

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais -
PPGEM**

**TRATAMENTO SECUNDÁRIO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA EM
BANHADOS CONSTRUÍDOS E LAGOA DE POLIMENTO**

BEATRIZ ALICIA FIRPO VASQUEZ

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, RS

2007

BEATRIZ ALICIA FIRPO VASQUEZ

**TRATAMENTO SECUNDÁRIO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA EM
BANHADOS CONSTRUÍDOS E LAGOA DE POLIMENTO**

Trabalho realizado no Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia (LEA_{MET}) do Departamento de Metalurgia (DEMET) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa / Tecnologia Mineral

Orientador: Ivo André Homrich Schneider

Porto Alegre, RS

2007

BEATRIZ ALICIA FIRPO VASQUEZ

**TRATAMENTO SECUNDÁRIO DE DRENAGEM ÁCIDA DE MINA EM
BANHADOS CONSTRUÍDOS E LAGOA DE POLIMENTO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Metalurgia Extrativa / Tecnologia Mineral e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Irineu Antônio Schadach de Brum – DEMET – PPGEM - UFRGS

Prof. Dr. Jairo Zocche - ECOLOGIA DE PAISAGEM - UNESC

Prof. Dr. Jorge Rubio - DEMIN - PPGEM – UFRGS

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Sem as portas abertas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS),
Sem o suporte do PPGEM,
Sem o comprometimento do Professor Ivo Schneider,
Sem a vontade efetiva em participar da “família” Carbonífera Criciúma S.A.,
Sem o especial apoio do Geólogo Carlos Schneider,
Sem os antigos eventos na AGAPAN com a Alicia Vasquez,
Sem a visão pragmática do Italo Firpo,
Sem o apoio da Gabriela Firpo e a doçura às avessas do José Bernardo Firpo,
Sem a ajuda impagável da Luciana Machado e da Polliana Zocche de Souza,
Sem as aulas do Jean Menezes, as explicações do Rodrigo Silva, as dicas da Cláudia Alves e
a candura da Rejane Tubino,
Sem o LEAmet e o auxílio dos bolsistas,
Sem a pressão do alemão Philipe,
Sem as longas conversas com a Leslie Paas e com o Cristiano Poletto,
Sem a presença do Flávio Dutra e
Sem o exemplo do Marcelo Kufner
este trabalho não teria existido.

MEU MUITO OBRIGADA A TODOS!

RESUMO

A drenagem ácida de minas (DAM) gerada durante a mineração do carvão decorre em dano ambiental significativo nos ecossistemas associados à mesma. Atualmente, para resolver esta situação, sistemas ativos de tratamento, valendo-se de processos de neutralização/precipitação/sedimentação, têm sido implementados. Esses sistemas proporcionam bons resultados no tratamento da água, principalmente na correção do pH e na remoção de ferro e alumínio. No entanto, por vezes são parcialmente eficientes na remoção de manganês e sulfato. Métodos passivos de tratamento têm sido empregados como alternativa aos ativos. Destes destacam-se os banhados construídos (ou “*constructed wetlands*”) os quais podem operar isoladamente ou associados a sistemas ativos e/ou demais sistemas passivos. Os banhados construídos, mediante mecanismos físicos e químicos controlados por meio de critérios construtivos, têm sido capazes de remover ferro, alumínio e o íon sulfato e mesmo manganês ou outros metais. Tendo-se que a DAM é um grave problema ambiental que afeta a região carbonífera do sul de Santa Catarina objetivou-se, através do presente estudo, verificar o potencial de tratamento da DAM por meio de banhados construídos enquanto etapa complementar ao processo ativo de tratamento instalado na Mina Verdinho de propriedade da empresa Carbonífera Criciúma SA. Avaliou-se o desempenho de lagoa de polimento (tratamento secundário) instalada após o tratamento ativo. Em escala piloto, observou-se o efeito do sistema construtivo (aeróbico ou anaeróbico seguido de aeróbico - misto) e do tempo de detenção (1, 10 e 20 dias) sobre parâmetros de qualidade do efluente durante o período inicial (*start up*) do sistema para análise da viabilidade da implantação de banhados construídos. Os parâmetros analisados foram: pH, potencial redox, oxigênio dissolvido, teor de ferro, manganês e sulfatos e demanda química de oxigênio. Os resultados demonstraram que, nas condições do experimento, o sistema mais conveniente mostrou ser a lagoa de polimento ora empregada, pois acrescentou oxigênio dissolvido e equalizou o efluente final. Em termos dos banhados construídos o sistema misto com tempo de detenção de 10 dias mostrou ser o mais adequado ao remover 21% do sulfato.

Palavras-chave: banhado construído, drenagem ácida de mina (DAM), mineração, carvão.

ABSTRACT

Acid mine drainage (AMD), generated during coal mining, causes a significant environmental damage over ecosystems associated. Nowadays, in order to solve this issue, active treatment systems based on neutralization/precipitation/sedimentation have been implemented. These systems provide favorable results on water treatment, especially over pH adjustment and iron and aluminium removal. However, are partially effective on manganese and sulfates removal. Passive treatment systems have been used as an alternative to active treatment systems. Among them, constructed wetlands stand out operating independently or associated to active and/or other passive treatment systems. Constructed wetlands, through physical and chemical mechanisms controlled by constructive criteria, have been able to remove iron, aluminium as well as sulphate ion and sometimes manganese and even other metals. According that AMD is a serious environmental hazard that affects the south coal production region of Santa Catarina it has been the objective of the present study verify the potential treatment of AMD by constructed wetlands as a complementary step of an active treatment system installed at Verdinho Mine witch belongs to Carbonifera Criciúma SA. It has been evaluated the performance of the polishing pond (secondary treatment) installed right after an active treatment plant. At pilot scale, it has been observed the effect of the constructive system (aerobic or anaerobic followed by aerobic – composed) and the detention time (1, 10 and 20 days) over some effluent parameters during the start up period of the implemented experiment in order to analyze the viability of installing constructed wetlands. The analyzed parameters were: pH, redox potential, dissolved oxygen, concentrations of iron, manganese and sulphate and chemical oxygen demand. Results demonstrated that, under experiment conditions, the most convenient system has proven to be the polishing pond in use since it increased the dissolved oxygen concentration and equalized the effluent. In terms of constructed wetlands the composed treatment system with 10 days of detention time has shown being the most convenient since it has removed 21% of sulphate concentration.

Key-words: constructed wetland, acid mine drainage (AMD), mining, coal.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média da drenagem ácida de mina proveniente de lavra de carvão mineral e padrões de lançamento permitidos pela Resolução CONAMA N° 357	26
Tabela 2 - Relação de empresas que implantaram e/ou planejam implantar sistemas de tratamento de efluentes	29
Tabela 3 - Taxas e mecanismos de remoção para alumínio, ferro e manganês compilados de estudos de caso	35
Tabela 4 - Taxas de aplicação para dimensionamento de banhados anaeróbicos	43
Tabela 5 - Características médias do efluente final após tratamento ativo na Mina Verdinho em 2006 e concentrações máximas permitidas pela Resolução CONAMA 357 e CONSEMA 128.....	52
Tabela 6 - Vazão calculada para os tempos de detenção 1, 10 e 20 dias dos sistemas aeróbicos e anaeróbicos	60
Tabela 7 - Métodos de análise, equipamentos, limites de detecção	62
Tabela 8 - Dados estatísticos compilados do efluente na entrada e saída da lagoa de polimento	68
Tabela 9 - Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento.....	68
Tabela 10 - Dados estatísticos compilados do efluente na entrada da lagoa de polimento e do efluente na saída das caixas aeróbicas do sistema aeróbico para 1, 10 e 20 dias de detenção	80
Tabela 11 - Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada e na saída das caixas aeróbicas do sistema aeróbico 1 dia.....	81
Tabela 12 - Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada e na saída das caixas aeróbicas do sistema aeróbico 10 dias.....	81
Tabela 13 - Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada e na saída das caixas aeróbicas do sistema aeróbico 20 dias.....	81
Tabela 14 - Dados estatísticos compilados do efluente na entrada da lagoa de polimento e do efluente na saída das caixas anaeróbicas e aeróbicas dos banhados do sistema misto para 1 dia de detenção	102
Tabela 15 - Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada das caixas anaeróbicas e na saída das caixas aeróbicas do sistema misto 1 dia	102
Tabela 16 - Dados estatísticos compilados do efluente na entrada da lagoa de polimento e do efluente na saída das caixas anaeróbicas e aeróbicas dos banhados do sistema misto para 10 dias de detenção.....	103

