ ) no WC3. Esse aumento da condutividade se manteve pelas fases III e IV: na terceira, as médias foram de 615,2 uS/cm ( $\pm 36,2$ ) no WC1, 1055,0 uS/cm ( $\pm 129,5$ ) no WC2 e 638,6 uS/cm ( $\pm 24,9$ ) no WC3; na quarta fase, a condutividade

média foi de 788,2 uS/cm ( $\pm 43,3$ ) no WC1, 1319,7 uS/cm ( $\pm 127,0$ ) no WC2 e 782,1 uS/cm ( $\pm 51,2$ ) no WC3.

Os maiores resultados de condutividade elétrica para a WC2 podem estar associados à presença de sódio e cálcio no efluente. Em uma pesquisa utilizando o *dregs* e *grits* para avaliação do uso desses materiais como cobertura em aterro, foi verificado que seu lixiviado possuía condutividade até seis vezes maior do que a unidade experimental controle, explicando esse resultado pelas concentrações significativas de sódio (FARAGE, 2018).

**Figura 30** – Resultados da condutividade da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = *dregs* e *grits*, e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.



Fonte: Autor, (2022).

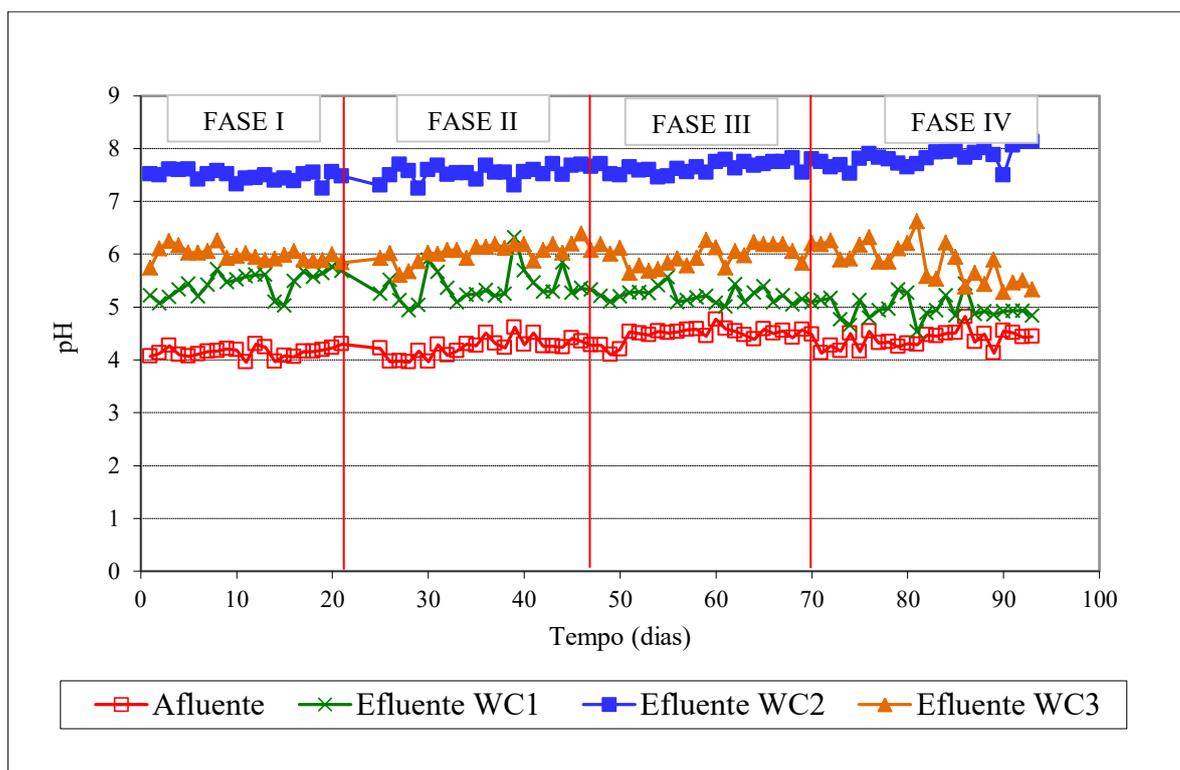
Na análise de pH, os *wetlands* apresentaram um aumento em relação a DAM sintética de alimentação, como apresentado na Figura 31. O melhor desempenho em neutralizar a acidez da DAM sintética de pH em 3,9 a 4,8 ( $\pm 0,04$ ) foi observado para a configuração da unidade WC2 apresentando valor mínimo de pH 7,2; máximo de 8,1 e média de 7,6. Os valores de pH da unidade WC1 ficaram compreendidos entre 4,5 e 6,3 com média de 5,2 e, na unidade WC3, entre 5,2 e 6,6 e média de 5,9. Os compostos alcalinos como carbonato e hidróxidos, presentes nos *dregs* e *grits*, reagem com o íon de hidrogênio, neutralizando ou aumentando o pH do afluente e proporcionando a remoção de metais por precipitação (FARAGE, 2018). As

caracterizações realizadas dos *dregs* e *grits*, EDS e FTIR, mostram que esses materiais possuem uma predominância de carbonato de cálcio, hidróxidos e óxidos de cálcio, compostos que neutralizam a acidez da DAM sintética pela equação:  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + 2\text{OH}^-$ . Em um estudo utilizando conchas como meio suporte no tratamento da DAM, NGUYEN et al. (2022), tiveram também um bom resultado na neutralização das águas ácidas, pelo fato das conchas possuir o  $\text{CaCO}_3$  em sua composição.

Já no WC1 e no WC3 o aumento do pH pode ter ocorrido pela presença do óxido de cálcio (CaO) na composição da brita e RCC, pois o CaO em contato com a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) produz o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), que é uma base forte capaz de produzir alcalinidade em meio aquoso pela liberação do íon  $\text{OH}^-$ . No entanto, o óxido de cálcio não é o composto principal na composição desses materiais. Outro possível processo responsável pela neutralização do pH nos *wetlands* é a degradação anaeróbia da matéria orgânica, que produz alcalinidade, aumentando o pH do meio.

Em um estudo utilizando dois *wetlands* preenchidos com agregado calcário (brita) e material orgânico (composto de cogumelo, lasca de madeira e areia) no tratamento da DAM, foi verificado que não houve um aumento significativo do pH no efluente. A mediana dos resultados apresentados no pH do afluente foram de 6,3 e no efluente de 6,7 (LABAR e NAIRN, 2018). Dessa forma, assim como nesse estudo, vemos que a neutralização do pH na unidade com a brita é menor.

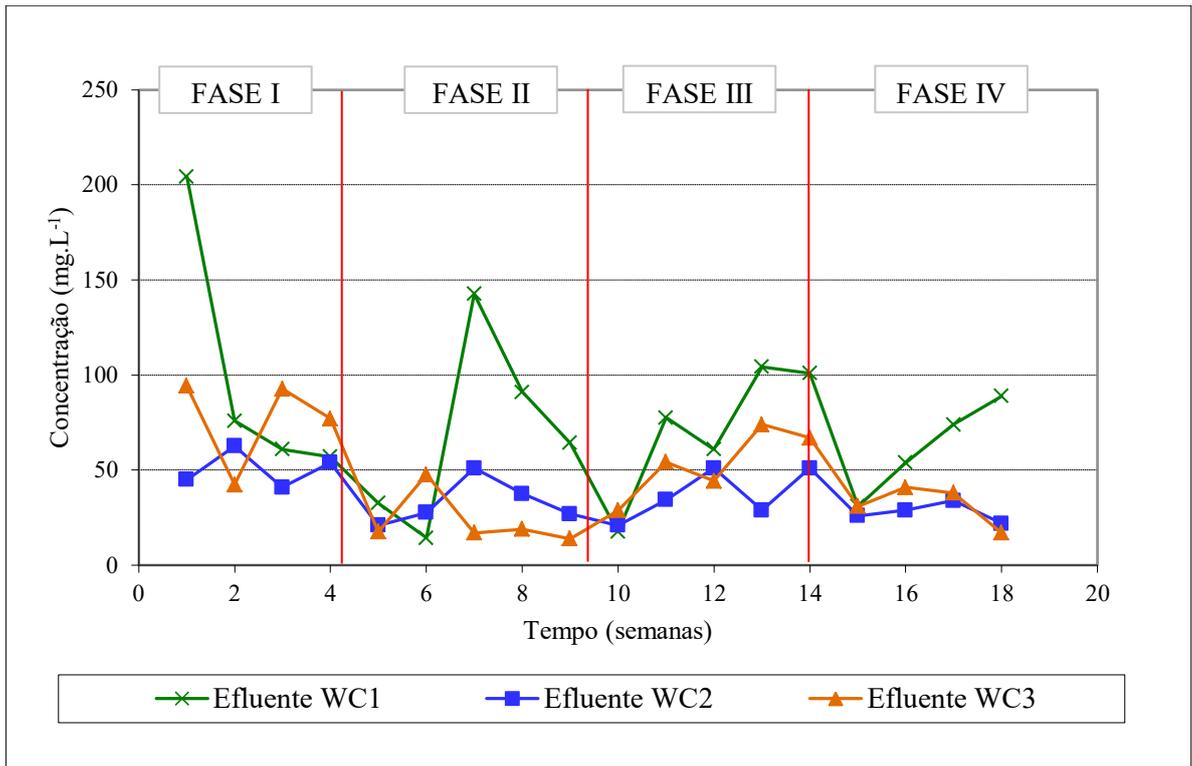
**Figura 31** - Resultados de pH da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = *dregs* e *grits*, e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.



**Fonte:** Autor, (2022).

A quantificação da demanda química de oxigênio (DQO) apresentou nas unidades um valor médio de  $75,17 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 45,55$ ) no WC1,  $35,90 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 12,84$ ) no WC2 e  $45,40 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 26,16$ ) no WC3 durante todas as fases (Figura 32). O afluente da DAM sintética não possuía nenhuma fonte de matéria orgânica. No entanto, as unidades foram preenchidas com esterco e sabugo, justificando os valores da DQO. Durante as quatro fases do estudo, o WC1 apresentou em 10 semanas valores superiores em relação as outras unidades, a diferença de pH nas unidades pode ser o motivo desses resultados. Um pH ácido ou alcalino afeta a disponibilidade de oxigênio, pela redução da sua solubilidade, e a eficiência das bactérias responsáveis pela oxidação da matéria orgânica.

**Figura 32** - Resultados de DQO da DAM do efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = *dregs e grits*, e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.

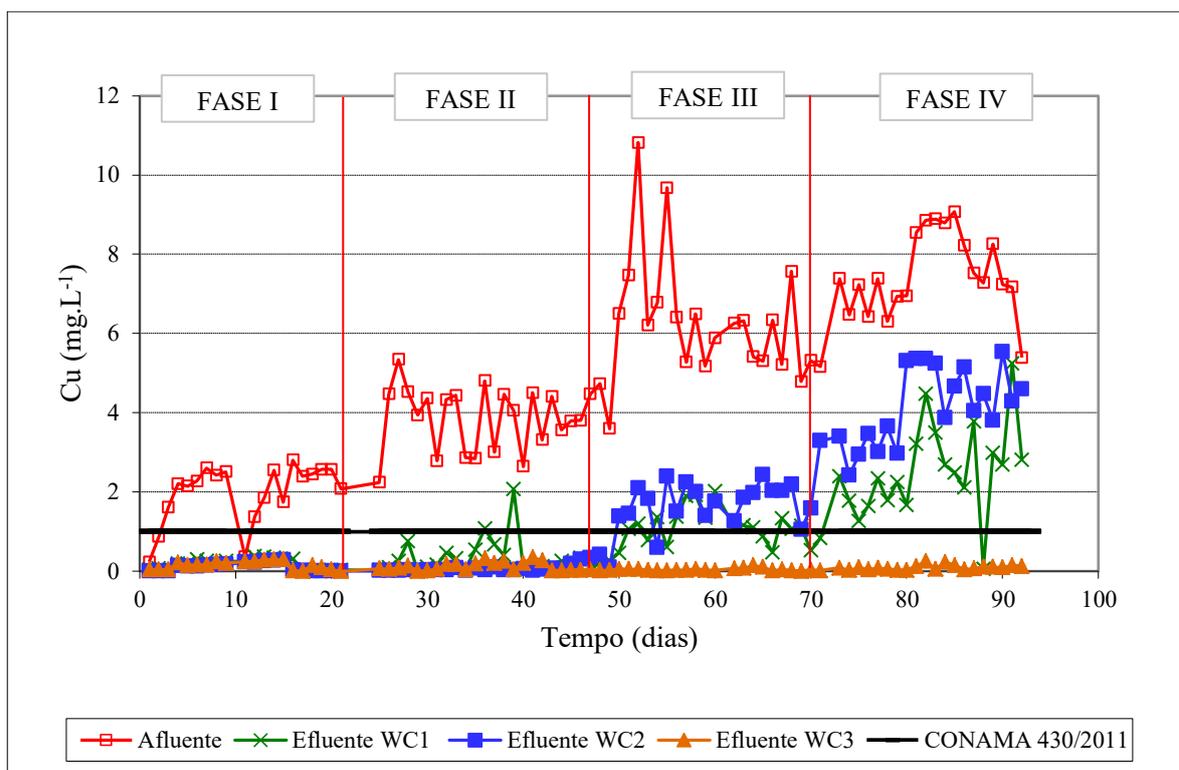


Fonte: Autor, (2022).

### 5.2.3 Remoção dos metais nas unidades *Wetlands*

Na Figura 33, é apresentada a evolução temporal da concentração do cobre no efluente das três unidades *wetlands*. Aplicando uma concentração de alimentação média de  $1,9 \text{ mgCuL}^{-1}$  durante a fase I, a concentração média do efluente do WC1 foi de  $0,17 \text{ mg.L}^{-1} (\pm 0,13)$ , com valor mínimo  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo  $0,37 \text{ mg.L}^{-1}$ . A concentração média residual do WC2 foi de  $0,11 \text{ mg.L}^{-1} (\pm 0,10)$ , mínimo  $0,002 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $0,28 \text{ mg.L}^{-1}$ . Enquanto, a unidade WC3 produziu um efluente com concentração média de cobre de  $0,15 \text{ mg.L}^{-1} (\pm 0,10)$ , variando de  $0,002 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $0,29 \text{ mg.L}^{-1}$ .

**Figura 33** - Concentração de cobre da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = *dregs* e *grits*, e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.



**Fonte:** Autor, (2022).

Durante a fase II, a concentração média aplicada foi  $3,90 \text{ mgCuL}^{-1}$  em cada unidade. A concentração média residual de cobre no efluente do WC1 foi de  $0,35 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,45$ ) com valor mínimo de  $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $2,06 \text{ mg.L}^{-1}$ . No WC2, a concentração média residual foi de  $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,11$ ), com valor mínimo de  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $0,41 \text{ mg.L}^{-1}$ . Por fim, pelo WC3, a concentração residual média de cobre apresentou valor de  $0,12 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,11$ ), com mínimo de  $0,007 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $0,34 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os efluentes das unidades WC2 e WC3 até a fase II apresentaram resultados de cobre inferior a  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , valor limite para lançamento de cobre conforme a Resolução CONAMA 430/2011, mostrando que a concentração aplicada nessas unidades foi eficiente no tratamento. No WC1, com uma eficiência de remoção nessa fase de  $91\%$  ( $\pm 11,2$ ) (Tabela 13), apresentou um percentual de  $8,6\%$  das amostras analisadas nessa fase com concentração superior a  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .

A partir da fase III, na qual a aplicação média de cobre foi  $6,3 \text{ mgCuL}^{-1}$ , o desempenho das unidades WC1 e WC2 começou a cair. A concentração média de cobre no efluente do WC1 foi  $1,10 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,48$ ) com valor mínimo de  $0,27 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $2,02 \text{ mg.L}^{-1}$ . No WC2, a concentração de cobre do efluente foi de  $1,67 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,59$ ), com valor mínimo  $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $2,43 \text{ mg.L}^{-1}$ . Já na unidade WC3, a concentração média de cobre no efluente foi de

0,05 mg.L<sup>-1</sup> ( $\pm 0,03$ ), com valor mínimo de 0,005 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 0,26 mg.L<sup>-1</sup>. A partir disso, podemos perceber que as unidades WC1 e WC2 atingiram a capacidade limite de concentração aplicada para o cobre, considerando como meta o limite estabelecido em legislação de 1,0 mg.L<sup>-1</sup> (CONAMA 430/2011). Das amostras coletadas na fase III, um percentual de 68% no WC1 e 91% no WC2 tiveram concentração superior a 1 mg.L<sup>-1</sup>.

Na fase IV, a concentração média aplicada de cobre foi de 7,3 mgCuL<sup>-1</sup>. A unidade WC1 (brita) apresentou a concentração média no efluente com valor de 2,47 mg.L<sup>-1</sup> ( $\pm 1,18$ ), mínimo de 0,06 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 5,24 mg.L<sup>-1</sup>. A concentração média de cobre no efluente do WC2 (*Grits* e *Dregs*) foi de 4,14 mg.L<sup>-1</sup> ( $\pm 0,96$ ), com valor mínimo de 2,42 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 5,54 mg.L<sup>-1</sup>; enquanto isso, a WC3 (RCC) foi a unidade com a maior remoção do cobre (eficiência média de 96%), com concentração média no efluente de 0,09 mg.L<sup>-1</sup> ( $\pm 0,06$ ), valor mínimo de 0,02 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 0,26 mg.L<sup>-1</sup>.

Considerando o valor máximo permitido de cobre de 1,0 mg.L<sup>-1</sup> para lançamento de efluentes em corpos de água, estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011, foi verificado que parte das amostras das unidades WC1 e WC2 produziram efluentes com valores superiores ao determinado pela legislação em 37,7% das amostragens para WC1 e 45,5% para WC2. Já na unidade WC3, 100% das amostragens do efluente apresentaram concentração inferior a 1 mg.L<sup>-1</sup>, mostrando que a unidade apresentou uma boa eficiência no tratamento deste metal. Essa eficiência no tratamento está relacionada ao pH do meio. GUTIERREZ; MATOS; ROSSMANN (2010) citam que a retenção do cobre no solo ocorre pela hidrólise de cátions, formando CuOH<sup>+</sup> em condições do pH superior a 6,0. Nessa condição de pH, o cobre se encontra em sua forma mais solúvel e, com a formação do hidróxido de cobre, a remoção do metal fica mais propícia, pois esse composto possui baixa solubilidade e tende a precipitar e adsorver em ácidos húmicos e óxidos de ferro e manganês, sendo considerado processos irreversíveis ou fracamente reversíveis. Das unidades analisadas, o WC3 foi o único que teve o pH próximo ou igual a 6, apresentando uma média de 5,9, enquanto o WC1 apresentou pH médio de 5,2 e o WC2, de 7,6.

Outra forma de remoção do cobre nas unidades é pela adsorção em matéria orgânica. NYQUIST E GREGER (2008) citam que o processo dominante para remoção de cobre é pela adsorção na matéria orgânica. ANJOS (2003) afirma que a adsorção do cobre ocorre por ligação em matéria orgânica, óxidos de ferro e manganês ou por minerais de argila. Os resíduos da construção civil, material de preenchimento do WC3, são provenientes de argila, como telha, tijolo, entre outros, materiais esses presentes no RCC analisado, podendo justificar a maior eficiência de remoção do cobre no WC3. Pela análise EDS, o RCC possui a predominância de

óxido de alumínio e dióxido de silício em sua composição, compostos que proporcionam a adsorção de íons metálicos.

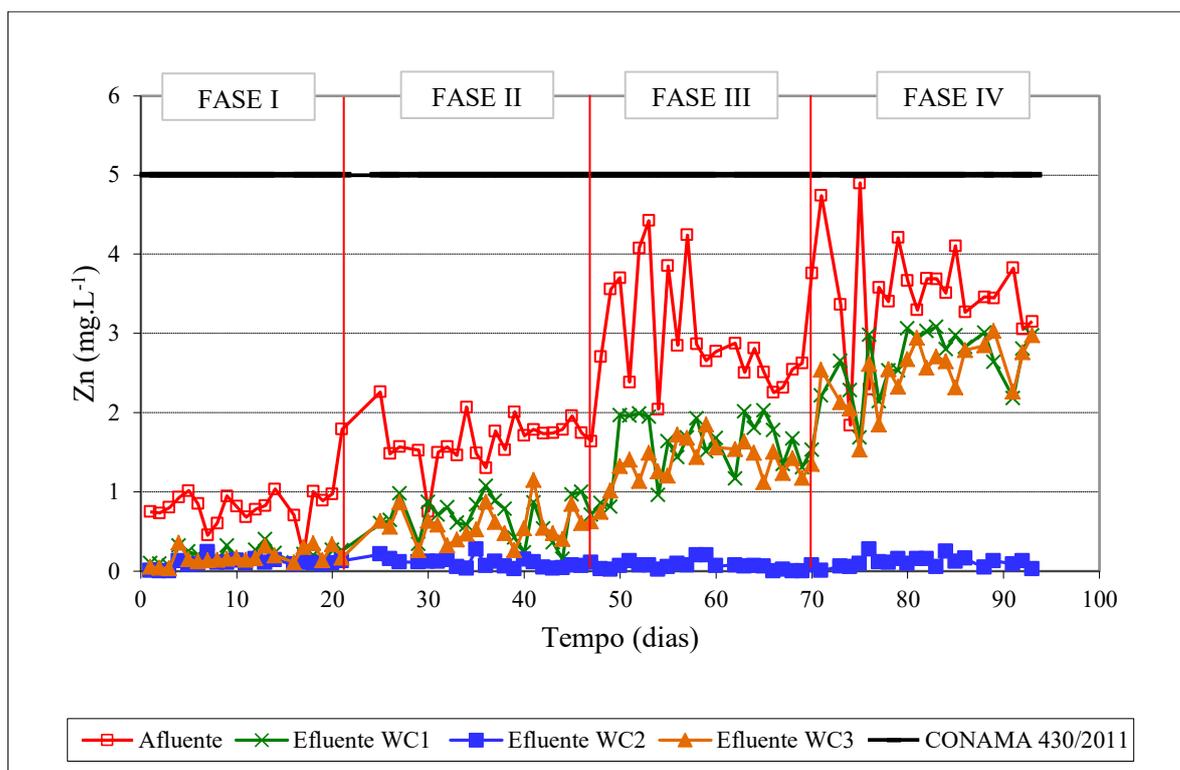
Em relação a eficiência, na Tabela 13 está apresentada a influência do pH médio na eficiência de remoção do cobre nos *wetlands* em cada fase. Nas fases I e II, todas as unidades tiveram um percentual de remoção superior a 88% e um pH médio variando de 5,3 a 7,5. A partir da fase III, WC1 e WC2 apresentaram uma diminuição na remoção do cobre, com 83% no WC1 e 74% no WC2, e o pH médio nessa fase diminuiu para 5,2 no WC1 e aumentou para 7,6 no WC2 em relação às fases I e II, se distanciando do pH 6, na qual ele pode ser precipitado. Na fase IV, WC1 e WC2 continuaram tendo uma diminuição na remoção do cobre e o pH se distanciando de 6, sendo que, no WC1, esses valores foram de 70% de remoção e pH médio de 4,9 e, no WC2, 49% de remoção e pH médio de 7,8. O WC3, unidade com maior eficiência de remoção, apresentou na fase III e IV uma remoção de 99% e pH médio de 5,9 e 5,8.

**Tabela 13** - Influência do pH médio na eficiência de remoção do cobre nos *wetlands* em cada fase.

Fase	WC1		WC2		WC3	
	pH	% remoção	pH	% remoção	pH	% remoção
1	5,4 ( $\pm 0,2$ )	88 ( $\pm 15,5$ )	7,4 ( $\pm 0,1$ )	92 ( $\pm 13,9$ )	5,9 ( $\pm 0,1$ )	89 ( $\pm 14,1$ )
2	5,3 ( $\pm 0,3$ )	91 ( $\pm 11,2$ )	7,5 ( $\pm 0,1$ )	98 ( $\pm 2,5$ )	6,0 ( $\pm 0,1$ )	97 ( $\pm 2,8$ )
3	5,2 ( $\pm 0,1$ )	83 ( $\pm 9,4$ )	7,6 ( $\pm 0,1$ )	74 ( $\pm 11,4$ )	5,9 ( $\pm 0,2$ )	99 ( $\pm 0,6$ )
4	4,9 ( $\pm 0,2$ )	70 ( $\pm 17,2$ )	7,8 ( $\pm 0,1$ )	49 ( $\pm 20,2$ )	5,8 ( $\pm 0,3$ )	99 ( $\pm 0,7$ )

O melhor desempenho na remoção do zinco foi obtido na unidade WC2, com concentração média de  $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$  no efluente, com valor mínimo de  $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $0,36 \text{ mg.L}^{-1}$ , apresentando um percentual de remoção médio de 93,7%. As unidades WC1 e WC3 apresentaram limitação de remoção do metal zinco com o aumento da carga do metal aplicada (Figura 34). Na fase I, aplicando uma concentração média de zinco de  $0,85 \text{ mgZn.L}^{-1}$ , a concentração média de zinco no efluente das unidades foi de  $0,20 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,05$ ) no WC1 com valor mínimo  $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo  $0,40 \text{ mg.L}^{-1}$ , no WC2 a concentração média foi de  $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,09$ ) com mínimo de  $0,004 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $0,240 \text{ mg.L}^{-1}$  e, no WC3,  $0,18 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,10$ ) com mínimo de  $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $0,36 \text{ mg.L}^{-1}$ .

**Figura 34** – Concentração de zinco da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = *dregs* e *grits*, e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.



**Fonte:** Autor, (2022).

A partir da fase II, com o aumento da concentração aplicada nas unidades, WC1 e WC3 tiveram um aumento na concentração de zinco no efluente. A concentração média de zinco aplicado nas fases II, III e IV foi de  $1,70 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $3,01 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $3,49 \text{ mg.L}^{-1}$ , respectivamente. Nas unidades, a concentração média de Zn no WC1 durante a fase II foi de  $0,69 \pm 0,25 \text{ mg.L}^{-1}$  com valor mínimo de  $0,15 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $1,07 \text{ mg.L}^{-1}$  na fase III de  $1,63 \pm 0,35 \text{ mg.L}^{-1}$  com mínimo de  $0,82 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo  $2,21 \text{ mg.L}^{-1}$  e, na fase IV,  $2,67 \pm 0,39 \text{ mg.L}^{-1}$  com mínimo de  $1,68 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $3,09 \text{ mg.L}^{-1}$ . Já no WC3, a concentração na fase II foi de  $0,58 \pm 0,21 \text{ mg.L}^{-1}$  com valor mínimo de  $0,26 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $1,15 \text{ mg.L}^{-1}$ , na fase III  $1,41 \pm 0,22 \text{ mg.L}^{-1}$  com mínimo de  $0,22 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $1,85 \text{ mg.L}^{-1}$  e, na fase IV,  $2,50 \pm 0,39 \text{ mg.L}^{-1}$  com mínimo de  $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $3,03 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Enquanto isso, no WC2, a concentração média do zinco no efluente variou de  $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $0,11 \text{ mg.L}^{-1}$ , com resultados mais homogêneos e apresentando uma boa remoção com um percentual entre 86 a 97% (Tabela 14). Durante a fase II, a concentração média de zinco no WC2 foi de  $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,06$ ), com valor mínimo de  $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $0,28 \text{ mg.L}^{-1}$ ; na fase III,  $0,70 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,05$ ) com mínimo de  $0,0002 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $1,64 \text{ mg.L}^{-1}$ , e; na fase IV,  $0,11 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,07$ ) com mínimo de  $0,006 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $2,15 \text{ mg.L}^{-1}$ . Pelos resultados,

podemos perceber que o WC2 apresentou a menor concentração de zinco, sendo a unidade com o maior valor de pH. O pH e o Eh são parâmetros de grande influência nos processos geoquímicos dos metais, para o zinco a precipitação acontece em pH 7,0 (ANJOS, 2003). Com isso, o processo de remoção do zinco na WC2 ocorreu pela precipitação do metal, na qual o pH médio geral foi de 7,6. No WC1 e no WC3, os valores de pH médio foram de 5,2 e 5,9, respectivamente, não alcançando o pH necessário para a precipitação do metal.

Pela Resolução CONAMA 430/2011, a concentração máxima permitida para lançamento de zinco total é de 5,0 mg.L<sup>-1</sup>, porém as concentrações aplicadas nas unidade não foram superiores a 5 mg.L<sup>-1</sup>. Analisando a porcentagem de remoção do zinco em cada *wetland* e a influência do pH, Tabela 14, no WC1 houve uma ligeira queda nos valores do pH, o que, consequentemente, diminuiu de forma drástica a eficiência de remoção do metal, de 75% em pH 5,4 para 28% em pH 4,9, ao contrário do WC2, que, com o aumento do pH, teve aumento da eficiência de remoção, sendo 86% de eficiência de remoção na primeira fase em pH 7,4 e 97% de eficiência de remoção em pH 7,8. No WC3, o pH médio na primeira fase foi de 5,9, apresentando eficiência de remoção de 75%, enquanto, na quarta fase, a eficiência de remoção caiu para 32% com pH de 5,8, mostrando que o menor valor do pH influenciou na remoção do zinco.

**Tabela 14** - Influência do pH médio na eficiência de remoção do zinco nos *wetlands* em cada fase.

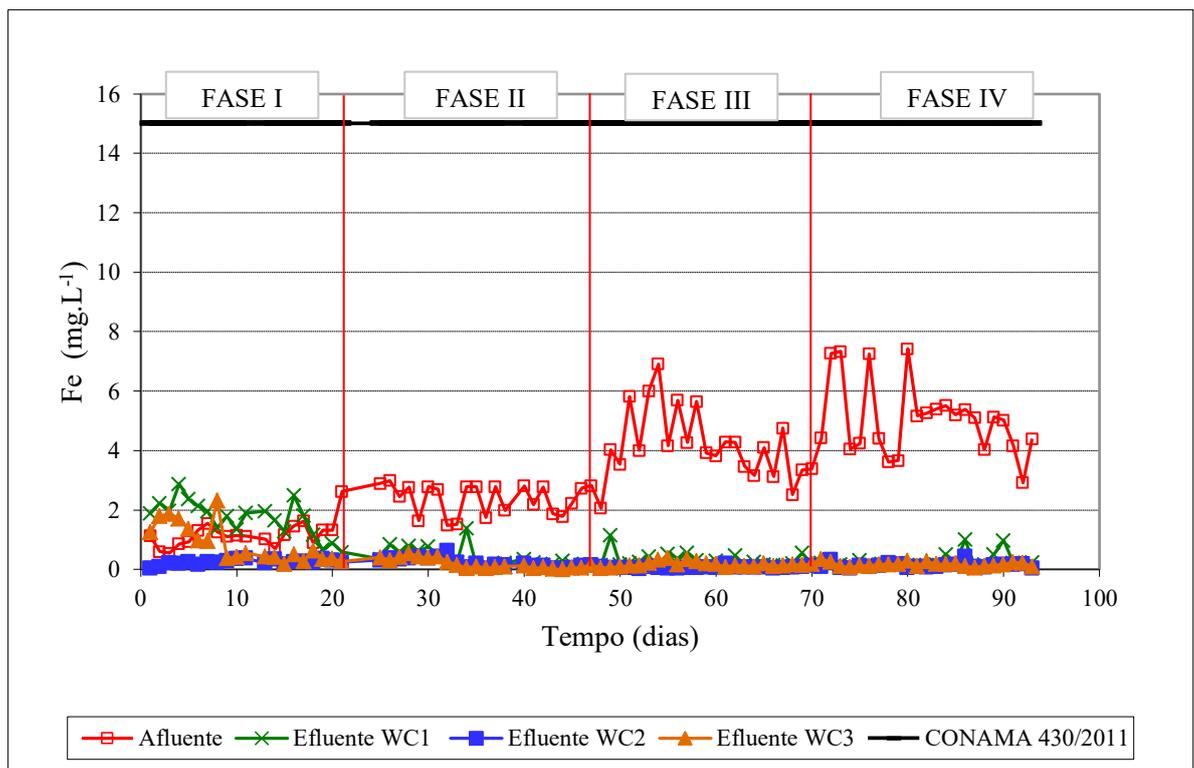
Fase	WC1		WC2		WC3	
	pH	% remoção	pH	% remoção	pH	% remoção
1	5,4 (±0,2)	74 (±21,2)	7,4 (±0,1)	86 (±13,7)	5,9 (±0,1)	75 (±30,0)
2	5,3 (±0,3)	56 (±23,4)	7,5 (±0,1)	94 (±4,4)	6,0 (±0,1)	64 (±16,9)
3	5,2 (±0,1)	47 (±19,6)	7,6 (±0,1)	98 (±2,0)	5,9 (±0,2)	53 (±16,5)
4	4,9 (±0,2)	28 (±31,7)	7,8 (±0,1)	97 (±2,6)	5,8 (±0,3)	32 (±29,3)

Na Figura 35, está apresentada a evolução temporal da concentração do ferro no efluente em cada unidade *wetland*. Na fase I, a concentração média de ferro aplicado nos *wetlands* foi 1,13 mgFeL<sup>-1</sup> (±0,5), e as unidades apresentaram as seguintes concentrações média de ferro no efluente: WC1 - 1,72 mg.L<sup>-1</sup> (±0,6) com mínimo de 0,58 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 2,87 mg.L<sup>-1</sup>, WC2 - 0,24 mg.L<sup>-1</sup> (±0,08) com mínimo de 0,05 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 0,38 mg.L<sup>-1</sup> e WC3 - 0,85 mg.L<sup>-1</sup> (±0,64) com mínimo de 0,18 mg.L<sup>-1</sup> e máximo 2,31 mg.L<sup>-1</sup>. O WC1 e o WC3, durante essa primeira fase, tiveram amostras com concentração de ferro superior ao afluente, com um percentual de 85% das amostras do WC1 e 30% das do WC3 superiores ao afluente. Os materiais de preenchimento dessas unidades foram brita no WC1 e RCC no WC3. Na caracterização por

EDS, foi notada a presença de presença de ferro relacionado ao óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e, pelo teste de lixiviação, a concentração de ferro na brita foi de  $0,89 \text{ mg.L}^{-1}$  e, no RCC, de  $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$ , podendo explicar o motivo da maior concentração de ferro nessas unidades na fase inicial.

A partir da fase II, com concentração média de ferro aplicado no afluente de  $2,37 \text{ mgFeL}^{-1}$  ( $\pm 0,51$ ), todas as unidades tiveram concentração de ferro inferior no efluente. No WC1, a concentração de ferro média e desvio padrão foi de  $0,39 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,32$ ), com mínimo de  $0,11 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $1,39 \text{ mg.L}^{-1}$ ; no WC2, a concentração média foi  $0,22 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,16$ ), com mínimo de  $0,008 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $0,63 \text{ mg.L}^{-1}$ , e; o WC3 apresentou uma concentração média de  $0,18 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,17$ ), com mínimo de  $0,002 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $0,54 \text{ mg.L}^{-1}$  no WC3. A concentração média de ferro aplicado nas unidades na fase III foi de  $4,28 \text{ mgFe/L}$  ( $\pm 1,10$ ), e as unidades apresentaram uma concentração média de ferro: no WC1,  $0,31 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,24$ ), com mínimo de  $0,11 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $1,14 \text{ mg.L}^{-1}$ ; no WC2,  $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,04$ ), com mínimo de  $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $0,19 \text{ mg.L}^{-1}$ , e; no WC3,  $0,17 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,09$ ), com mínimo de  $0,06 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $0,37 \text{ mg.L}^{-1}$ , mostrando que, assim como na fase anterior, as unidades apresentaram uma baixa concentração de ferro no efluente em todos os *wetlands* comparando com a concentração de entrada.

**Figura 35** – Concentração de ferro da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = *dregs* e *grits*, e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.



Fonte: Autor, (2022).

Durante a fase IV, as concentrações médias de ferro no afluente foram de 5,06 mgFeL<sup>-1</sup> (±1,25). Pelo WC1, a concentração média de ferro no efluente foi de 0,28 mg.L<sup>-1</sup> (±0,25), com mínimo de 0,09 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 1,00 mg.L<sup>-1</sup>, no WC2, 0,14 mg.L<sup>-1</sup> (±0,09), com mínimo de 0,04 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 0,43 mg.L<sup>-1</sup> e, no WC3, 0,169 mg.L<sup>-1</sup> (±0,07), com mínimo de 0,04 e máximo de 3,03 mg.L<sup>-1</sup>. A Resolução CONAMA 430/2011 traz a concentração máxima permitida para lançamento de ferro com valor de 15 mg.L<sup>-1</sup> e, assim como no zinco, em nenhuma das fases o afluente teve concentração superior ao valor limite pela CONAMA 430. Com isso, o efluente das unidades não foi em nenhum momento superior a 15 mg.L<sup>-1</sup>.

Dessa forma, foi analisada a eficiência de remoção do ferro nas unidades em cada fase (Tabela 15), correlacionando com o valor de pH. Na fase I, o WC2 foi a única unidade que apresentou uma boa remoção do metal, com 77% em pH médio de 7,4. No cálculo de eficiência da fase I, o WC1 apresentou um valor -71% e pH 5,4; essa não eficiência na unidade está relacionada às amostras do efluente terem sido superiores ao afluente, fato este que também ocorreu no WC3 e que apresentou uma eficiência de 8% e pH médio de 5,9. A partir da fase II, todas as unidades tiveram uma excelente remoção de ferro no efluente: no WC1, 83% e pH de 5,3; no WC2, 90% e pH de 7,5, e; no WC3, 92% e pH de 6,0. Na fase III, a remoção média do ferro foi superior a 90% em todos os *wetlands*, com 92% no WC1 em pH 5,2, 98% no WC2 em pH 7,6 e 96% no WC3 em pH 5,9. Essa alta remoção também se manteve na fase IV, na qual o WC1 apresentou 94% de remoção em pH 4,9, o WC2 97% em pH 7,8 e o WC3, 96% em pH 5,8.

O ferro é geralmente encontrado na forma de íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) em soluções ácidas. A presença de matéria orgânica e argila no substrato do *wetland* pode promover a adsorção do ferro na superfície desses materiais, em específico no sabugo, que apresentou pH<sub>pcz</sub> de 5,7 removendo da solução.

A remoção do ferro nas unidades também pode ser devido a sua oxidação e precipitação. O Fe<sup>2+</sup> pode ser facilmente oxidado a Fe<sup>3+</sup> e, posteriormente, precipitado como óxidos e hidróxidos férricos hidratados (CHEN et al., 2021). Em um estudo utilizando o *wetlands* para tratamento da DAM, cita-se a presença de depósitos marrom-alaranjado em suas unidades pela presença dos óxidos e hidróxidos férricos (CHEN et al., 2021). Ao final do estudo e desmonte das unidades, foi perceptível a formação de depósitos marrom-alaranjado ao entorno do recipiente, mostrando a precipitação do ferro nas unidades.

**Tabela 15** - Influência do pH médio na eficiência de remoção do ferro nos *wetlands* em cada fase.

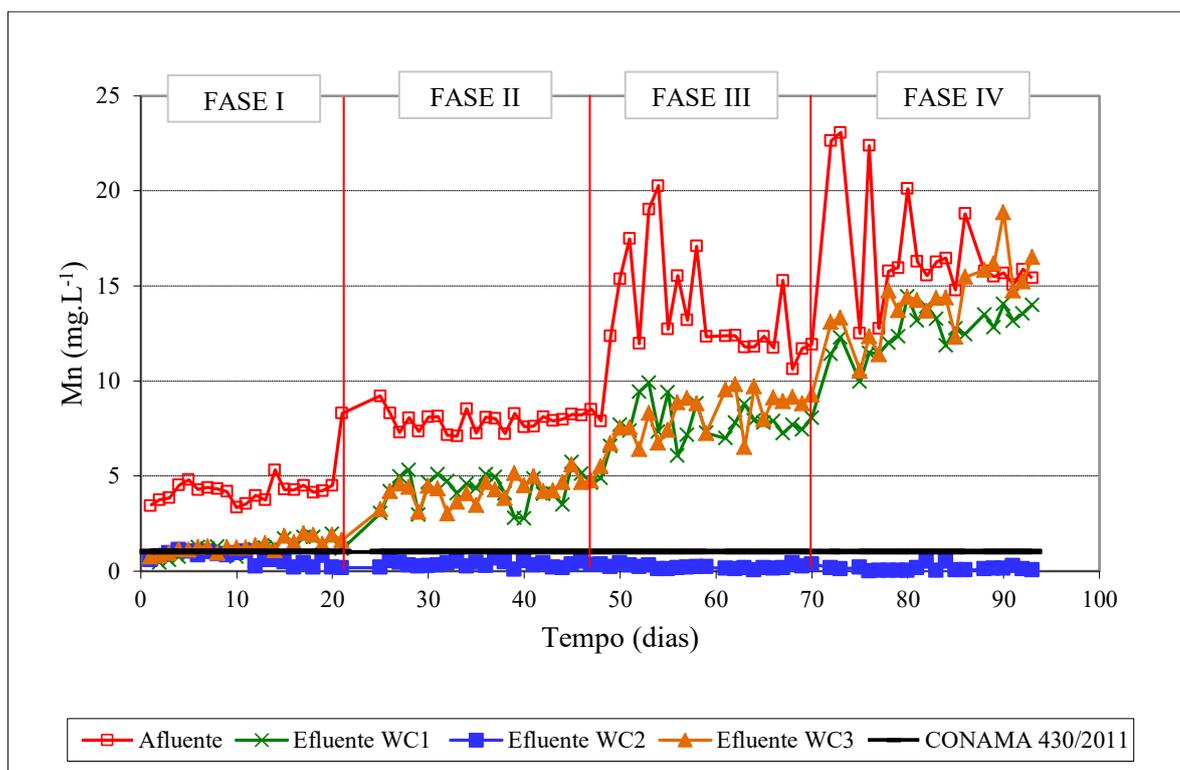
Fase	WC1		WC2		WC3	
	pH	% remoção	pH	% remoção	pH	% remoção

1	5,4 ( $\pm 0,2$ )	-71 ( $\pm 97,3$ )	7,4 ( $\pm 0,1$ )	77 ( $\pm 10,6$ )	5,9 ( $\pm 0,1$ )	8 ( $\pm 94,7$ )
2	5,3 ( $\pm 0,3$ )	83 ( $\pm 12,8$ )	7,5 ( $\pm 0,1$ )	90 ( $\pm 9,3$ )	6,0 ( $\pm 0,1$ )	92 ( $\pm 7,3$ )
3	5,2 ( $\pm 0,1$ )	92 ( $\pm 5,9$ )	7,6 ( $\pm 0,1$ )	98 ( $\pm 1,0$ )	5,9 ( $\pm 0,2$ )	96 ( $\pm 1,8$ )
4	4,9 ( $\pm 0,2$ )	94 ( $\pm 4,7$ )	7,8 ( $\pm 0,1$ )	97 ( $\pm 1,8$ )	5,8 ( $\pm 0,3$ )	96 ( $\pm 1,7$ )

Os resultados da concentração de manganês temporal nas unidades estão apresentados na Figura 36. Para esse metal, WC1 e WC3 tiveram limitação na remoção do manganês. Na fase I, a concentração média de manganês do afluente foi de 4,38 mgMnL<sup>-1</sup> ( $\pm 0,41$ ); nessa primeira fase, WC1 e WC3 apresentaram menor remoção do metal, com 73% no WC1 e 69% no WC3 (Tabela 16), enquanto o WC2 teve eficiência de remoção de 84%. A concentração média do efluente na fase I foi de 1,18 mg.L<sup>-1</sup> ( $\pm 0,41$ ) no WC1, com mínimo de 0,46 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 1,97 mg.L<sup>-1</sup>, 0,67 mg.L<sup>-1</sup> ( $\pm 0,32$ ) no WC2, com mínimo de 0,18 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 1,12 mg.L<sup>-1</sup> e 1,35 mg.L<sup>-1</sup> ( $\pm 0,36$ ) no WC3, com mínimo de 0,76 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 2,01 mg.L<sup>-1</sup>. Na fase II, em que a concentração média de manganês do afluente foi de 7,93 mgMnL<sup>-1</sup>, ( $\pm 0,83$ ), o percentual de remoção de manganês diminuiu nos WC1 e WC3, chegando a 45% em ambos (Tabela 16); já no WC2, a remoção apresentou um aumento para 95%. A diferença de remoção do manganês nas unidades pode ter sido em relação a diferença no valor do pH: o WC1 apresentou pH médio de 5,3, o WC2 com 7,5 e o WC3 com 6 (Tabela 16). A concentração média do efluente nos *wetlands* na fase II foi de 4,37 mg.L<sup>-1</sup> ( $\pm 0,83$ ) no WC1 com mínimo de 2,79 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 5,74 mg.L<sup>-1</sup>, 0,37 mg.L<sup>-1</sup> ( $\pm 0,14$ ) no WC2 com mínimo de 0,09 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 0,68 mg.L<sup>-1</sup> e 4,32 mg.L<sup>-1</sup> ( $\pm 0,68$ ) no WC3 com mínimo de 3,04 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 5,59 mg.L<sup>-1</sup>. Outro fator que pode ter influenciado na maior remoção do manganês no WC2 é a presença do CO<sup>3-</sup> nos *dregs* e *grits*, que em ambiente alcalino o Mn<sup>2+</sup> precipita com o carbonato, que depois oxida com oxigênio formando o MnO<sub>2</sub>, conforme as equações 8 e 9 (WATZLAF et al., 2004).