Tabela 17 - Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada das caixas anaeróbicas e na saída das caixas aeróbicas do sistema misto 10 dias	103
Tabela 18 - Dados estatísticos compilados do efluente na entrada da lagoa de polimento e do efluente na saída das caixas anaeróbicas e aeróbicas dos banhados do sistema misto para 20 dias de detenção.....	104
Tabela 19- Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada das caixas anaeróbicas e na saída das caixas aeróbicas do sistema misto 20 dias	104
Tabela 20 - Tabela comparativa indicando a significância das alterações nos parâmetros de entrada e saída da qualidade do efluente nas condições do experimento	107

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resumo de métodos aplicados no tratamento de DAM	11
Quadro 2 - Resumo dos mecanismos envolvidos na remoção de carga metálica em banhados	34
Quadro 3 - Reações metabólicas em ambiente inundado.....	40
Quadro 4 - Quantitativos do material empregado na construção das caixas aeróbicas	52
Quadro 5 - Quantitativos do material empregado na construção das caixas anaeróbicas.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização geográfica das jazidas de carvão no sul do Brasil.....	20
Figura 2. Croqui esquemático para banhado construído	31
Figura 3. Mecanismos de remoção em banhados construídos	33
Figura 4. Concepção básica para banhado anaeróbico de fluxo horizontal	36
Figura 5. Vista de banhado anaeróbico de fluxo vertical.....	37
Figura 6. Concepção básica para banhado anaeróbico vertical descendente	37
Figura 7. Concepção básica para banhado anaeróbico vertical ascendente	38
Figura 8. Concepção básica para banhado aeróbico	44
Figura 9. Vista de banhado aeróbico em fase de implantação	45
Figura 10. Concepção básica para sistema gerador de alcalinidade	49
Figura 11. Fluxograma do sistema de produção e tratamento de efluentes.	51
Figura 12. Efluente antes do tratamento (a) e após o tratamento (b).....	51
Figura 13. Planta baixa indicativa da montagem dos banhados piloto	55
Figura 14. Porção anterior (a) e posterior (b) da lagoa de polimento	55
Figura 15. Corte longitudinal das caixas aeróbicas	56
Figura 16. Caixas aeróbicas em construção (a) e brotação Taboas após desbaste (b).....	57
Figura 17. Corte longitudinal das caixas anaeróbicas.....	57
Figura 18. Caixas anaeróbicas em construção (a) e caixa anaeróbica após inundação (b).....	58
Figura 19. Corte longitudinal do sistema misto de tratamento.....	58
Figura 20. Vista geral sistema no início do monitoramento	59
Figura 21. Coloração do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento.....	63
Figura 22. pH do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento.....	64
Figura 23. Concentração de oxigênio dissolvido do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento	64
Figura 24. Potencial redox do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento	65

Figura 25. Concentração de ferro total do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento	65
Figura 26. Concentração de manganês total do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento	66
Figura 27. Concentração de sulfato total do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento	67
Figura 28. Demanda química de oxigênio do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento	67
Figura 29. Coloração do efluente das caixas do sistema aeróbico para 1, 10 e 20 dias de detenção	69
Figura 30. pH do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.....	70
Figura 31. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão do pH no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.....	70
Figura 32. Concentração de oxigênio dissolvido do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral	71
Figura 33. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de oxigênio dissolvido no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.....	71
Figura 34. Potencial redox do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.....	72
Figura 35. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração do potencial redox no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral. 72	72
Figura 36. Concentração de ferro total do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral	73
Figura 37. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de ferro total no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.....	73
Figura 38. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do ferro nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 no sistema aeróbico. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha	74

Figura 39. Concentração de manganês total do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral	75
Figura 40. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de manganês total no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral. 75	75
Figura 41. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do manganês nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 no sistema aeróbico. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha	76
Figura 42. Concentração de sulfato total do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral	77
Figura 43. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de sulfato total no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.....	77
Figura 44. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do sulfato nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 no sistema aeróbico. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha	78
Figura 45. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da demanda química de oxigênio no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral. 79	79
Figura 46. Coloração do efluente das caixas anaeróbicas do sistema misto para 1, 10 e 20 dias de detenção.....	82
Figura 47. Coloração do efluente entre as caixas aeróbicas do sistema misto para 1, 10 e 20 dias de detenção.....	82
Figura 48. pH do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas anaeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral..	83
Figura 49. pH do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral.....	83
Figura 50. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão do pH no efluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral	84
Figura 51. Concentração de oxigênio dissolvido do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas anaeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais	85
Figura 52. Concentração de oxigênio dissolvido do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais	85

- Figura 53. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de oxigênio dissolvido no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral 86
- Figura 54. Potencial redox do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas anaeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais..... 87
- Figura 55. Potencial redox do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais 87
- Figura 56. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão do potencial redox no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral 88
- Figura 57. Concentração de ferro do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas anaeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais 89
- Figura 58. Concentração de ferro do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais 89
- Figura 59. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de ferro total no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral..... 90
- Figura 60. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do ferro nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 nas caixas anaeróbicas do sistema misto. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha 91
- Figura 61. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do ferro nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 nas caixas aeróbicas do sistema misto. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha..... 92
- Figura 62. Concentração de manganês do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas anaeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais 93
- Figura 63. Concentração de manganês do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais 93
- Figura 64. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de manganês total no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral..... 94
- Figura 65. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do manganês nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 nas caixas anaeróbicas do sistema misto. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha 95

- Figura 66. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do manganês nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 nas caixas aeróbicas do sistema misto. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha 96
- Figura 67. Concentração de sulfato do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas anaeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais 97
- Figura 68. Concentração de sulfato do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais 98
- Figura 69. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de sulfato no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais 98
- Figura 70. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do enxofre nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 nas caixas anaeróbicas do sistema misto. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha 99
- Figura 71. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do enxofre nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 nas caixas aeróbicas do sistema misto. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha .. 100
- Figura 72. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da demanda química de oxigênio no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral..... 101
- Figura 73. Presença de algas na caixa anaeróbica nº 3 (a) e na caixa aeróbica nº 5 (b) 105
- Figura 74. Precipitado de carbonato na entrada das caixas aeróbicas 106
- Figura 75. Entrada do efluente na porção anterior (a) e vegetação da porção posterior (b) da lagoa de polimento..... 108