**Figura 36** – Concentração de manganês da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = *dregs* e *grits*, e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.



**Fonte:** Autor, (2022).

Com o aumento da concentração de manganês aplicada para  $13,72 \text{ mgMnL}^{-1}$  ( $\pm 2,66$ ) na fase III, a eficiência de remoção do metal continuou diminuindo no WC1, com remoção de 44% em pH de 5,2, e no WC3, com remoção de 41% em pH de 5,9. No WC2, essa remoção chegou a 98% e o pH médio de 7,6. Nessa fase, a concentração média de manganês no efluente do WC1 foi de  $7,85 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,96$ ) com mínimo de  $6,06 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $9,9 \text{ mg.L}^{-1}$ , no WC2 de  $0,22 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,1$ ) com mínimo de  $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $0,43 \text{ mg.L}^{-1}$  e no WC3 de  $8,27 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 1,11$ ) com mínimo de  $6,42 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $9,82 \text{ mg.L}^{-1}$ . Na fase IV, a concentração média do afluente aplicado foi  $16,79 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 3,3$ ), enquanto as unidades tiveram a concentração média de manganês no efluente de  $12,69 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 1,12$ ) no WC1, com mínimo de  $9,96 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $14,45 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $0,14 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 0,14$ ) no WC2, com mínimo de  $0,003 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $0,51 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $14,27 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $\pm 1,89$ ) no WC3, com mínimo de  $10,55 \text{ mg.L}^{-1}$  e máximo de  $18,87 \text{ mg.L}^{-1}$ . A remoção de manganês nessa última fase alcançou o maior percentual no WC2 com 99% e pH médio de 7,8 (Tabela 16). Já as outras unidades, teve o menor percentual de remoção, com 33% no WC1 em pH de 4,9 e 24% no WC3 em pH de 5,8.

Para a precipitação do manganês, é necessário um pH acima de 8, o que pode estar relacionado à coprecipitação com o ferro (BRIDA, 2022). Pelas unidades de tratamento, apenas

o WC2 atingiu esse valor de pH e se manteve próximo durante toda a fase de estudo, enquanto o WC1 e WC3 tiveram valor máximo de pH em 6,32 e 6,62, respectivamente. Com isso, a partir dos resultados da Figura 36, podemos perceber que o manganês no WC2 foi precipitado.

Pela Resolução CONAMA 430/2011, a concentração máxima permitida para lançamento de manganês é de 1,0 mg.L<sup>-1</sup>. Pela análise dos resultados, apenas o WC2 se enquadrou nessa concentração permitida, com 95,5% das amostras apresentando resultado inferior a 1 mg.L<sup>-1</sup>. Das amostras superiores, a concentração máxima atingida foi de 1,12 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto as demais unidades tiveram concentração menor que 1 mg.L<sup>-1</sup> apenas no início da fase I.

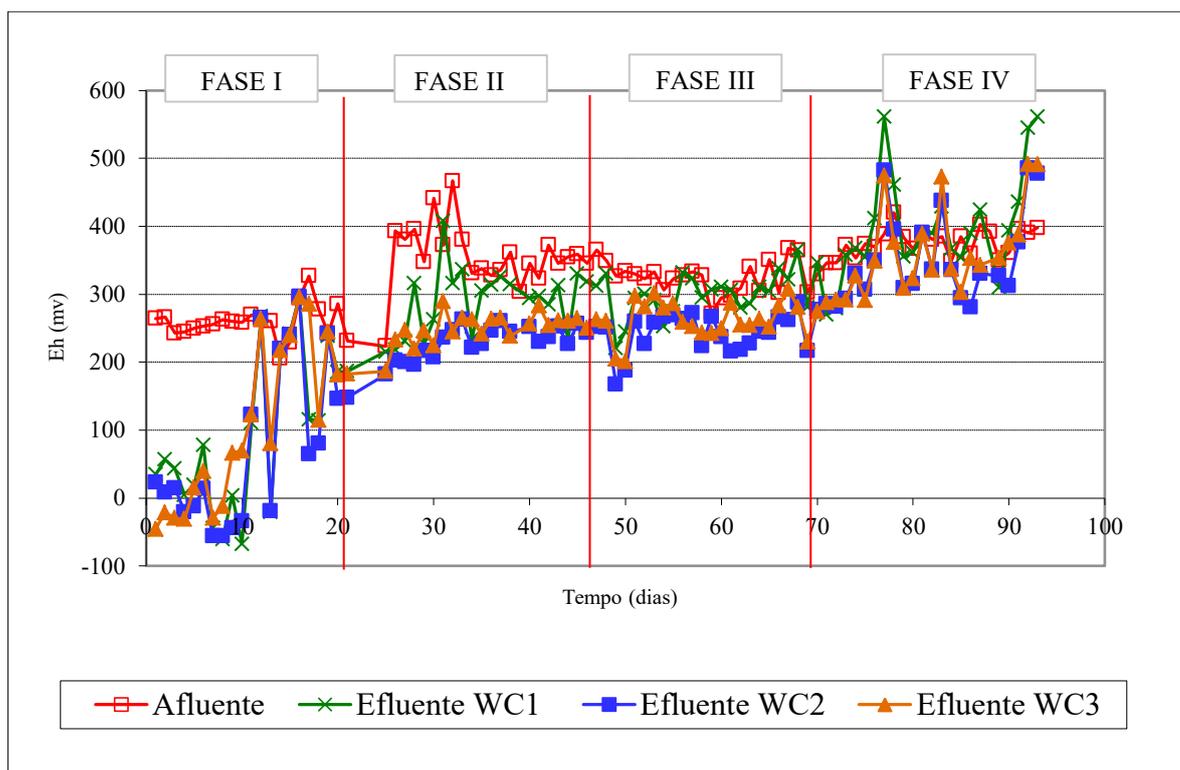
**Tabela 16** - Influência do pH médio na eficiência de remoção do ferro nos *wetlands* em cada fase.

Fase	WC1		WC2		WC3	
	pH	% remoção	pH	% remoção	pH	% remoção
1	5,4 (±0,2)	73 (±9,3)	7,4 (±0,1)	84 (±8,1)	5,9 (±0,1)	69 (±8,5)
2	5,3 (±0,3)	45 (±10,8)	7,5 (±0,1)	95 (±1,7)	6,0 (±0,1)	45 (±8,1)
3	5,2 (±0,1)	44 (±17,1)	7,6 (±0,1)	98 (±0,8)	5,9 (±0,2)	41 (±19,4)
4	4,9 (±0,2)	33 (±29,2)	7,8 (±0,1)	99 (±0,9)	5,8 (±0,3)	24 (±31,6)

Os resultados de Eh no afluente e nos efluentes mostram que, a partir da fase II, as unidades tiveram característica de ambiente oxidante, exceto na fase I, em que os efluentes apresentaram Eh menor que +100 mV em 57% das amostras no WC1, 61% no WC2 e 52% no WC3 (Figura 36). Na fase I, os efluentes dos *wetlands* tiveram um Eh médio de 96,4 mV (±113,8) no WC1, 78,3 mV (±117,1) no WC2 e 107,2 mV (±118,1) no WC3. Da fase II em diante, todos os valores de Eh foram superiores a +100 mV, com Eh médio de 293,1 mV (±22,7) no WC1, 232,8 mV (±22,7) no WC2 e 251,5 mV (±21,6) no WC3. Nas fases III e IV, as médias de Eh no WC1 foram de 299,5 mV (±33,4) na fase III e 398,7 mV (±78,9) na fase IV; no WC2 foram de 243,6 mV (±30,3) na fase III e 351,6 mV (±66,1) na fase IV e, no WC3, os valores médios de Eh foram de 263,3 (±28,3) na fase III e 361,7 mV (±65,9) na fase IV.

Os valores de Eh estão relacionados com predominâncias de reações no meio, com valores de +100 a +500 mV predomina um ambiente oxidante com processos aeróbios. Dessa forma, retrata que os ambiente dos *wetlands* tiveram a predominância de condições aeróbias.

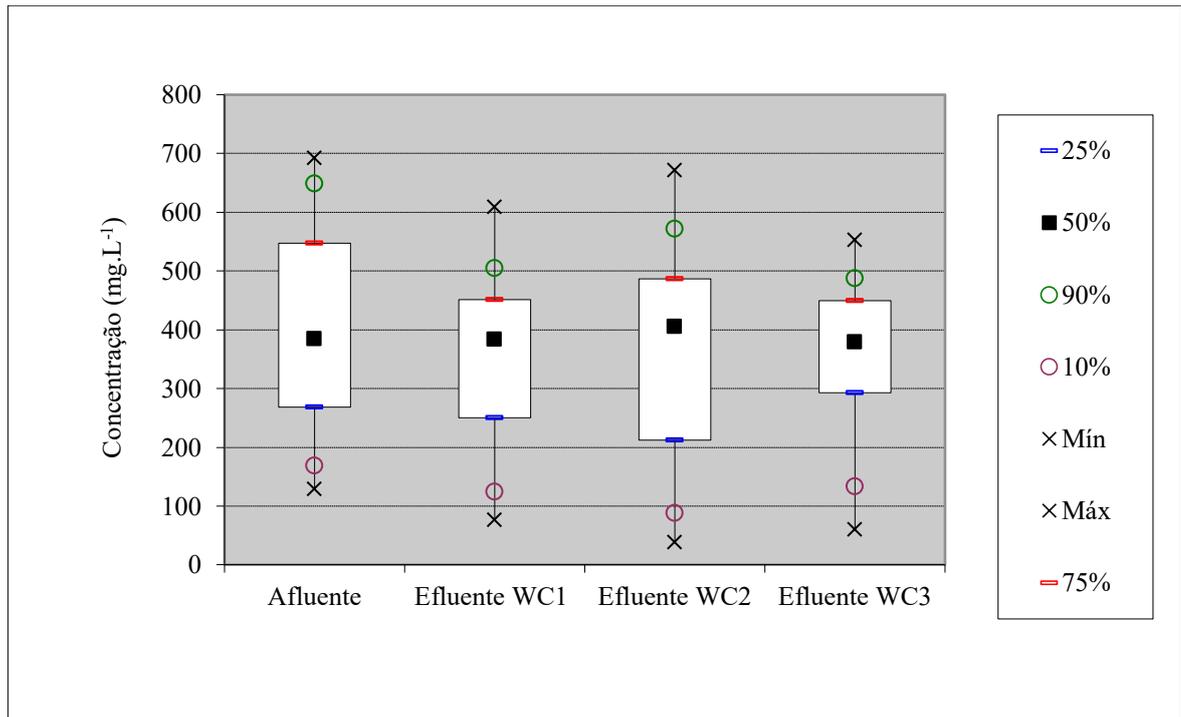
**Figura 37** - Valores de Eh da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = *dregs e grits*, e WC3 = RCC) nas quatro fases do experimento.



**Fonte:** Autor, (2022).

Os resultados da análise de sulfato estão apresentados na Figura 38, ilustrando uma grande variação nesses valores. Isso pode ser notado pelos valores mínimo (primeiro quartil) e máximo (terceiro quartil) apresentados no gráfico *boxplot*. A partir dos valores de Eh, vimos que as unidades tiveram a predominância de ambiente oxidante e, com isso, nos *wetlands* não ocorreu a redução do sulfato para sulfeto. Isso é perceptivo pelos resultados médios apresentados (Figura 38). A concentração de sulfato aplicado nas unidades teve média (50%) de 384,72 mg.L<sup>-1</sup> com mínimo 128,72 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 691,74 mg.L<sup>-1</sup>; já nas unidades, a concentração média foi de 383,52 mg.L<sup>-1</sup> no WC1, com mínimo de 76,32 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 609,12 mg.L<sup>-1</sup>, 405,32 mg.L<sup>-1</sup> no WC2, com mínimo de 38,10 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 671,12 mg.L<sup>-1</sup> e 378,72 mg.L<sup>-1</sup> no WC3, com mínimo de 59,80 mg.L<sup>-1</sup> e máximo 552,32 mg.L<sup>-1</sup>.

**Figura 38** - Resultados da análise de sulfato da DAM em tratamento (afluente) e efluente tratado em cada unidade (WC1 = brita, WC2 = *dregs* e *grits*, e WC3 = RCC) durante o período de estudo.

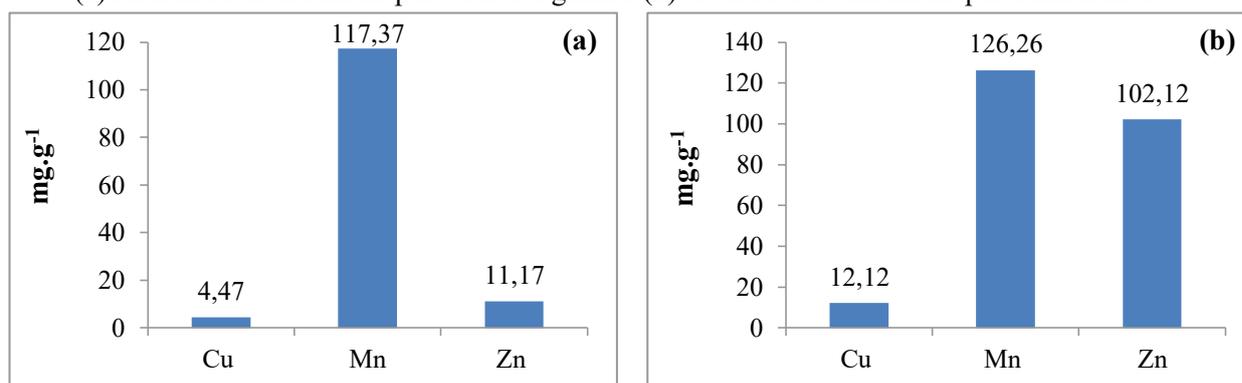


Fonte: Autor, (2022).

### 5.3 Análise do comportamento das macrófitas na absorção de metais e o desenvolvimento durante experimento

Foi realizada a caracterização da *Typha angustifolia*, macrófita utilizada nas unidades de tratamento, pela quantificação dos metais antes do plantio nos *wetlands*. A concentração dos metais na parte rizosférica (Figura 30-b) foi superior em comparação à parte aérea (Figura 39-a). O metal que teve maior concentração em ambas as partes foi o manganês, seguido pelo zinco e, por último, o cobre. A quantificação do ferro não será comparada com os demais metais, por ser um metal de menor toxicidade quando consumido em doses adequadas.

**Figura 39** - Caracterização de metais das macrófitas antes do plantio nas unidades de tratamento: gráfico (a) resultados de metais na parte aérea e gráfico (b) resultados de metais na parte rizosférica.



**Fonte:** Autor, (2022).

Durante o experimento, foi avaliado o desenvolvimento da macrófita nas unidades, conforme a Figura 40. O plantio se deu no final de outubro de 2022 e, pela Figura 40a, tem-se o registro no início de novembro do mesmo ano, com as mudas já apresentando um bom desenvolvimento. A Figura 40b apresenta o registro do final da Fase I de alimentação da DAM sintética, em que percebe-se um satisfatório desenvolvimento das macrófitas na parte aérea.

No final de janeiro, início da fase III, (Figura 40c) até final de março, final da fase IV (Figura 40d), a macrófita no WC2 apresentou o maior crescimento na altura em relação às demais unidades e o WC1 teve a menor altura analisando a parte aérea. A composição das unidades preenchidas com material orgânico, em especial o esterco, pode ter favorecido o crescimento e desenvolvimento da macrófita. No entanto, essa diferença de um sistema a outro pode estar relacionado a nutrientes e minerais presentes nos materiais, como cálcio e potássio. Outro fator que pode ter influenciado é a porosidade dos materiais, pois a maior porosidade promove maior retenção de água, pelas imagens MEV a brita se apresentava mais linear e com menos poros.

**Figura 40** - Desenvolvimento da macrófita ao final do experimento nas unidades, com figuras dos respectivos meses: (a) início de novembro de 2021 (fase I), (b) final de dezembro de 2021 (fase II), (c) final de janeiro de 2022 (fase III) e (d) final de março de 2022 (fase IV).





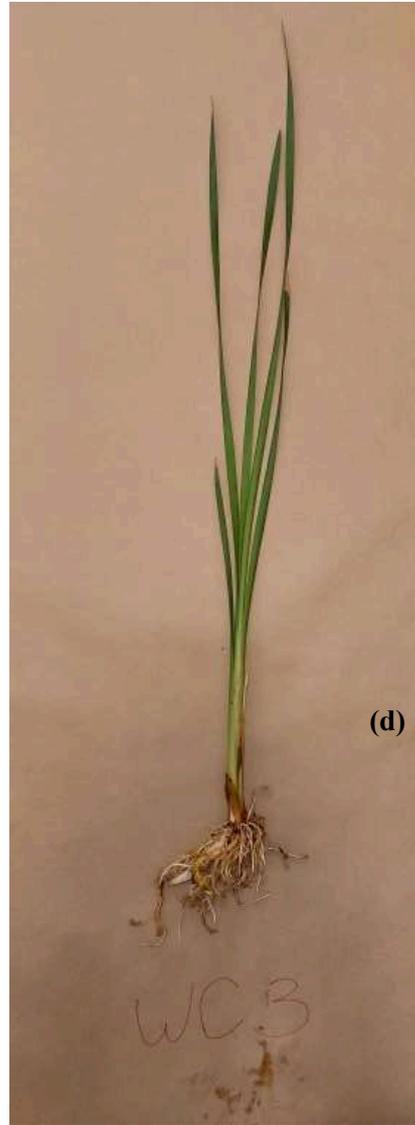
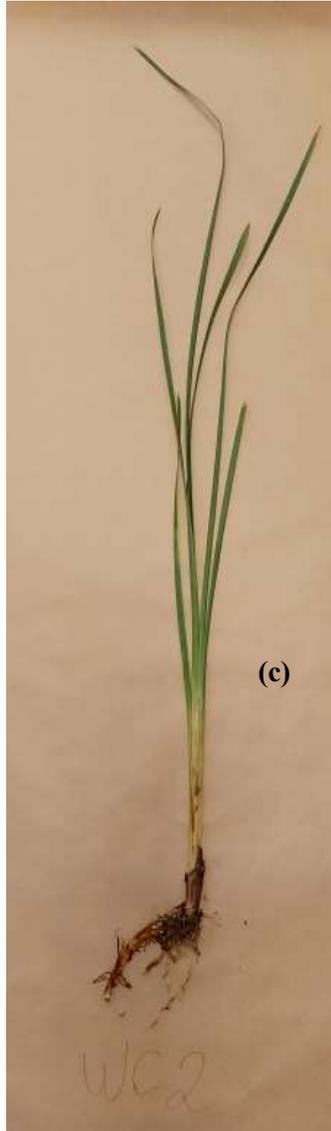
Disposição das unidades na figura: WC1 à direita, WC2 no centro e WC3 à esquerda.

**Fonte:** Autor, (2022).

Analisando a parte aérea e rizosférica da macrófita, Figura 41, o WC2 tem maior crescimento da parte aérea como foi citado. Entretanto, o WC3 apresentou mais ramificações na rizosfera.

**Figura 41** - Desenvolvimento da macrófita na parte aérea e rizosférica. Com as seguintes representações: (a<sub>1</sub>) macrófita do WC1 em janeiro (fase II), (a<sub>2</sub>) macrófita do WC2 em janeiro (fase II), (a<sub>3</sub>) macrófita do WC3 em janeiro (fase II), (b) macrófita do WC1 ao final do experimento, (c) macrófita do WC2 ao final do experimento e (d) macrófita do WC3 ao final do experimento.



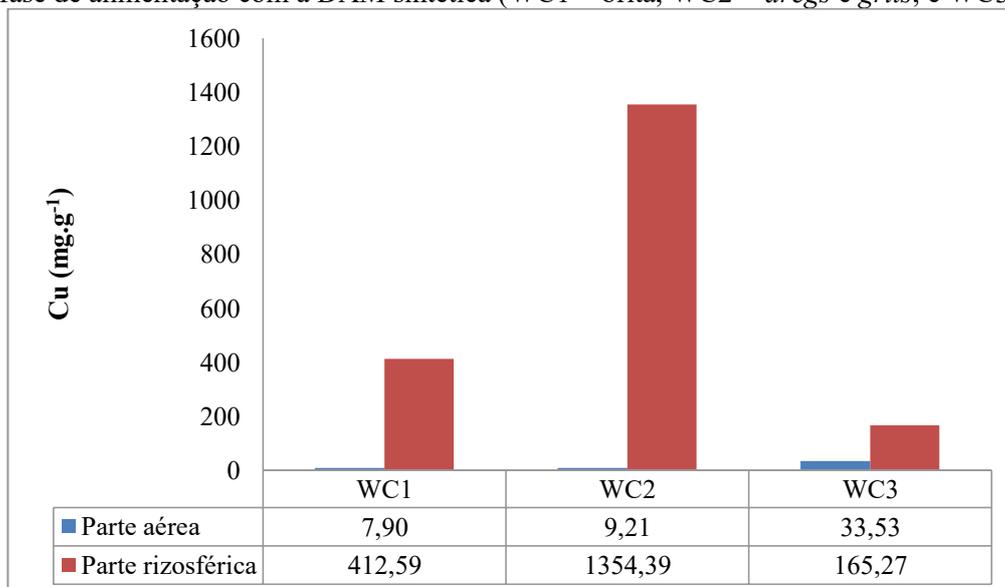


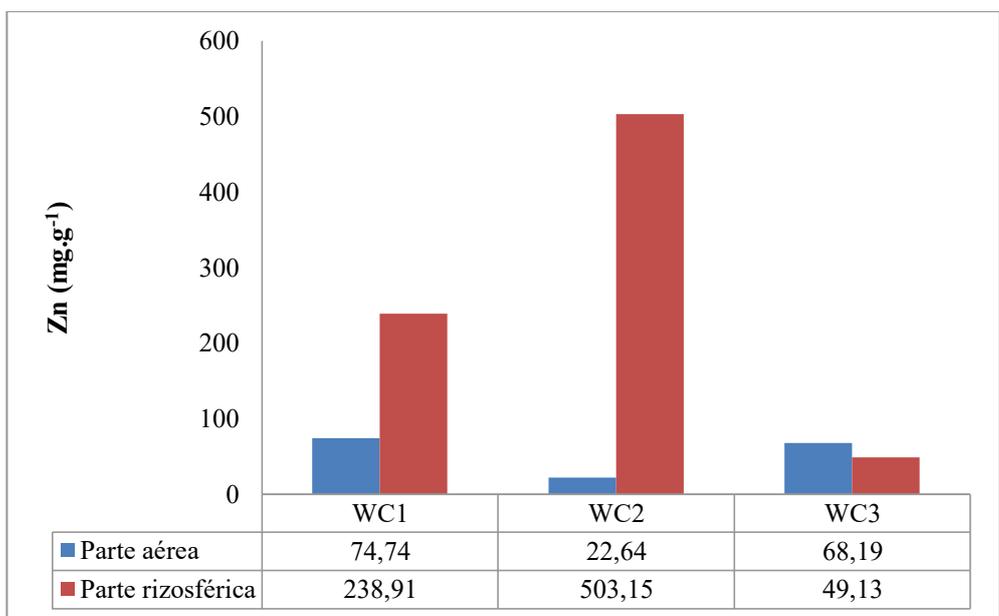
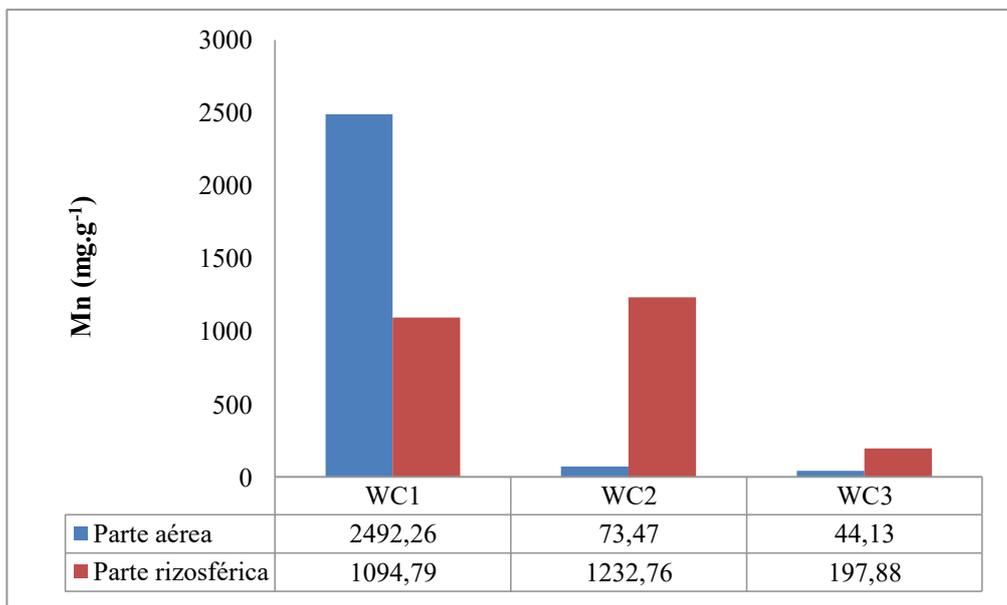
**Fonte:** Autor, (2022).

Pela quantificação dos metais absorvidos, apenas o manganês teve comportamento diferente dos demais metais, em que a parte aérea absorveu mais do metal do que a rizosférica (Figura 42).

Verificando o comportamento dos metais em cada *wetland* pela absorção do cobre, o WC2 teve a maior concentração na parte rizosférica, com 1354,39 mg.g<sup>-1</sup>, seguido pelo WC1, com 412,54 mg.g<sup>-1</sup> e, por último, o WC3, com 165,27 mg.g<sup>-1</sup>. Na parte aérea as unidades de maior absorção ocorreu no WC3 com 33,53 mg.g<sup>-1</sup>, WC2 com 9,21 mg.g<sup>-1</sup> e WC1 com 7,90 mg.g<sup>-1</sup>, com a unidade três possuindo uma discrepância em relação as outras unidades. Na análise do manganês, a absorção na parte rizosférica das unidades foi de 1232,76 mg.g<sup>-1</sup> no WC2, 1094,72 mg.g<sup>-1</sup> no WC1 e 197,88 mg.g<sup>-1</sup> no WC3. Pela parte aérea, a concentração maior de manganês foi no WC1 com 2492,26 mg.g<sup>-1</sup>, depois o WC2 com 73,47 mg.g<sup>-1</sup> e por último o WC3 com 44,13 mg.g<sup>-1</sup>. Pela análise do zinco, o WC2 apresentou maior concentração na parte rizosférica, com 503,15 mg.g<sup>-1</sup>, o WC1 com valor de 238,91 mg.g<sup>-1</sup> e o WC3 com 49,13 mg.g<sup>-1</sup>. Pela parte aérea, a concentração de zinco foi no WC1 com 74,74 mg.g<sup>-1</sup>, o WC3 com 68,19 mg.g<sup>-1</sup> e WC2 com 22,64 mg.g<sup>-1</sup>.

**Figura 42** - Caracterização de metais absorvidos na macrófita em cada unidade *wetlands* após o término da fase de alimentação com a DAM sintética (WC1 = brita, WC2 = *dregs* e *grits*, e WC3 = RCC).





**Fonte:** Autor, (2022).

O Cu, Fe, Zn e Mn são metais importantes para enzimas e essenciais para funções mitocondriais e cloroplastos da planta (NGUEGANG et al., 2021). O manganês foi o único metal que, na parte aérea, apresentou concentração maior do que a parte rizosférica, ocorrendo o processo de translocação.

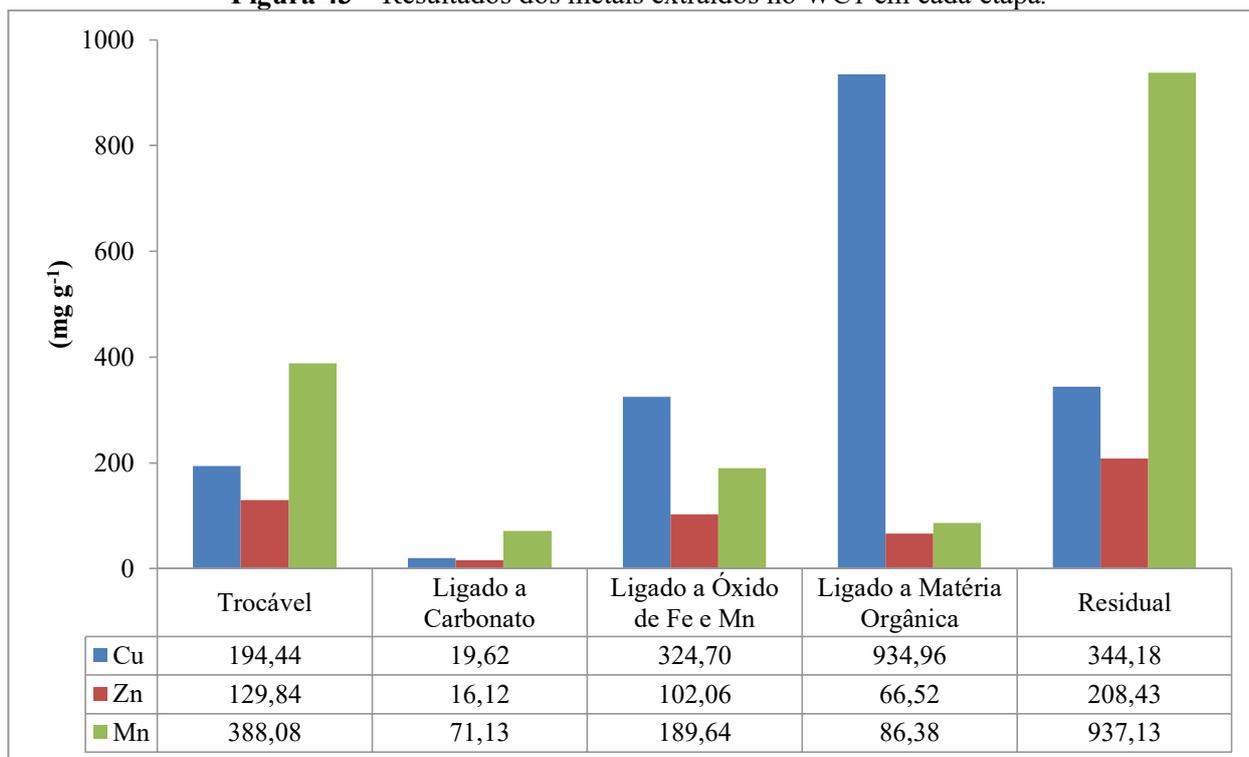
Um estudo com *wetlands* plantado utilizando a taboa apresentou uma remoção de metais pela macrófita entre 14,6 a 48,3%, esta ocorreu através de processos como fitofiltração, absorção pelas plantas e redução da oxidação na rizosfera. Dos metais analisados, Fe; Zn; Cd; Cu; Mn e Pb, apenas o cádmio teve a menor concentração de metais absorvidos (NGUYEN et al., 2022).