LISTA DE ABREVIATURAS

APHA - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*

CL:AIRE - Contaminated Land: Applications in Real Environment

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente

CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

DAM – Drenagem ácida de mina

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

DQO – Demanda química de oxigênio

Eh – Potencial redox

FAD - Flotação por ar dissolvido

INAP – *International Network for Acid Prevention*

ITRC – *The Interstate Technology & Regulatory Council*

pH – potencial hidrogeniônico

US. EPA – *United States Environmental Protection Agency*

MEND - *Mine Environmental Neutral Drainage*

OD – oxigênio dissolvido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1.O carvão mineral no cenário nacional.....	21
2.2.Aspectos ambientais da mineração de carvão	21
2.3.Drenagem ácida de mina (DAM).....	24
2.3.1 <i>Oxidação da pirita e gênese</i>	24
2.3.2 <i>Prevenção e controle</i>	27
2.4.Banhados construídos	30
2.4.1 <i>Banhados anaeróbicos</i>	36
2.4.1.1 <u>Mecanismos de remoção</u>	39
2.4.1.2 <u>Dimensionamento e aspectos construtivos</u>	42
2.4.2 <i>Banhados aeróbicos</i>	43
2.4.2.1 <u>Mecanismos de remoção</u>	46
2.4.2.2 <u>Dimensionamento e aspectos construtivos</u>	47
3. MATERIAL E MÉTODOS	50
3.1 Mina Verdinho	50
3.2 Materiais	50
3.2.1 <i>Efluente</i>	50
3.2.2 <i>Banhados construídos</i>	52
3.2.3 <i>Equipamentos analítico</i>	53
3.2.4 <i>Reagentes</i>	53
3.3 Métodos	53
3.3.1 <i>Configuração geral da unidade experimental</i>	53
3.3.2 <i>Lagoa de polimento</i>	55
3.3.3 <i>Caixas aeróbicas</i>	56
3.3.4 <i>Caixas anaeróbicas</i>	57

3.3.5 Operação e monitoramento dos banhados	59
3.3.6 Análises químicas	61
3.3.7 Tratamento estatístico dos dados	61
4. RESULTADOS	63
4.1 Lagoa de polimento	63
4.1.1 Características organoléticas	63
4.1.2 pH	63
4.1.3 Oxigênio dissolvido (OD)	64
4.1.4 Potencial redox (Eh)	65
4.1.5 Ferro	65
4.1.6 Manganês	66
4.1.7 Sulfato	66
4.1.8 Demanda química de oxigênio	67
4.1.9 Resumo estatístico	67
4.2 Sistema aeróbico com tempo de detenção de 1, 10 e 20 dias	69
4.2.1 Características organoléticas	69
4.2.2 pH	69
4.2.3 Oxigênio dissolvido (OD)	70
4.2.4 Potencial redox (Eh)	71
4.2.5 Ferro	72
4.2.6 Manganês	75
4.2.7 Sulfato	77
4.2.8 Demanda química de oxigênio	79
4.2.9 Resumo estatístico	79
4.3 Sistema misto com tempo de detenção de 1, 10 e 20 dias	82
4.3.1 Características organoléticas	82
4.3.2 pH	83

4.3.3 Oxigênio dissolvido (OD).....	84
4.3.4 Potencial redox (Eh)	86
4.3.5 Ferro.....	88
4.3.6 Manganês.....	93
4.3.7 Sulfato.....	97
4.3.8 Demanda química de oxigênio.....	100
4.3.9 Resumo estatístico.....	101
4.4 Detalhes operacionais.....	105
5. DISCUSSÃO.....	107
6. CONCLUSÕES	116
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	118
8. REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é utilizado na produção de aço e na geração de energia assumindo parcela de grande significância nos cenários nacional e internacional. Contudo, as alterações que se dão em decorrência da mineração podem provocar impactos ambientais. Dessas, notam-se alterações à paisagem, fauna, flora, bem como a poluição do solo, água e ar.

Na região carbonífera de Santa Catarina, a poluição hídrica causada pelas drenagens ácidas é provavelmente o impacto mais significativo das operações de mineração, beneficiamento e rebeneficiamento (ALEXANDRE; KREBS, 1995). Esse fato redundou em impacto significativo de três bacias hidrográficas: a Bacia do Rio Araranguá (com cerca de 80% da área atingida), do Rio Tubarão e do Rio Urussanga (CETEM, 2001).

A drenagem ácida de mina (DAM), gerada a partir da oxidação de minerais sulfetados (predominantemente pirita - FeS_2), age como agente lixiviante de minerais, produzindo um percolado rico em metais dissolvidos e ácido sulfúrico (Kontopoulos, 1998). Isso impede o apropriado crescimento vegetal, danifica zonas alagadas, contamina águas subterrâneas, eleva os custos do tratamento de efluentes e danifica estruturas de metal e concreto (FRIPP *et al.*, 2000). Tal efeito é expressivamente maior e mais duradouro quanto maior for o teor de pirita exposta aos agentes oxidantes. Cabe ressaltar que o impacto se dá não só em locais de produção, mas também naqueles já minerados, havendo, neste caso, um passivo a ser recuperado.

De forma a impedir os danos causados pela DAM, tratamentos ativos por precipitação química seguida por sedimentação ou flotação têm sido aplicados (SKOUSEN *et al.*, 1998; SILVEIRA *et al.*, 2007). Tais tratamentos estão baseados na adição de reagentes alcalinos (cal virgem, hidratada e/ou soda cáustica), ou mesmo rejeitos alcalinos de processos industriais, capazes de neutralizar o pH do efluente e remover metais na forma de hidróxidos (SCHNEIDER, 2007). Contudo, os tratamentos convencionais não são capazes de remover íons sulfato do efluente e mesmo a concentração de manganês poderá, em certas situações, ultrapassar o limite de emissão estabelecido pela legislação.

Tratamentos passivos também são aplicados no controle da DAM. Dependendo das características do efluente a ser tratado, e evidentemente do objetivo a ser alcançado, os sistemas passivos podem ser utilizados como solução isolada ou como parte de um plano mais abrangente de abatimento de cargas poluidoras geradas em minas em atividade ou desativadas (SKOUSEN *et al.*, 1998; SHEORAN; SHEORAN, 2006).

Banhados construídos constituem-se em uma das possíveis formas de tratamento passivo de DAM, sendo capazes de elevar o pH e remover cargas metálicas. Podem ser dimensionados basicamente para operar em ambiente oxidante (aeróbicos) ou redutor (anaeróbicos) com diferentes resultados finais (SHEORAN; SHEORAN, 2006). Têm sido aplicados, na maioria das vezes, no tratamento da DAM em estado bruto, o que tem requerido áreas muito extensas. Muito embora os banhados construídos tenham sido empregados em outras zonas produtoras de carvão no mundo, não houve, até o presente momento, experiências na bacia carbonífera de Santa Catarina.

Por outro lado, o emprego de tratamento secundário para a melhoria da qualidade da água de mineração, após o tratamento físico-químico, também não tem sido alvo de forte investigação. No caso específico de Santa Catarina, a Mina Verdinho, da Carbonífera Criciúma S/A, implantou uma lagoa de polimento para tal fim. Porém, essa etapa do tratamento ainda não foi monitorada sistematicamente para avaliar sua contribuição na qualidade final do efluente descartado.

Portanto, o objetivo geral do presente trabalho foi estudar o tratamento secundário da drenagem ácida de minas da Mina Verdinho, empregando uma lagoa de polimento e banhados construídos, como uma etapa complementar ao tratamento por neutralização/sedimentação.

Os objetivos específicos foram:

- a) avaliar o desempenho do tratamento secundário empregado na Mina Verdinho, da Carbonífera Criciúma S/A, em uma lagoa de polimento;
- b) estabelecer critérios construtivos para o tratamento secundário da DAM em banhados construídos aeróbios e banhados construídos mistos (anaeróbios/aeróbio);
- c) avaliar o efeito do tempo de detenção dos banhados construídos sobre o efluente em termos dos seguintes parâmetros: pH, Eh, oxigênio dissolvido, ferro total, manganês total, sulfatos e DQO;
- d) verificar a viabilidade da implantação de um novo sistema de polimento para o caso específico da Mina Verdinho, da Carbonífera Criciúma.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O carvão mineral no cenário nacional

Dados publicados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), no Anuário Mineral Brasileiro do Ano Base 2005, indicam que os estados de maior relevância na mineração de carvão são o Rio Grande do Sul e Santa Catarina. A produção em 2004 foi de 52,2% e 46,2%, respectivamente, utilizada predominantemente para fins energéticos. No Rio Grande do Sul, a produção encontra-se predominantemente nos municípios de Bagé, Candiota e região do baixo Jacuí e, em Santa Catarina, nos municípios de Criciúma, Lauro Muller, Treviso, Forquilha, Urussanga e Orleans (DNPM, 2005).



Figura 1. Localização geográfica das jazidas de carvão no sul do Brasil.

Fonte: Monteiro (2004)

O carvão produzido no Brasil é de qualidade relativamente baixa com poder calorífico variando de 3700 a 4500 kcal (carvões do hemisfério norte têm de 6400 a 6700 kcal). Este carvão possui altos teores de cinzas, entre 47 % e 58 %, e valores de enxofre que

variam de 1,0 % e 4,7 %. O teor de enxofre piritoso nos carvões brutos brasileiros cresce do sul para o norte, com cerca de 1 % no Rio Grande do Sul, 3 a 8 % em Santa Catarina e até 9 a 10 % no Paraná (CETEM, 2001).

Borba (2001) indica que Apesar do Brasil possuir um setor industrial significativamente desenvolvido, o consumo de carvão mineral é irrelevante. No cenário mundial representa em torno de 0,5%. Do total de carvão consumido no Brasil, considerando-se nacional e importado, 62% é destinado à siderurgia, 33% à geração termoelétrica, 1,3% à indústria da celulose, 1% à petroquímica e 2,7% a outros setores. Ao contrário de outros países que empregam o carvão de forma maciça em suas respectivas matrizes energéticas, a participação do carvão na matriz energética brasileira é muito limitada (BORBA, 2001).

No entanto, o cenário descrito tende a modificar-se. Atualmente o setor carbonífero está em expansão principalmente em função da demanda energética. Dentro desta nova realidade não é possível desconsiderar as implicações ambientais desta atividade mineira que são bastante significativas. Assim, companhias mineradoras têm buscado reduzir o impacto futuro e mitigar o passivo ambiental decorrente por meio de políticas internas e externas (governo e ONG's) produzindo, então, carvão com o menor impacto ambiental.

2.2 Aspectos ambientais da mineração de carvão

A Resolução Nº 01 de 1986 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA considera como impacto ambiental “qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente afetam: a saúde, a segurança e o bem-estar da população; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; e a qualidade dos recursos ambientais”.

Martins e Leite (1997) afirmam que a mineração implica em alterações das condições ambientais, cujos reflexos extravasam os limites dos trabalhos mineiros. De acordo com Farias (2002), os principais problemas oriundos da mineração são a poluição da água, a poluição do ar, a poluição sonora e a subsidência do terreno. A degradação ambiental dependerá do volume de rocha movimentada, do método de lavra e dos rejeitos produzidos (AMBIENTE BRASIL, 2006).

No que diz respeito à mineração do carvão, a história mostra que esta pode afetar áreas naturais, comprometer a disponibilidade e a qualidade de recursos hídricos, destruir o

potencial turístico de regiões inteiras, criar conflitos com comunidades locais, reduzir a biodiversidade e degradar ecossistemas (MONTEIRO, 2004; AMBIENTE BRASIL, 2006).

Dentre os impactos ambientais da mineração do carvão, o mais grave é, certamente, a poluição dos mananciais hídricos das regiões próximas pela acidificação dos corpos d'água, associada ao aumento da concentração dos metais ferro, alumínio, manganês e ânions sulfato (ORTIZ ; TEIXEIRA, 2002; KONTOPOULOS, 1998).

Dados de 1997 levantados por Campos *et al.* (2003) mostraram que o processo de mineração em Santa Catarina repercutiu em 4.700 ha de área nos Municípios de Siderópolis, Urussanga, Criciúma e Lauro Muller. Informam que volume total de rejeitos e estéreis depositados nas áreas das bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Tubarão e Urussanga perfazem mais de 370 milhões de m³, com o qual se tem um grave problema ambiental: a geração de drenagem ácida de mina (DAM). De acordo com Alexandre e Krebs (1995) a poluição hídrica da região carbonífera de Santa Catarina é provavelmente o impacto mais significativo das operações de mineração, beneficiamento e rebeneficiamento.

No entanto, apesar dos problemas causados ao meio ambiente, a mineração, quando conduzida de forma ambientalmente correta, é essencial para que a humanidade atinja dois valores socioeconômicos fundamentais: qualidade de vida e desenvolvimento sustentável (CPRM, 2004). Assim, a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pela Lei nº 6.938 de 1981, objetiva preservar, melhorar e recuperar a qualidade ambiental propícia à vida, visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento sócio-econômico, aos interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana.

Tem-se, portanto, que a recuperação dos danos causados pela mineração é uma exigência legal na qual se entende que todo contaminante deve ser reduzido a nível não danoso ao ambiente. Glufke (1999) complementa: a recuperação de áreas degradadas também está ligada a fatores como a recomposição da paisagem, a conservação de recursos hídricos, a fixação e a conservação da fauna e da flora, a preservação de encostas, a contenção da erosão, a prevenção do assoreamento dos cursos de água além do cumprimento da legislação ambiental vigente.

2.3 Drenagem ácida de mina (DAM)

O termo Drenagem Ácida de Mina (DAM) provém do inglês “*Acid Mine Drainage (AMD)*” ou “*Acid Rock Drainage (ARD)*”.

O termo é empregado para descrever a drenagem que ocorre fruto da oxidação natural de minerais sulfetados presentes em rochas quando expostos a ação combinada de água e oxigênio atmosférico. É comum em operações de mineração de sulfetos polimetálicos bem como na mineração de carvão e lignitos (KONTOPOULOS, 1998).

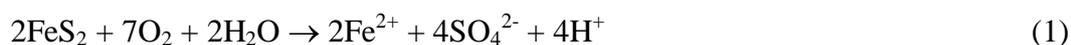
A DAM é considerada como o pior problema ambiental associado à mineração. Muitos locais permanecem reativos por décadas ou séculos após o fechamento das minas promovendo a poluição em longo prazo de águas superficiais e subsuperficiais (KONTOPOULOS, 1998; JOHNSON; HALLBERG, 2004).

Na mineração de carvão, a sua gênese está relacionada à oxidação da pirita ou marcassita, ambos sulfetos de ferro (FeS_2 , porém em formas cristalinas diversas), assunto que será a seguir abordado.

2.3.1 Oxidação da pirita e gênese

De acordo com Kontopoulos (1998), a drenagem ácida resulta de uma série complexa de reações químicas envolvendo mecanismos diretos, indiretos e ação microbiana. Algumas reações de oxidação resultam na geração de ácido, enquanto outras resultam na dissolução e mobilização de metais.