#### 5.4 Análise de metais no meio suporte nas unidades

Ao término do experimento as unidades dos *wetlands* foram desmontadas para a retirada de amostras dos materiais suportes e quantificação dos metais nas diferentes fases, utilizando o método Tessier et al. (1979). A metodologia de extração é realizada por cinco etapas; a primeira é denominada extração por fração trocável, apresentada na Figura 43. Na fração trocável, são extraídos os metais que possuem ligação mais fraca, envolvendo processos de troca iônica (TESSIER et al., 1979).

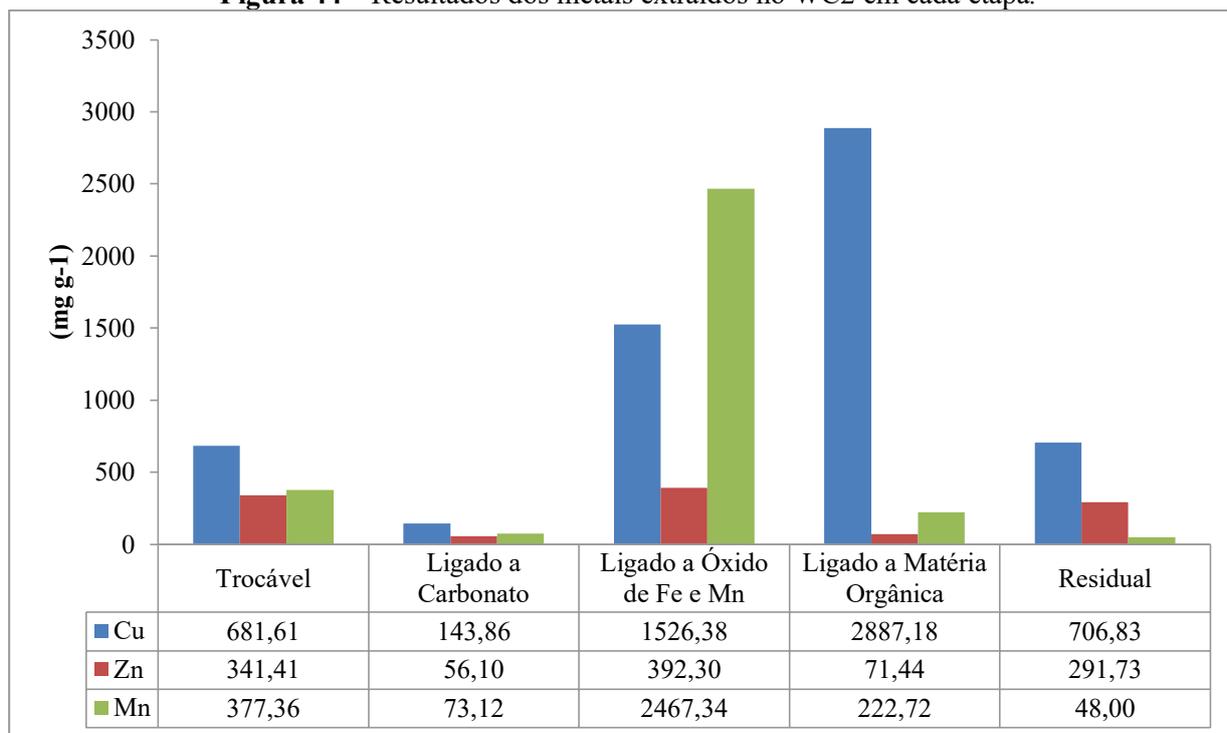
Os resultados de metais extraídos do meio suporte no WC1, Figura 43, apresentou a predominância do **cobre** ligado à matéria orgânica, com  $934,96 \text{ mg.g}^{-1}$  representando 51,4% de todo o cobre extraído. Isso se deve pela afinidade do metal na ligação em matéria orgânica, mostrando ser uma das principais rotas de remoção do metal. Em seguinte, as maiores concentrações de extração do cobre foi na residual, com  $344,18 \text{ mg.g}^{-1}$  com 18,9%, ligado a óxido de ferro e manganês;  $324,70 \text{ mg.g}^{-1}$  com 17,9%, na fração trocável;  $194,44 \text{ mg.g}^{-1}$  com 10,7% e ligado a carbonato;  $19,62 \text{ mg.g}^{-1}$  com 1,1%, sendo a fase com a menor concentração do cobre extraído. A maior concentração de extração do **zinco** ocorreu na fração residual, representando ligações mais fortes como, por exemplo, precipitados insolúveis, com  $208,43 \text{ mg.g}^{-1}$  de percentual do zinco extraído total em 39,9%, seguida pela fração trocável com concentração de  $129,84 \text{ mg.g}^{-1}$  e 24,8%. Na ligação a óxido de ferro e manganês, foi de  $102,06 \text{ mg.g}^{-1}$  com 19,5%, ligado a matéria orgânica  $66,52 \text{ mg.g}^{-1}$  com 12,7% e ligado a carbonato  $16,12 \text{ mg.g}^{-1}$  com 3,1%. Assim como no zinco, a concentração do **manganês** extraído no WC1 também apresentou a mesma predominância de ligação nas fases de extração, com a maior concentração do metal na fração residual com  $937,13 \text{ mg.g}^{-1}$  representando 56%, após foi na fração trocável  $388,08 \text{ mg.g}^{-1}$  com 23,2%, ligado a óxido de ferro e manganês  $189,64 \text{ mg.g}^{-1}$  com 11,3%, ligado a matéria orgânica  $86,38 \text{ mg.g}^{-1}$  com 12,9% e por último, ligado a carbonato,  $71,13 \text{ mg.g}^{-1}$  com 4,3%.

**Figura 43** – Resultados dos metais extraídos no WC1 em cada etapa.



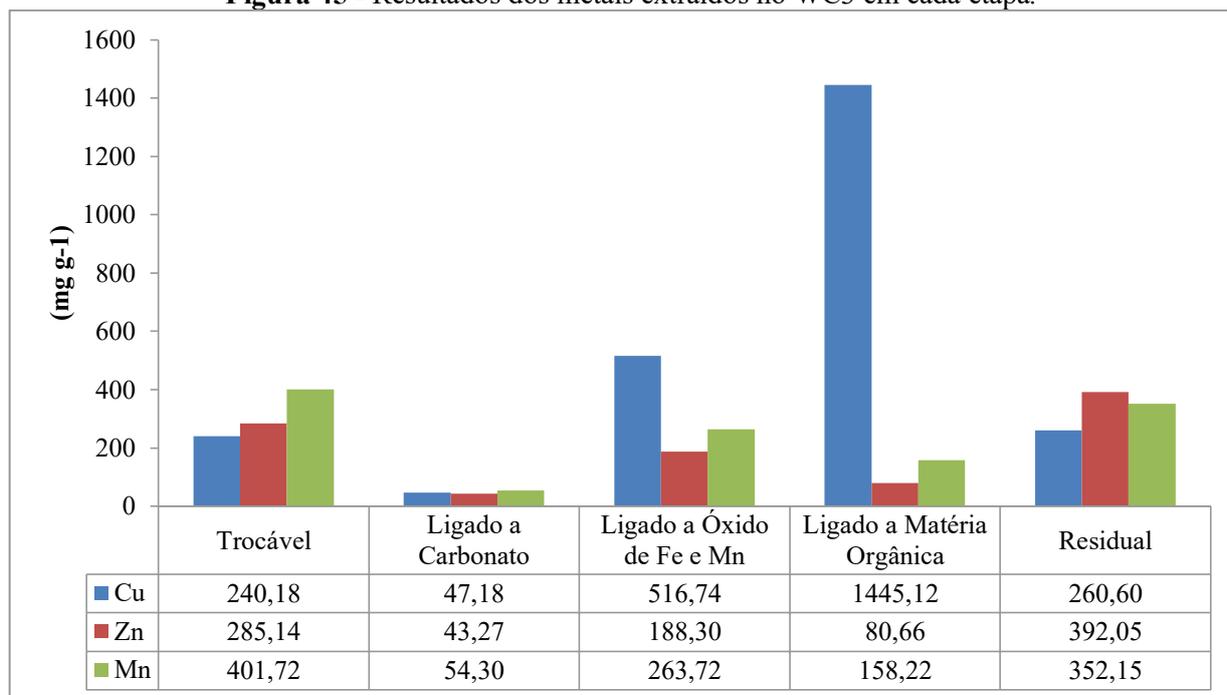
No WC2, a concentração de metais extraídos (Figura 44) apresentou o seguinte comportamento: Na extração do **cobre**, assim como no WC1, a maior concentração do metal foi ligado à matéria orgânica, com 2887,18 mg.g<sup>-1</sup> com percentual do manganês extraído total de 48,6%; a segunda maior predominância do metal foi ligado a óxido de ferro e manganês, 1526,38 mg.g<sup>-1</sup> com 25,7%, seguido da fração residual 706,83 mg.g<sup>-1</sup> com 11,9%, na trocável 681,61 mg.g<sup>-1</sup> com 11,5% e ligado a carbonato 143,86 mg.g<sup>-1</sup> com 2,4%. Na extração do **zinco**, a maior concentração ocorreu ligado a óxido de ferro e manganês 392,30 mg.g<sup>-1</sup>, com 34% do zinco extraído total, seguido pela fração trocável 341,41 mg.g<sup>-1</sup> com 29,6%, na residual 291,73 mg.g<sup>-1</sup> com 25,3%, ligado a matéria orgânica 71,44 mg.g<sup>-1</sup> com 6,2% e ligado a carbonato 56,10 mg.g<sup>-1</sup> com 4,9%. Assim como o zinco, o **manganês** teve a maior concentração de extração na fase ligado a óxido de ferro e manganês, 2467,34 mg.g<sup>-1</sup> representando 77,4% do manganês total, sendo a ligação predominante desse metal. Na fração trocável, segunda maior concentração do manganês, foi de 377,36 mg.g<sup>-1</sup> com 11,8%, após foi pela ligação a matéria orgânica 222,72 mg.g<sup>-1</sup> com 7%, ligado a carbonato 73,12 mg.g<sup>-1</sup> com 2,3% e fração residual 48 mg.g<sup>-1</sup> com 1,5%.

**Figura 44** – Resultados dos metais extraídos no WC2 em cada etapa.



Os resultados da extração dos metais no WC3, Figura 45, mostram que a remoção **do cobre** foi predominante na ligação à matéria orgânica, assim como ocorreu no WC1 e WC2, com concentração de 1445,12 mg.g<sup>-1</sup> com 57,6%. Após, a ligação predominante foi em óxido de ferro e manganês 516,74 mg.g<sup>-1</sup> com 20,6%, na residual 260,60 mg.g<sup>-1</sup> com 10,4%, na fração trocável 240,18 mg.g<sup>-1</sup> com 9,6% e ligado a carbonato 47,18 mg.g<sup>-1</sup> com 1,9%. Na extração do **zinco**, a maior remoção foi na residual, assim como no WC1, com concentração de 392,05 mg.g<sup>-1</sup> e percentual do zinco total extraído em 39,6%. Posteriormente, foi na fração trocável 285,14 mg.g<sup>-1</sup> com 28,8%, ligado a óxido de ferro e manganês 188,30 mg.g<sup>-1</sup> com 19%, ligado a matéria orgânica 80,66 mg.g<sup>-1</sup> com 8,2% e ligado a carbonato 43,27 mg.g<sup>-1</sup> com 4,4%. As concentrações de remoção do manganês foram superiores na fração trocável 401,72 mg.g<sup>-1</sup> com 32,7% do manganês total; o mesmo aconteceu no WC2, em seguida a concentração maior foi pela residual 352,15 mg.g<sup>-1</sup> com 28,6%, ligado a óxido de ferro e manganês 263,72 mg.g<sup>-1</sup> com 21,4%, ligado a matéria orgânica 158,22 mg.g<sup>-1</sup> com 12,9% e ligado a carbonato 54,30 mg.g<sup>-1</sup> com 4,4%.

**Figura 45** - Resultados dos metais extraídos no WC3 em cada etapa.



Pela análise dos metais nas diferentes frações avaliadas, observa-se que o metal cobre teve sua maior retenção na fração orgânica, o que confirma as hipóteses levantadas neste estudo, em que o cobre sofreu hidrólise em valores em pH próximo a 6 e, em seguida, formação de complexos organometálicos. As rotas de retenção predominantes nas unidades para o metal zinco foram nas frações residuais (WC1 e WC3) e na fração óxido de ferro e manganês (WC2), enquanto, para o manganês, a principal retenção nas unidades foi na fração residual no WC1, ligado a óxido de ferro e manganês no WC2 e fração trocável no WC3. A partir disso, podemos confirmar que no WC2 a retenção do zinco e manganês ocorreu pela precipitação do metal, e no caso do manganês pode ter posteriormente formado coprecipitados com o ferro, como relatado. A retenção do metal na fração residual são ligações mais fortes, ocorrendo em situações específicas do meio, podendo ser mais difícil de formar. Ao contrário da fração trocável, que são ligações mais fracas, e pela mudança das condições do meio, pode ocorrer a dissociação do metal.

### 5.5 Análise estatística da remoção dos metais

Para análise da unidade que apresentou diferença estatística no tratamento de remoção dos metais, foi realizada a comparação entre cada *wetland* e a comparação entre cada fase de

alimentação. A análise estatística foi realizada pelo teste de kruskal-Wallis, com 5% de significância.

Na análise estatística da remoção do cobre, Tabela 17, percebemos que o WC3 apresentou diferença em comparação às demais unidades; estatisticamente, WC1 e WC2 não apresentaram diferença entre eles. A diferença do WC3 confirma que foi a unidade mais eficiente na remoção do cobre, pois, durante todas as fases, ele teve a maior remoção desse metal. Em relação a comparação entre cada fase do estudo, a primeira e a segunda não apresentaram diferença. Durante essas duas fases iniciais, todas as unidades tiveram alta remoção do cobre com intervalo de 88 a 98%.

**Tabela 17** - Análise estatística da remoção do cobre comparando as unidades *wetlands* e fases de alimentação

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4	Geral por unidades
WC1	0,05 aA	0,06 aA	0,76 aB	1,78 aB	0,27 a
WC2	0,01 aA	0,01 bA	1,42 bB	2,94 bC	0,13 a
WC3	0,04 aA	0,06 abAB	0,05 cB	0,09 cAB	0,05 b
<b>Geral por Fases</b>	0,06 A	0,06 A	1,13 B	2,46 C	

Resultados da mediana seguida de letras iguais minúscula nas linhas (sistema) e maiúscula nas colunas (fases) não diferem entre si pelo teste de kruskal-Wallis com 5% de significância.