A pirita (FeS_2) é o principal mineral responsável pela geração de acidez. É estável e insolúvel, desde que não entre em contato com o ar e a água. Porém, como resultado da mineração, ela é colocada em exposição com ar e água, ocorrendo as seguintes reações:



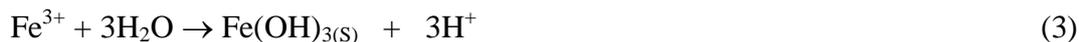
A reação 1 produz acidez, e se o potencial de oxidação for mantido, a oxidação do íon Fe^{2+} para Fe^{3+} ocorrerá, consumindo parte da acidez da pirita pelos íons H^+ :



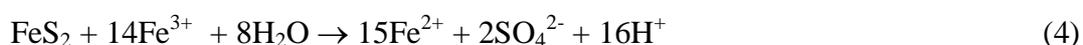
Esta reação ocorre abioticamente em valores de pH mais elevados (acima de 4,5) e diminui à medida que o pH decresce. Em valores de pH menores que 3,5 a oxidação do íon

férrico (Fe^{+3}) somente em presença de oxigênio, passa a ser muito baixa. Entretanto, a reação pode ser acelerada pela ação de bactérias quimiolitotróficas acidófilas do gênero *Thiobacillus*, que catalisam a reação. Essas bactérias catalisam a reação 2, que pode ser acelerada em até 10^6 vezes.

Se o pH da solução é maior do que 3, o Fe^{+3} irá hidrolisar precipitando na forma de hidróxido gerando acidez, conforme equação 3:



Ainda, o Fe^{3+} , gerado na reação 2, poderá oxidar a pirita (FeS_2) pela reação indireta:

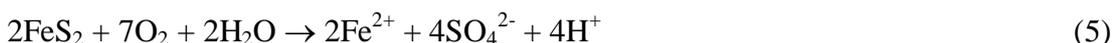


O Fe^{+2} resultante da reação será oxidado para Fe^{+3} pela reação 2 e estará novamente disponível para oxidar a pirita, entrando o fenômeno em um ciclo crescente conhecido como autocatálise. O ciclo permanece até que toda pirita acessível aos agentes de reação tenha sido consumida. O baixo pH da água aumenta a solubilização de metais. No caso da mineração de carvão, além do ferro, a drenagem ácida de minas apresenta valores significativos de Al, Mn e Zn. Pode também apresentar traços de Cu, Ni, Cr, Pb e outros metais.

Assim, Kontopoulos (1998) descreve três estágios da geração de DAM, a saber:

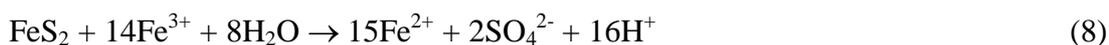
Estágio 1 - pH neutro até pH 4,5

A oxidação da pirita ocorre abioticamente e, em função da baixa concentração de Fe^{3+} , a oxidação indireta da pirita não é importante nesse estágio. O ácido produzido pode ser consumido pelas reações de neutralização com minerais básicos existentes no corpo do minério. Como a solubilidade do ferro é limitada neste intervalo (pH 4,5 a 7,0) haverá precipitação do hidróxido férrico e à medida que a alcalinidade for consumida (reduzida), o pH irá cair. As reações predominantes são:



Estágio 2 - pH 4,5 até pH 2,0

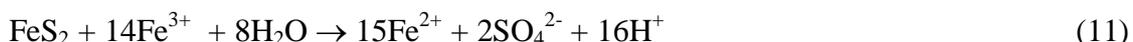
Como a oxidação abiótica diminui ao final do estágio 1, a oxidação bacteriana pelo *Thiobacillus ferrooxidans* (entre outras bactérias) se torna dominante, permitindo que as seguintes reações ocorram em alta velocidade:



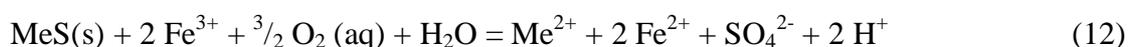
A oxidação da pirita passa predominantemente do mecanismo direto para o mecanismo indireto. Em pH menor do que 3,0, há um aumento na solubilidade de Fe^{+3} , resultando na diminuição da precipitação do hidróxido férrico. Porém, ocorre um aumento na atividade do Fe^{+3} em solução, o que acelera mais o processo de oxidação indireta. O resultado do estágio 2 é a produção de uma água ácida com pH entre 4,5 e 2,5, concentração elevada de sulfato, acidez e ferro total. Porém a relação $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ ainda é baixa.

Estágio 3 – pH inferior a 2,0

O processo ocorre predominantemente pelo mecanismo indireto. A oxidação do Fe^{+2} para Fe^{+3} é totalmente via ação bacteriana.



O resultado do estágio 3 é a produção de uma água ácida com pH menor que 2,5 bem como altas concentrações de sulfato, acidez, ferro total, relação $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ e metais dissolvidos fruto da equação geral 12. Mecanismos químicos e biológicos, responsáveis pelas reações de oxidação, tornam-se autocatalíticos. A elevada acidez libera metais de outros minerais intensificando os impactos ambientais adversos da DAM.



De acordo com Singer e Strumm (1997), a taxa de solubilização de metais depende da estrutura cristalina do mineral, da granulometria das partículas, do pH do meio e da temperatura.

Em decorrência de sua grande abundância na litosfera e baixa solubilidade em faixas comuns de pH do solo, o ferro, alumínio e manganês formam os óxidos, óxi-hidróxidos e hidróxidos metálicos. Dentre os compostos férricos a goetita (FeOOH) é a mais corrente e estável. Gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é o mais importante dos minerais com alumínio. Esses minerais são atacados pela acidez gerada, dissolvendo-se nas águas de drenagem (SPOSITO, 1989; SOBEK *et al*, 1996).

Walton-Day (2003) mostra que os constituintes indesejáveis da DAM são aqueles tóxicos aos organismos aquáticos ou ao homem e que causam sabor, odor e problemas na qualidade em fontes de água utilizadas em abastecimento doméstico ou agrícola. Isso inclui os metais multivalentes (Fe^{2+} e Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} e Mn^{4+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+}), íon hidrogênio e o enxofre dissolvido, normalmente como sulfato. A Tabela 1 resume o padrão de lançamento de efluentes estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 357 de 2005 e compara-os a valores médios encontrados na DAM da mineração de carvão ratificando o comprometimento em termos de pH, ferro, alumínio e manganês citado anteriormente.

Tabela 1 - Composição média da drenagem ácida de mina proveniente de lavra de carvão mineral e padrões de lançamento permitidos pela Resolução CONAMA N° 357

Parâmetro	Drenagem Ácida	Padrão Lançamento - CONAMA 357
pH	3 – 4	5,0 – 9,0
Acidez ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	100,0 - 10.000,0	-
Sulfato (mg L^{-1})	1.000,0 - 10.000,0	-
Ferro (mg L^{-1})	10,0 - 1.000,0	15,0 (dissolvido)
Alumínio (mg L^{-1})	10,0 - 1.000,0	-
Manganês (mg L^{-1})	5,0 – 100,0	1,0 (dissolvido)
Cobre (mg L^{-1})	ND – 1,0	1,0 (dissolvido)
Zinco (mg L^{-1})	ND – 5,0	5,0 (dissolvido)
Cádmio (mg L^{-1})	ND	0,2 (dissolvido)
Chumbo (mg L^{-1})	ND	0,5 (dissolvido)

Fonte: adaptado de MUELLER; GOSWAMI (2003)

Normalmente, a DAM contém mais de 500 mg L^{-1} de sulfatos (HIGGINS *et al.*, 2003), ferro, alumínio, manganês e mesmo outros metais pesados e metalóides em solução (KONTOPOULOS, 1998). A acidez total deriva da “acidez por prótons” (p.e. concentração de íons H^+) e da “acidez mineral” (concentração combinada de metais solúveis, notadamente ferro, alumínio e manganês os quais liberam prótons à medida que hidrolisam) (JOHNSON;

HALLBERG, 2004). Cada metal em solução contribui com uma acidez específica à DAM (KALIN *et al.*, 2006) e sua concentração na água diz respeito à composição mineralógica e elementar do extrato geológico perturbado, área superficial específica do material e seu contato com a água (SOBEK *et al.*, 1996). US. EPA (1994a) amplia: tais “qualidades” da acidez variam de mina para mina e são usadas como guia quando da opção do sistema de tratamento passivo. Também afirma que a “acidez orgânica” fruto da dissolução de compostos orgânicos é geralmente baixa na DAM já que esta contém pouco carbono orgânico dissolvido e que mesmo drenagens ácidas contêm alcalinidade, não sendo excludentes.

No que diz respeito ao papel do enxofre, Skousen *et al.* (1998) lembra que este se encontra nas rochas ligado a componentes orgânicos (enxofre orgânico) ou então como constituinte dos íons sulfato (SO_4^{2-}) ou sulfeto (S^{1-}) sendo este último a forma mais abundante e reativa a tal ponto que o potencial gerador de acidez de uma amostra de carvão recém minerada correlaciona-se intimamente com a quantidade de íons sulfeto presente na mesma.

Mais especificamente, os reflexos da acidificação do meio são a diminuição da biodiversidade de algas nos corpos receptores (tanto maior quanto maior a acidez) (CL:AIRE, 2002), e a solubilização de elementos nocivos (aumento da concentração de metais) que fatalmente entrarão da cadeia alimentar via assimilação por plantas e animais que se utilizam destes recursos hídricos (SOARES; MELLO, 1997). Também, essa carga metálica livre (iônica) ou ligada a sedimentos dificultará o crescimento de vegetação repercutindo na exposição do sedimento à erosão (COLORADO DIVISION OF MINERALS AND GEOLOGY, 2002) e a deposição de precipitados de hidróxido de ferro ou oxi-hidróxidos resultará na depleção da flora bentônica e na degradação do habitat de invertebrados e peixes (CL:AIRE, 2002). Ainda, não é incomum que a mineração de metais gere acidez por mais de 100 anos (KALIN *et al.*, 2006).

2.3.2 Prevenção e controle

Higgins *et al.* (2003) explicam que o impacto ambiental da DAM pode ser administrada pela prevenção (inibindo sua formação), controlando a migração da água e/ou pelo tratamento após sua formação. No Quadro 1 há alguns dos métodos praticados para o controle da DAM.

Há um consenso entre os autores que prevenir a drenagem ácida de minas é melhor do que remediar. Os métodos de controle e tratamento devem ser aplicados quando a geração de

DAM não pode ser evitada. Os métodos de tratamento classificam-se em ativos e passivos (JOHNSON; HALLBERG, 2004; SKOUSEN *et al.*, 1998).

Tratamentos ativos envolvem tecnologias de sistemas convencionais de tratamento de água baseados, comumente, na oxidação, adição de alcalinidade, precipitação dos metais na forma de hidróxidos e separação sólido-líquido por sedimentação ou flotação (CL:AIRE, 2002; SILVEIRA *et al.*, 2007). O efluente gerado em processos ativos de tratamento possui elevada dureza que pode vir a ser deletéria ao ambiente receptor (KALIN *et al.*, 2006).

Quadro 1. Resumo de métodos aplicados no tratamento de DAM

<p style="text-align: center;">Preventivos (métodos de evitar a geração)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção/isolamento dos sulfetos - Exclusão de oxigênio por cobertura de água - Exclusão de oxigênio por cobertura seca - Aditivos alcalinos - Bactericidas
<p style="text-align: center;">Controle (métodos de contenção)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Prevenção do fluxo de água - Paredes reativas porosas - Disposição em estruturas de contenção
<p style="text-align: center;">Tratamento (métodos de remediação)</p>	<p>(a) Sistemas Ativos (Tratamentos Ativos)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Neutralização e precipitação - Adsorção/Troca iônica - Osmose reversa - Flotação por ar dissolvido (FAD) - Eletro-diálise <p>(b) Sistemas Passivos (Tratamentos Passivos)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Filtro aeróbico de calcário - Dreno anóxico de calcário - Barreira permeável reativa - Banhados construídos (“<i>wetlands</i>”) - Reatores de fluxo vertical

Fonte: adaptado de Kontopoulos, 1998

No Estado de Santa Catarina há 13 empresas operando na mineração de carvão das quais nove vêm desenvolvendo diferentes sistemas ativos para tratamento das respectivas

emissões, existindo diversas propostas, em diferentes estágios de desenvolvimento, conforme apontado na Tabela 2.

Tabela 2 - Relação de empresas que implantaram e/ou planejam implantar sistemas de tratamento de efluentes

EMPRESA	TRATAMENTO / PRINCÍPIO	VAZÃO TRATADA m³ h⁻¹
CAMBUÍ	Ativo / adição de calcário em canal de escoamento que desemboca em bacia para decantação de metais hidrolisados.	50
CCSA	Ativo / neutralização com soda e cal (residual ou comercial), baseado na interação com finos em suspensão e aeração mecânica promovida no processo de beneficiamento mineral.	1.100
METROPOLITANA	Ativo / neutralização seguida de flotação por ar dissolvido (FAD).	10 (planta piloto)
RIO DESERTO	Ativo / neutralização por soda e sedimentação em decantador de lamelas.	Projeto
BELLUNO	Ativo / neutralização por soda e sedimentação em decantador de lamelas.	100
SÃO DOMINGOS	Ativo / FAD de alta taxa	Projeto
COOPERMINAS	Lodo ativado	Projeto
COPELMI	Ativo / neutralização com leite de cal seguido de decantação em bacia de decantação.	100
CRM	Ativo / leite de cal adicionado a canal de escoamento seguido de decantação em bacia de sedimentação.	100

Fonte: adaptado de Schneider (2007)

Por sua vez, tratamentos passivos são aqueles pelos quais se obtêm melhorias na qualidade da água usando somente fontes de energia naturalmente disponíveis (gravidade, energia metabólica microbiana, fotossíntese) em sistemas que requerem manutenções esporádicas para mantê-los funcionando (KONTOPOULOS, 1998). Envolvem pouca ou nenhuma manutenção, sem a necessidade da adição continuada de reagentes químicos. Essa

pequena necessidade de manutenção é uma das vantagens do tratamento passivo sobre o ativo (JOHNSON; HALLBERG, 2004) sendo, no entanto, mais lentos requerendo longos tempos de detenção e grandes áreas para alcançar resultados similares aos mesmos (THOMAS *et al.*, 2000.).

De acordo com CL:AIRE (2002), a instalação de tratamentos passivos tem sido motivada por aspectos econômicos e por sua compatibilidade ecológica (naturalista) ao torná-los parte integrante de um amplo ecossistema local. Deve ficar claro que tratamentos passivos possuem vida finita e que, cedo ou tarde, precisarão ser reconstituídos ou “rejuvenecidos” (BARROS *et al.*, 2004). Além do mais, podem ser combinados a métodos ativos e semi-passivos (HIGGINS *et al.*, 2003).

O presente trabalho enfoca o uso de banhados construídos (“*constructed wetlands*”), cujos fundamentos serão a seguir detalhados.

2.4 Banhados construídos

Odum (1988) define zonas alagadas (brejos, pântanos ou **banhados**) como qualquer área coberta de água doce rasa durante pelo menos uma parte do ciclo anual de vegetação a qual geralmente inclui macrófitos aquáticos submersos, vegetais emergentes de pântano e arbustos.