**Fonte:** Autor, (2022).

Pela análise estatística de remoção do ferro, Tabela 18, todas as unidades apresentaram diferença. Pelos resultados, o WC2 teve alta remoção durante todas as fases, com percentual variando de 77 a 98%, e apresentou o menor valor de mediana, diferente do WC1 e do WC3, que, na primeira fase, não apresentaram remoção no tratamento, pois em grande parte das amostras a concentração de ferro do efluente foi superior a DAM sintética. Com isso, podemos perceber que o WC2 teve maior eficiência na remoção do ferro. Na comparação entre as fases, apenas a fase I que teve diferença entre as demais.

**Tabela 18** - Análise estatística da remoção do ferro comparando as unidades *wetlands* e fases de alimentação.

	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4	Geral por unidades
WC1	2,1 aA	0,61 aB	0,22 aB	0,2 aB	0,34 a
WC2	1,15 bA	0,36 abAC	0,06 bB	0,1 bBC	0,1 b
WC3	1,75 cA	0,4 bB	0,1 aB	0,12 abB	0,31 c

<b>Geral por Fases</b>	1,19 A	0,43 B	0,15 B	0,21 B
------------------------	--------	--------	--------	--------

Resultados da mediana seguida de letras iguais minúscula nas linhas (sistema) e maiúscula nas colunas (fases) não diferem entre si pelo teste de kruskal-Wallis com 5% de significância.

**Fonte:** Autor, (2022).

A análise estatística de remoção do zinco, Tabela 19, mostra que o WC2 apresentou diferença em comparação ao WC1 e WC3. Com isso, é possível afirmar que a unidade 2 foi a mais eficiente na remoção do zinco. A comparação entre as fases mostra que houve semelhança entre as fases II e III e entre as fases III e IV, porém a fase I teve diferença estatisticamente. Na primeira fase, as unidades apresentaram remoção entre 74 e 86% e, a partir da fase II, a remoção do zinco no WC1 e WC3 apresentou um decaimento.

**Tabela 19** - Análise estatística da remoção do zinco comparando as unidades *wetlands* e as fases de alimentação.

<b>SISTEMAS</b>	<b>FASE 1</b>	<b>FASE 2</b>	<b>FASE 3</b>	<b>FASE 4</b>	<b>Geral por unidades</b>
<b>WC1</b>	0,1 aA	0,62 aB	1,96 aC	2,22 aD	0,98 a
<b>WC2</b>	0,01 bA	0,14 bA	0,07 bA	0,06 bA	0,07 b
<b>WC3</b>	0,05 aA	0,59 aA	1,23 aB	2,13 aB	1,01 a
<b>Geral por Fases</b>	0,09 A	0,61 B	1,36 BC	2,18 C	

Resultados da mediana seguida de letras iguais minúscula nas linhas (sistema) e maiúscula nas colunas (fases) não diferem entre si pelo teste de kruskal-Wallis com 5% de significância.

**Fonte:** Autor, (2022).

Na Tabela 20, está apresentada a análise estatística de remoção do manganês. Nesse metal, assim como no zinco e ferro, o WC2 teve diferença entre as outras unidades, apresentou o menor valor de mediana e o maior percentual de remoção, mostrando ter sido a unidade de maior eficiência de remoção do manganês. Na análise comparativa geral das fases, a semelhança ocorreu entre a primeira e a segunda, entre a segunda e a terceira e entre terceira e a quarta; com isso, percebemos que, na remoção do manganês, houve uma maior diferença estatística em comparação aos outros metais.

**Tabela 20** - Análise estatística da remoção do manganês comparando as unidades *wetlands* e as fases de alimentação.

<b>SISTEMAS</b>	<b>FASE 1</b>	<b>FASE 2</b>	<b>FASE 3</b>	<b>FASE 4</b>	<b>Geral por unidades</b>
<b>WC1</b>	0,61 aA	3,62 aB	7,55 aC	11,41 aC	4,98 a
<b>WC2</b>	0,87 bA	0,36 bAB	0,27 bBC	0,13 bC	0,27 b
<b>WC3</b>	0,89 aA	3,72 aB	7,13 aB	13,33 aC	6,42 a
<b>Geral por Fases</b>	0,89 A	3,72 AB	7,46 BC	12,14 C	

Resultados da mediana seguida de letras iguais minúscula nas linhas (sistema) e maiúscula nas colunas (fases) não diferem entre si pelo teste de kruskal-Wallis com 5% de significância.

**Fonte:** Autor, (2022).

## 6 CONCLUSÃO

O *wetland* construído com *dregs* e *grits* (WC2) apresentou maior eficiência na remoção do zinco, ferro e manganês em relação aos *wetlands* com brita calcária (WC1) e com resíduos da construção civil (WC3). Pela análise estatística, a remoção do ferro foi melhor no WC2, seguido pelo WC3 e pelo WC1. O WC2 também teve a melhor remoção do zinco e manganês, seguido pelo WC1 e, por último, pelo WC3. Na remoção do cobre, o WC3 foi a melhor unidade, seguido por WC1 e WC2. A presença do carbonato de cálcio e óxido de cálcio na composição dos resíduos da indústria de celulose proporcionou uma maior retenção desses metais por meio da precipitação no WC2. No WC1 (brita) e no WC3 (resíduos da construção civil), a remoção dos metais ocorreu pela adsorção dos íons metálicos no óxido de alumínio e dióxido de silício, sendo compostos predominantes nesses materiais. No entanto, o WC3 teve a maior remoção do cobre em relação as três unidades, devido às condições de pH e minerais de argila dos materiais.

O aumento da concentração dos metais em cada fase mostrou que, para o cobre, as unidades WC1 e WC2 atingiram um limite da capacidade da concentração aplicada a partir da fase III, com concentração média aplicada de  $6 \text{ mgL}^{-1}$ . Para o zinco e o manganês, esse limite foi atingido na fase II nas unidades WC1 e WC3, com uma concentração média de  $2 \text{ mgL}^{-1}$  do zinco e de  $8 \text{ mgL}^{-1}$  do manganês. Para o ferro, esse limite da concentração aplicada não foi atingido, pois as três unidades alcançaram uma eficiência média de remoção na fase IV superior a 90%. Em nenhum momento as unidades foram capazes de realizar a redução do sulfato para sulfeto, devido ao ambiente dos *wetlands* ter apresentado característica oxidante.

Comparando os efluentes das unidades com o padrão estabelecido da resolução CONAMA 430 de 2011, no WC1, o percentual de amostras adequadas conforme a legislação foi de 82,3% para o parâmetro pH, 62,3% para cobre e 12,3% para manganês. No WC2, esse percentual foi de 100% para o pH, 54,5% para cobre e 95,6% para manganês e, no WC3, de 100% para o pH, 100% para cobre e 8,9% para manganês.

Dessa forma, conclui-se que o uso de materiais alternativos como meio suporte dos *wetlands* é promissor no tratamento da drenagem ácida de mina. A partir dos resultados obtidos, a configuração adotada na unidade WC2 é a mais recomendada para o tratamento da DAM, com característica de pH mais ácido e presença de ferro, zinco e manganês. Para um efluente com a presença apenas de cobre, fica recomendada a utilização da unidade WC3, preenchida com resíduos da construção civil. Para a continuação desse estudo, sugere-se utilizar uma menor quantidade de material orgânico, com 3 a 5% de esterco e 15% de sabugo de milho a partir do volume das unidades, visando a possibilidade de ocorrer a redução de sulfato. Assim, é de

grande importância a continuidade dos estudos para se alcançar melhores resultados utilizando os materiais alternativos.

## REFERÊNCIAS

- ACHARYA, B. S.; KHAREL, G.. Acid mine drainage from coal mining in the United States – An overview. **Journal Of Hydrology**, [S.L.], v. 588, p. 125061, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125061>.
- ALMEIDA, Henrique Cesar et al. Composição química de um resíduo alcalino da indústria de papel e celulose (dregs). **Química Nova**, Lages, v. 30, n. 7, p. 1669-1672, 30 jul. 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000700032>
- APHA. **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. 1504 p.
- AMABILIS-SOSA, Leonel E. et al. Accumulation and Distribution of Lead and Chromium in Laboratory-Scale Constructed Wetlands Inoculated with Metal-Tolerant Bacteria. **International Journal Of Phytoremediation**, [S.L.], v. 17, n. 11, p. 1090-1096, 29 maio 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15226514.2015.1021953>.
- ANJOS, José Ângelo Sebastião Araujo dos. **Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (Wetland) no controle da poluição por metais pesados: O caso da plumbum em Santo Amaro Da Purificação/BA**. 327 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mineral, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- ARIVOLI, A.; MOHANRAJ, R.; SEENIVASAN, R.. Application of vertical flow constructed wetland in treatment of heavy metals from pulp and paper industry wastewater. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 22, n. 17, p. 13336-13343, 5 maio 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-015-4594-4>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005:2004**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 20 p.
- BATOOL, Ammara. Metal accumulation from leachate by polyculture in crushed brick and steel slag using pilot-scale constructed wetland in the climate of Pakistan. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 26, n. 30, p. 31508-31521, 3 set. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-06211-w>.
- BAVANDPOUR, Firoozeh et al. Removal of dissolved metals in wetland columns filled with shell grits and plant biomass. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 331, p. 234-241, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.112>.
- BÔAS, R. B. V. **Avaliação de sistemas alagados construídos combinados com diferentes configurações**. 2013. 162 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Construções, Ambiente e Tratamento de Resíduos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
- BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA**. Resolução nº 307, de 05 de julho de 2002. Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, nº 136, 17 de julho de 2002. Seção 1, p. 95-96.

BRASIL. **Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA**. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005, Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, Publicada no DOU nº 92, de 16 de maio de 2011.

BRASIL, M da S.; MATOS, A.T.; SOARES, A. A. Plantio e desempenho fenológico da taboa (*Thypha sp.*) utilizada no tratamento de esgoto doméstico em sistemas alagados construídos. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 12, n. 3, p. 266-272, 2007. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522007000300006>

BRIDA, Isabel Conceição de. **Utilização de geopolímero à base de cinza da casca de arroz e resíduo cerâmico para redução da acidez, remoção de Fe e Mn e da toxicidade em drenagem ácida de mina**. 2022. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, 2022.

CAMPANER, V. P.; LUIZ-SILVA, W.; MACHADO, W. 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**, [S.L.], v. 86, n. 2, p. 539-554, jun. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0001-37652014113712>.

CASTRO NETO, E. S. et al. ACID MINE DRAINAGE TREATMENT AND METAL REMOVAL BASED ON A BIOLOGICAL SULFATE-REDUCING PROCESS. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 35, n. 2, p. 543-552, jun. 2018. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20180352s20160615>

CHEN, M.; TANG, Y.; LI, X.; YU, Z. Study on the Heavy Metals Removal Efficiencies of Constructed Wetlands with Different Substrates. **Journal Of Water Resource And Protection**. [S.L.], p. 22-28. mai. 2009. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2009.11004>

CHEN, Jinquan; et al.. Removal of multiple heavy metals from mining-impacted water by biochar-filled constructed wetlands: adsorption and biotic removal routes. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 331, p. 125061, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125061>.

COOPER, P. F. et al. Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment. **European water pollution control**. v.6, n. 7, p. 49, 1996.

COSTA, N.; et al. Planejamento de programas de reciclagem de resíduos de construção e demolição no Brasil: Uma análise multivariada. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Florianópolis, v. 12, n. 4, p. 446-456, dez. 2007. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522007000400012>

COSTA, R. de A.; MATOS, M. P. de; MATOS, A.T. de; VON SPERLING, M. Comportamento hidrodinâmico de sistemas alagados construídos de escoamento horizontal subsuperficial de diferentes proporções geométricas e tempos de operação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.L.], v. 24, n. 1, p. 83-91, fev. 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522019175103>.

DARAZ, Umar et al. Remediation technologies for acid mine drainage: recent trends and future perspectives. **Chemosphere**, [S.L.], v. 311, p. 137089, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137089>.

DEMCHAK, J.; MORROW, T.; SKOUSEN, J. Treatment of acid mine drainage by four vertical flow wetlands in Pennsylvania. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 71-80, fev. 2001. Geological Society of London. <http://dx.doi.org/10.1144/geochem.1.1.71>.

DOTRO, G. et al. Treatment Wetlands. In: GABRIELA DOTRO (Reino Unido). **Biological Wastewater Treatment**. London: IWA Publishing, p. 1-172, 2017.

ESTEVES, F.A. **Fundamentos de limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, p. 602p., 1998.

FARAGE, R. M. P. **Aplicação dos sub-produtos alcalinos da indústria de polpa celulósica kraft em aterros sanitários e na remediação de drenagem ácida**. 2018. 83 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018.

FERNANDO, W. Ashane M. et al. Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: a review. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 117, p. 74-90, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2017.12.004>.

FRIPP, J.; ZIEMKIEWICZ, P. F.; CHARKAVORKI, H. **Acid Mine Drainage Treatment**. Vicksburg: U.s. Army Engineer Research And Development Center (Erdc Tn-Emrrpsr- 14), 2000.

GANDY, Catherine J.; DAVIS, Jane E.; ORME, Patrick H.A.; POTTER, Hugh A.B.; JARVIS, Adam P.. Metal removal mechanisms in a short hydraulic residence time subsurface flow compost wetland for mine drainage treatment. **Ecological Engineering**, [S.L.], v. 97, p. 179-185, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.09.011>.

GAO, Jingqing et al. Cadmium removal capability and growth characteristics of *Iris sibirica* in subsurface vertical flow constructed wetlands. **Ecological Engineering**, [S.L.], v. 84, p. 443-450, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.07.024>.

GÓMEZ, D. N.. **Potencial da casca de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral visando seu reuso secundário não potável**. 2014. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

GUTIERREZ, Katia Gonçalves; MATOS, Antônio Teixeira; ROSSMANN, Maike. Influência da presença de camada de resíduos de construção civil na remoção de metais pesados em percolado recirculado de aterro sanitário. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [S.L.], v. 5, n. 2, p. 87-98, 30 ago. 2010. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.139>.

HAYASHI, K. et al. Full-scale Demonstration Tests of Passive Treatment System by JOGMEC in Japan. In: MINE WATER SOLUTIONS, 14., 2020, Nova Zelândia. **Anais [...]**. Christchurch: Imwa, 2020.

HEDIN, R. S., R. W. NAIRN, AND R. L. P. KLEINMANN. **Passive Treatment of Coal Mine Drainage**. Bureau of Mines Inf. Circ. IC9389. Washington, D.C.: U.S. Bureau of Mines. 1994.

IAKOVLEVA, E. et al. Acid mine drainage (AMD) treatment: neutralization and toxic elements removal with unmodified and modified limestone. **Ecological Engineering**, [S.L.], v. 81, p. 30-40, ago. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.04.046>.

IGARASHI, T. et al. The two-step neutralization ferrite-formation process for sustainable acid mine drainage treatment: removal of copper, zinc and arsenic, and the influence of coexisting ions on ferritization. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 715, p. 136877-136889, 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136877>.

INAP - INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION (Canadá) (org.). **Mine Water Treatment**. Ottawa, 2021. 134 p. Disponível em:<<https://www.inap.com.au/wp-content/uploads/2021-GARD-Guide-Chapter-7-Update-Final.pdf>>. Acesso em: 01 abr. 2021.

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Diagnóstico dos Resíduos Sólidos da Construção Civil. **Relatório de Pesquisa**. Brasília, 2012.