Segundo US. EPA (2004b) banhados naturais são importantes para o equilíbrio dos ambientes onde estão inseridos. São responsáveis pelo decaimento de matéria orgânica, liberação de nitrogênio, enxofre e carbono à atmosfera, sedimentação e absorção de nutrientes e outros poluentes antes que os mesmos alcancem rios, lagos ou demais corpos de água. São apropriados para lazer e atividades educativas. Destacam-se por sua altíssima produtividade biológica, constituem-se em criadouros, local de alimentação para fauna aquática e pouso, nidificação e abrigo para aves. Também são considerados reservatórios importantes na prevenção de enchentes. Quando drenados ou ocupados, pode ocorrer a desorganização de sistemas fluviais, inundações de zonas urbanas e alterações do nível do lençol freático.

Por conta de suas condições, os banhados naturais prestam-se ao tratamento de águas. Porém, na intenção de proteger o ambiente natural e extrair o máximo de rendimento, banhados artificiais são projetados e construídos para funcionar como sistema alternativo aos naturais. Estes são ditos banhados construídos, *constructed wetlands* ou *wetlands*. Assim, os banhados construídos são zonas alagadiças artificiais que simulam os processos químicos dos

banhados naturais. Consistem de uma série de células de comportamento hidrológico controlado para maximizar os efeitos do tratamento. A Figura 2 esquematiza o funcionamento de um banhado construído.

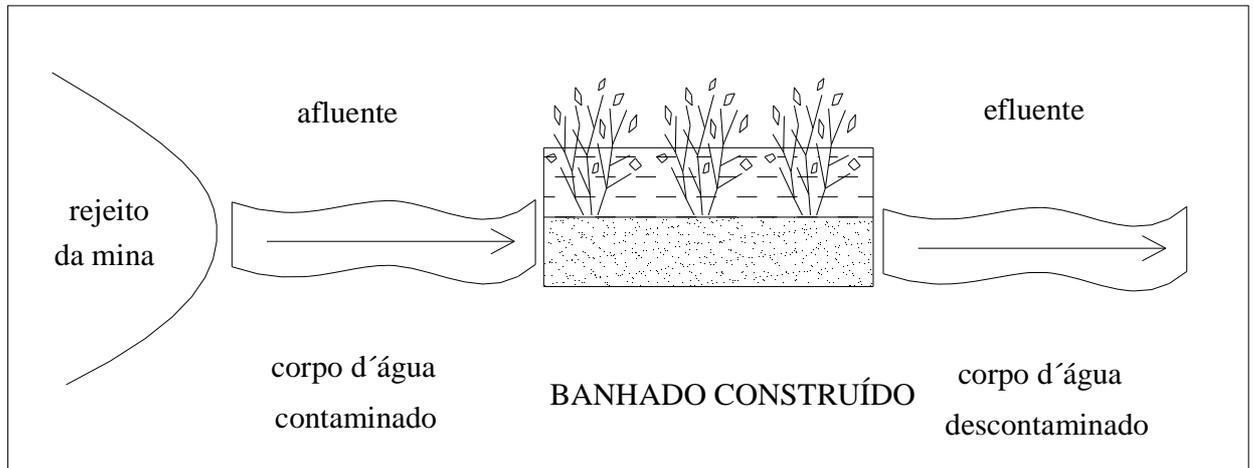


Figura 2. Croqui esquemático para banhado construído.

Fonte: adaptado de Reinhardt (1999)

EPA (1994a) define banhados construídos como uma bacia projetada contendo água, substrato e, na maioria das vezes, vegetação. O local propicia a presença de microrganismos e invertebrados aquáticos, os quais se desenvolvem naturalmente. Destes, a água é o componente mais importante, pois faz a interconexão entre todas as fases. O substrato normalmente é composto por solo, areia, brita e matéria orgânica (fonte de carbono para atividade microbiana), acumula sedimento e “litter” em função das baixas velocidades da água. Também, suporta vegetação, proporciona sítios para transformações químicas e bioquímicas e armazena poluentes. A vegetação agrega oxigênio dissolvido às águas (principalmente algas) o que se reflete sobre a dinâmica de nutrientes e metais, estabiliza o substrato, limita a canalização do fluxo das águas, reduz a velocidade da água, absorve nutrientes e metais, transfere gases da atmosfera ao sedimento e proporciona sítios de sustentação para microrganismos. As espécies normalmente utilizadas são dos gêneros *Scirpus*, *Eleocharis*, *Cyperus*, *Juncus*, *Phragmites* e *Typha*. Os microrganismos são os responsáveis pela transformação de um grande número de substâncias orgânicas e inorgânicas em substâncias inócuas ou insolúveis. Por conta dos banhados construídos serem corpos de água rasos abertos à atmosfera, são fortemente influenciados pelo clima. Sua eficiência pode, portanto, diminuir durante chuvas intensas e temperaturas baixas.

Banhados construídos têm sido utilizados para tratamento de águas de mineração desde o final da década 80 (CL:AIRE, 2002). Muito embora suas aplicações tenham sido no sentido de tratar a DAM em estado bruto podem ser utilizados após sistemas de tratamento convencional de DAM para polimento (remoção de metais traço ou nutrientes) ou antes, quando então, reduzem a necessidade de agentes químicos e os custos de operação (SKOUSEN *et al.*, 1996a). Os banhados construídos para o tratamento de DAM apresentam-se na literatura em distintas configurações sempre otimizados para objetivos específicos apresentados a seguir.

Sheoran e Sheoran (2006) afirmam haver três grandes compartimentos no banhado: substrato, água e vegetação. Matagi *et al.* (1998) acrescentam ainda os sólidos em suspensão como um quarto compartimento. Cabe ressaltar que os mecanismos mais simples a operar em banhados construídos são a diluição e a filtração do material em suspensão que ocorre no substrato e na raiz das plantas (GAZEA *et al.*, 1996). Sheoran e Sheoran (2006) descrevem a sedimentação, que se sucede à precipitação ou à co-precipitação, como principal mecanismo físico e a sorção (absorção e adsorção) como o principal mecanismo químico. Mueller e Goswami (2003) indicam que os mecanismos de remoção dos poluentes podem atuar de forma isolada, seqüencial ou simultânea sobre cada grupo ou espécie mediante processos como decantação, sedimentação, absorção, adsorção, precipitação, troca de cátions, fotodegradação, fito-acumulação, biodegradação e atividade microbiana. Acrescentam que tais processos dependem da composição do substrato e do afluente, dos objetivos da remediação, dos padrões legais de lançamento, do pH do sedimento e das espécies vegetais. Para Kabata-Pendias e Pendias (2000), o pH e o potencial redox são os fatores mais importantes por serem os principais controladores da especiação de metais em solução. A Figura 3 e o Quadro 2 esquematizam os mecanismos de remoção.

Ferro, alumínio e manganês podem formar compostos insolúveis em banhados por meio de hidrólise e/ou oxidação que resultam na formação de vários óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos (MUELLER; GOSWAMI, 2003). O Fe^{3+} é facilmente removido simplesmente pelo aumento do pH a 3,5 e tempo de detenção suficiente para que ocorra sua precipitação na forma de hidróxido de ferro (SHEORAN; SHEORAN, 2006). Já o Fe^{2+} deverá ser primeiramente oxidado para então ser removido (MUELLER; GOSWAMI, 2003). O alumínio precipitará quando o pH da água chegar a 5,0, uma vez que sua solubilidade é governada predominantemente pelo pH não sendo afetado pelos processos de oxidação e redução. Já a remoção do manganês é dificultosa. Deve oxidar de Mn^{2+} a Mn^{4+} para precipitar, o que ocorre em velocidade significativa somente por ação bacteriana e pH igual ou superior a 8,0.