ITRC (Interstate Technology And Regulatory Council). **Technical and Regulatory Guidance Document for Constructed Treatment Wetlands**. Washington: Interstate Technology & Regulatory Council, Wetlands Team, p. 199, 2003. Disponível em:<<https://www.itrcweb.org/GuidanceDocuments/WTLND-1.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2021.

ITRC (Interstate Technology And Regulatory Council). **Biochemical Reactors for Mining-Influenced Water**. Washington, D.C: Interstate Technology & Regulatory Council, Biochemical Reactors For Mining-Influenced Waste Team, 2013. 375 p.

JARVIS, A. et al. Metal Removal and Secondary Contamination in a Passive Metal Mine Drainage Treatment System. In: 10TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE & IMWA ANNUAL CONFERENCE, 10., 2015, Chile. **Anais [...]**. Santiago: ICARD-IMWA, 2015.

JOHNSON, D. B. Chemical and Microbiological Characteristics of Minerals spoils and Drainage Waters at Abandoned Coal and Metal Mines. **Water, Air And Soil Pollution: Focus**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 47-66, 2003. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1022107520836>.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B.. Acid mine drainage remediation options: a review. **Science Of The Total Environment**, Reino Unido, v. 338, n. 1-2, p. 3-14, fev. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002>.

JORDAN, S. N.; REDINGTON, W.; HOLLAND, Laura B.. Remediation of Metal Contaminated Simulated Acid Mine Drainage Using a Lab-Scale Spent Mushroom Substrate Wetland. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.L.], v. 232, n. 6, p. 220-232, 18 maio 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-021-05158-4>.

HALLBERG, K.B., ROLF, S. JOHNSON D. B. **The microbiology of passive remediation technologies for mine drainage treatment**. School of Biological Sciences University of Wales, Bangor, LL57 2UW, U. K, 2003.

HEADLEY, T. R.; KADLEC, R. H. Conducting hydraulic tracer studies of constructed wetlands: a practical guide. **Ecohydrology & Hydrobiology**, [S.L.], v. 7, n. 3-4, p. 269-282, jan. 2007. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1642-3593\(07\)70110-6](http://dx.doi.org/10.1016/s1642-3593(07)70110-6).

KARPINSKI, L. A. et al. **Gestão diferenciada de resíduos da construção civil: uma abordagem ambiental**. Porto Alegre: Edipucrs, p163, 2009.

KHAN, N. A. N. B. A. **Passive treatment of acidic mine drainage by using limestone and calcite as the neutralizing agents (Bukit Besi, Terengganu)**. 2019. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mineral Resources Engineering, Universiti Sains Malaysia, Malásia, 2019.

LABAR, J.A.; NAIRN, R. W.. Characterization of trace metal removal products in vertical flow bioreactor substrates at the Mayer Ranch Passive Treatment System in the Tar Creek Superfund Site. **Chemosphere**, [S.L.], v. 199, p. 107-113, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.134>.

LEITE, E. S. **Sistemas atmosféricos, precipitações intensas e impactos na cidade de Uberlândia - MG**. 2019. 186 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geografia, Programa de Pós-Graduação em Geografia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em:<<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/24348/1/SistemasAtmosfericosPrecipitacoes.pdf>>. Acesso em: 05 fev. 2021.

LI, Feiyue et al. Effects of hydrothermal carbonization temperature on carbon retention, stability, and properties of animal manure-derived hydrochar. **International Journal Of Agricultural And Biological Engineering**, [S.L.], v. 14, n. 6, p. 124-131, 2021. International Journal of Agricultural and Biological Engineering (IJABE) <http://dx.doi.org/10.25165/j.ijabe.20221501.6758>

LIMA, M. X. **Performance de diferentes substratos em sistemas de wetlands construídos no tratamento de efluente sintético em condições subtropicais**. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 129 p, 2018.

LIZAMA-ALLENDE, Katherine et al. The removal of arsenic and metals from highly acidic water in horizontal subsurface flow constructed wetlands with alternative supporting media. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 408, p. 124832, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124832>.

LUÍS, Ana Teresa. et al. Extremely Acidic Eukaryotic (Micro) Organisms: life in acid mine drainage polluted environments: mini-review. **International Journal Of Environmental Research And Public Health**, [S.L.], v. 19, n. 1, p. 376, 30 dez. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph19010376>.

MA, Na et al. Removal of cadmium in subsurface vertical flow constructed wetlands planted with *Iris sibirica* in the low-temperature season. **Ecological Engineering**, [S.L.], v. 109, p. 48-56, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.09.008>.

MARCELINO, G. R. **Desempenho de wetlands construídos preenchidos com resíduos da construção civil na remoção de matéria orgânica, ibuprofeno, paracetamol e etinilestradiol de esgotos sanitários**. 2019. 111 p. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

MATOS, A. T.; FREITAS, W. S.; LO MONACO, P. A. V. Eficiência de sistemas alagados construídos na remoção de poluentes de águas residuárias da suinocultura. **Ambi-Água**, v.4, n.2, p.31-45, 2009. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.84>

MATOS, A. T; ABRÃO, S. S; MONACO, P. L. V. A; SARMENTO, A. P; MATOS, M. P. Capacidade extratora de plantas em sistemas alagados utilizadas no tratamento de águas residuárias de laticínios. **Engenharia Agrícola Ambiental**, v.14, n.12, p.1311- 1317, 2010. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662010001200009>

MATTOS, Thiago Tozi de; LUCRÉCIO, Vitor Nardoto. **Avaliação do Comportamento Hidrodinâmico de um Wetland Construído de Fluxo Horizontal**. 2012. 76 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

MARCHI, C. M. D. F. Cenário mundial dos resíduos sólidos e o comportamento corporativo brasileiro frente à logística reversa. **Perspectivas em Gestão & Conhecimento**, v. 1, n. 2, art. 7, p. 118-135, 2011.

MARKOVIC, R. et al. New Approach of Metals Removal from Acid Mine Drainage. **Applied Sciences**, [S.L.], v. 10, n. 17, p. 5925, 27 ago. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/app10175925>.

MOHAMMED-NOUR, Ahmed et al. The Influence of Alkalization and Temperature on Ammonia Recovery from Cow Manure and the Chemical Properties of the Effluents. **Sustainability**, Saudi Arabia, v. 1, n. 2441, abr. 2019. <https://doi.org/10.3390/su11082441>

MOURA, Cristopher Antonio Martins de et al. Caracterização de resíduos telha cerâmica vermelha de fontes distintas visando proposta coprocessamento como matéria-prima para clínquer Portland. **Scientia Cum Industria**, [S.L.], v. 6, n. 3, p. 31-37, 25 dez. 2018. Universidade Caixias do Sul. <http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v6iss3p31>.

MUSTAPHA, H. I.; VAN BRUGGEN, J. J. A.; LENS, P. N. L.. Fate of heavy metals in vertical subsurface flow constructed wetlands treating secondary treated petroleum refinery wastewater in Kaduna, Nigeria. **International Journal Of Phytoremediation**, [S.L.], v. 20, n. 1, p. 44-53, 2 jan. 2018. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15226514.2017.1337062>.

NGUEGANG, Beauclair et al. The Treatment of Acid Mine Drainage Using Vertically Flowing Wetland: insights into the fate of chemical species. **Minerals**, [S.L.], v. 11, n. 5, p. 477, 30 abr. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/min11050477>.

NGUYEN, Thi Thuong et al. Recycling clamshell as substrate in lab-scale constructed wetlands for heavy metal removal from simulated acid mine drainage. **Process Safety And Environmental Protection**, [S.L.], v. 165, p. 950-958, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.026>.

PAPAKOSTA, V.; LOPEZ-COSTAS, O.; ISAKSSON, S.. Multi-method (FTIR, XRD, PXRF) analysis of Ertebolle pottery ceramics from Scania, southern Sweden. **Archaeometry**, [S.L.], v. 62, n. 4, p. 677-693, 20 mar. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/arcm.12554>.

PAT-ESPADAS, A.et al. Review of Constructed Wetlands for Acid Mine Drainage Treatment. **Water**, [S.L.], v. 10, n. 11, p. 1685-1710, 19 nov. 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/w10111685>.

PARK, I. et al. Simultaneous suppression of acid mine drainage formation and arsenic release by Carrier-microencapsulation using aluminum-catecholate complexes. **Chemosphere**, [S.L.], v. 205, p. 414-425, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.088>.

POÇAS, C. D. **Utilização da tecnologia de wetlands para tratamento terciário: O controle de nutrientes.** 2015. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo: 2015.

PELLISSARI, C. **Tratamento de efluente proveniente da bovinocultura de leite empregando wetlands construídos de escoamento subsuperficial.** Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Área de Recursos Hídricos e Saneamento, da Universidade Federal de Santa Maria., 2013.

PHILIPPI, L. S.; SEZERINO, P. H. **Aplicação de sistemas tipo wetlands no tratamento de águas residuárias: utilização de filtros plantados com macrófitas.** Ed.do Autor.. Florianópolis, p.144, 2004.

RASEDI, A. H. B. **Passive treatment of synthetic AMD via vertical flow bed system.** 2019. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mineral Resources Engineering, Universiti Sains Malaysia, Malaysia, 2019.

RASHID, Muhammad Imtiaz et al. The chemical convergence and decomposer control hypotheses explain solid cattle manure decomposition in production grasslands. **Applied Soil Ecology**, [S.L.], v. 113, p. 107-116, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsoil.2017.02.009>.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation,** University of Illinois: Chicago, 2004.

RODRIGUES, L. R. et al. Caracterização de resíduos sólidos da indústria de celulose tipo kraft visando sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos. In: Congresso Brasileiro De Engenharia e Ciência dos Materiais, 22., 2016, Natal. **Anais [...].** Rio Grande do Norte: Cbecimat., p. 750-760, 2016.

ROUSSO, BENNY ZUSE. **Avaliação de um sistema híbrido de wetlands construídos empregado no tratamento de esgoto sanitário.** Ekp, v. 13, n 3, p. 1576–80, 2017.

SANTOS, Verônica Ribeiro dos et al. Green liquor dregs and slaker grits residues characterization of a pulp and paper mill for future application on ceramic products. **Journal Of Cleaner Production.** São José dos Campos, p. 1-7. ago. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118220>

SCHARF, A. K.; FRANCISCO, B. R.; COELHO, F. S.; MARCON, H. C. Wetlands: Uma alternativa para disposição de efluentes pluviais. Trabalho (Hidrologia Aplicada e Sistemas de Drenagem) Universidade Estadual de Londrina, Londrina, p. 3-9, 2006.

SEGREDO, A. E. A. E. **Proposta de um sistema passivo para o tratamento da drenagem ácida de mina gerada no depósito de rejeitos de Capão da Roça, Charqueadas/RS – Copelmi Mineração LTDA.** 2014. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

SEKARJANNAH, Fitri Arum; MANSUR, M; ABIDIN, Zaenal. Selection of organic materials potentially used to enhance bioremediation of acid mine drainage. **Journal Of Degraded And Mining Lands Management**, [S.L.], v. 8, n. 3, p. 2779-2789, 1 abr. 2021. International Research Centre for the Management of Degraded and Mining Lands.

<http://dx.doi.org/10.15243/jdmlm.2021.083.2779>.

SEZERINO, P. H. **Potencialidade dos filtros plantados com macrófitas (*constructed wetlands*) no pós-tratamento de lagoas de estabilização sob condições de clima subtropical Florianópolis/SC**, p.171, 2006.

SHEORAN, A. S.; SHEORAN, V. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. **Minerals Engineering**, 19 (2), p. 105–116, 2006. doi:10.1016/j.mineng.2005.08.006.

SINGH, Shweta; CHAKRABORTY, Saswati. Performance of organic substrate amended constructed wetland treating acid mine drainage (AMD) of North-Eastern India. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 397, p. 122719, out. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122719>

SINGH, Shweta; CHAKRABORTY, Saswati. Bioremediation of acid mine drainage in constructed wetlands: aspect of vegetation (*typha latifolia*), loading rate and metal recovery. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 171, p. 107083, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107083>

SINGH, Shweta; CHAKRABORTY, Saswati. Impact of seasonal variation on the treatment response of constructed wetlands receiving acid mine drainage in a subtropical region. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 49, p. 103182, out. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103182>

SKOUSEN, J. G.; SEXSTONE, A.; ZIEMKIEWICZ, P. F. A. M. Drainage Control and Treatment. **American Society Of Agronomy**. Usa, p. 131-168. jan. 2000. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr41.c6>

SKOUSEN, J. et al. Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment. *Mine Water And The Environment*, [S.L.], v. 36, n. 1, p. 133-153, 27 set. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>  
<https://doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>

SOARES, P. S. et al. **Tratamento passivo de DAM oriunda de bocas de minas abandonadas**. Criciúma: IV Seminário Regional de Recuperação Ambiental de Áreas Impactadas Pela Mineração de Carvão, 2015. 27 slides, color.

TABELIN, C. B. *et al.* Acid mine drainage formation and arsenic mobility under strongly acidic conditions: importance of soluble phases, iron oxyhydroxides/oxides and nature of oxidation layer on pyrite. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 399, p. 122844-122860, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122844>.

TAKADA, Masatsugu et al. Characterization of three tissue fractions in corn (*Zea mays*) cob. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 115, p. 130-135, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.023>.

TEPANOSYAN, G. et al. Continuous impact of mining activities on soil heavy metals levels and human health. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 639, p. 900-909, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.211>.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p.844-851, 1979. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>

TONG, Le et al. Development and Status of the Treatment Technology for Acid Mine Drainage. **Mining, Metallurgy & Exploration**, [S.L.], v. 38, n. 1, p. 315-327, 4 set. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s42461-020-00298-3>.

TRINDADE, R. de B. E.; SOARES, P. S. M. **Tecnologia de sistemas passivos para o tratamento de drenagem ácida de mina**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 51, 2004.

TUNDISI, G.J; TUNDISI, M. T. **Limnologia**. São Paulo, p. 631, 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Microwave assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils** – Method 3050 – SW – 846, 1996. Disponível: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>

VALENTE, B. S. et al. Fatores que afetam o desenvolvimento da compostagem de resíduos orgânicos. **Archivos de Zootecnia**, Córdoba, v. 58, p. 59-85, abril de 2009. <https://doi.org/10.21071/az.v58i224.5074>

WATZLAF, G. R. et al. **The Passive Treatment of Coal Mine Drainage**. [S.L.]: U.s. Department Of Energy, 2004. <https://doi.org/10.21000/JASMR0401962>

YU, Guanlong et al. A review on the removal of heavy metals and metalloids by constructed wetlands: bibliometric, removal pathways, and key factors. **World Journal Of Microbiology And Biotechnology**, [S.L.], v. 37, n. 9, p. 157-170, 21 ago. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11274-021-03123-1>.

ZIEMKIEWICZ, P. F.; SKOUSEN, J. G.; SIMMONS, J.. Long-term Performance of Passive Acid Mine Drainage Treatment Systems. **Mine Water And The Environment**, [S.L.], v. 22, n. 3, p. 118-129, nov. 2003. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10230-003-0012-0>.

ZIPPER, C.; SKOUSEN, J. Passive Treatment of Acid Mine Drainage. **Acid Mine Drainage, Rock Drainage, And Acid Sulfate Soils**, [S.L.], p. 339-353, 25 abr. 2014. John Wiley & Sons, Inc.. <http://dx.doi.org/10.1002/9781118749197.ch30>.