Todavia, precipitados de manganês voltarão à solução na presença de Fe^{2+} (SHEORAN; SHEORAN, 2006; MUELLER; GOSWAMI, 2003).

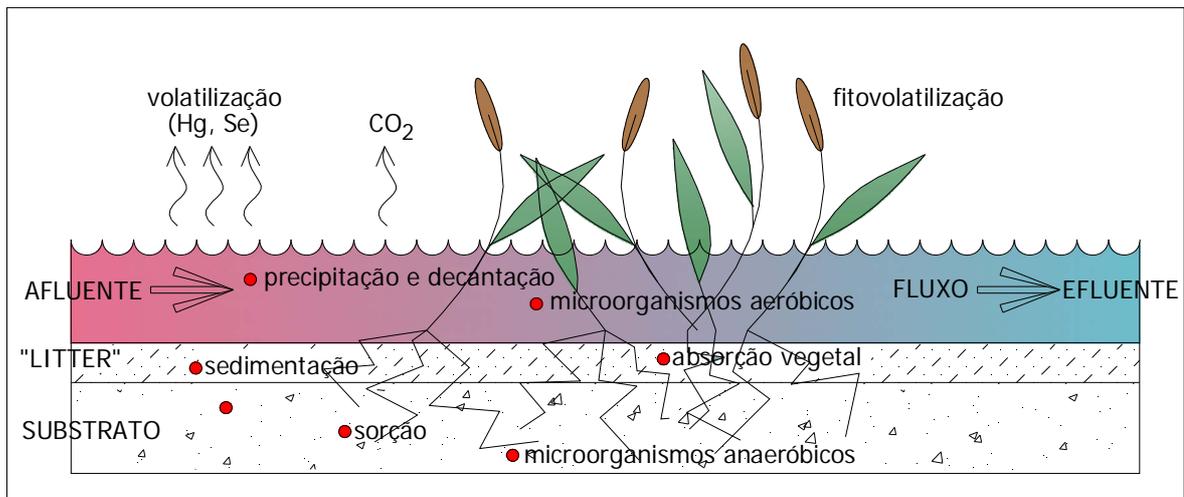


Figura 3. Mecanismos de remoção em banhados construídos.

Fonte: adaptado de Mueller e Goswami (2003)

Processos de remoção pela formação de carbonatos e sulfetos insolúveis também podem ocorrer. Mueller e Goswami (2003) indicam haver formação de carbonatos metálicos toda vez que houver bicarbonato disponível via adição de calcário ou ação bacteriana. Já a formação de sulfetos metálicos se dá em condição anaeróbica na qual a ação de bactérias redutoras de sulfato gera sulfeto de hidrogênio a partir de sulfato o qual se liga a metais como prata, cádmio, mercúrio, arsênio, cobre, chumbo, ferro e zinco formando sulfetos insolúveis.

Choi *et al.* (2006) informam que a sorção e a complexação de metais no sedimento diminuem sua mobilidade e disponibilidade. Nesse sentido, os hidróxidos de ferro e a matéria orgânica provavelmente são os dois substratos mais importantes para adsorção em sistemas passivos de tratamento (WALTON-DAY, 2003). Matagi *et al.* (1998) lembram que a especiação dos metais poderá alterar-se com o tempo na medida em que ligantes orgânicos se decompõem ou que as condições do sedimento se alteram.

A vegetação nos banhados construídos cumpre funções específicas. Skousen *et al.* (1996a) indicam que plantas superiores se prestam a propósitos como: consolidação do substrato, acúmulo de metais, adsorção de precipitados metálicos, estimulação de processos microbianos, habitat e estética. E acrescentam que provavelmente o papel mais importante que desempenham no tratamento de DAM seja sua habilidade em estimular processos microbianos. Choi *et al.* (2006) vão além, afirmam que a vegetação é responsável pela distribuição de elementos traço ao longo do perfil do sedimento. Walton-Day (2003) descreve

que, além dos macrófitos, também conjuntos específicos de algas são responsáveis por mecanismos de remoção, participando na adsorção e troca de metais.

Quadro 2. Resumo dos mecanismos envolvidos na remoção de carga metálica em banhados

Físicos	Sedimentação e Decantação	
Químicos	Sorção	Troca de cátions Adsorção (complexo esfera interna) Oxidação e hidrólise
	Precipitação e co-precipitação	Carbonatos metálicos Sulfetos metálicos
Biológicos	Vegetação	Absorção (fitoacumulação) Biodegradação
	Microrganismos	Biossorção Redução e oxidação

Fonte: adaptado de Sheoran e Sheoran (2006)

No que diz respeito a sistemas passivos de tratamento, Kalin (2004) afirma que não há dúvidas quanto à capacidade destes em reduzir efetivamente poluição orgânica de águas. Todavia, em se tratando de componentes inorgânicos, a capacidade é limitada. Sendo a DAM de natureza inorgânica e complexa, experiências em banhados construídos apontam para resultados variáveis e mesmo insucessos em sua remoção. Tal variação pode ser percebida na Tabela 3 a qual resume dados de remoção de ferro, alumínio e manganês em diversos banhados construídos operando no tratamento de DAM. Da mesma forma, Skousen *et al.* (1996a), ao compilar dados de distintos autores, verificaram que durante o período de estabelecimento da vegetação a remoção de ferro foi geralmente menor (30 a 50%) do que após o estabelecimento da mesma (50 a 90%). A remoção de manganês também é errática, variando de 8 a 98%, mas manteve-se geralmente abaixo de 30%. Inclusive, Hallberg e Johnson (2005) entendem que dadas as dificuldades na remoção de manganês, novas tecnologias são necessárias.

Banhados construídos são eficientes quando o efluente tem baixa acidez, mas costumam ser ineficientes e mesmo falham sob altas concentrações da mesma (REINHARDT, 1999). O tempo de operação também é relevante. O acompanhamento de um banhado natural em West Virginia demonstrou que, após 20 anos de operação, encontraram-se níveis de ferro

no efluente superiores ao afluente, indicando que após longos períodos o sistema pode “liberar” o metal acumulado (SKOUSEN *et al.*, 1996a).

Tabela 3 - Taxas e mecanismos de remoção para alumínio, ferro e manganês compilados de estudos de caso

Metal	Taxa de remoção (%)	Mecanismos	Local
Alumínio	33	- Oxidação e hidrólise	Kentucky (Fabius IMP1)
	13		Kentucky (Widows Creek)
Ferro	67	- Oxidação e hidrólise	Brookhaven, NY
	58	- Formação de carbonatos	Média para 137 banhados
	98	- Ligação a óxidos de ferro e manganês	Kentucky (Fabius IMP1)
	97		Kentucky (Widows Creek)
Manganês	43		Brookhaven, NY
	79		Kentucky (Fabius IMP1)
	40	- Oxidação e hidrólise	Banhado natural
	98	- Formação de carbonatos	Banhado aeróbico com <i>Typha sp.</i>
		- Ligação a óxidos de ferro e manganês	
	75		Banhado aeróbico com <i>Typha sp.</i> e <i>Melaleuca sp.</i>
9		Banhado natural	

Fonte: adaptado de Mueller e Goswami (2003)

Através de relatório, o programa canadense *Mine Environmental Neutral Drainage* (MEND, 1999) enfatiza ser essencial que banhados construídos sejam projetados tendo-se em conta os desempenhos individuais de seus materiais constituintes bem como suas interações de forma a obter-se o máximo da eficiência desejada. Há de se considerar, todavia, que muitos dos mecanismos de remoção são temporários e reversíveis reduzindo a eficiência e a relação custo/benefício em longo prazo. O *design* deve basear-se no entendimento das interações entre os componentes químicos, microbiológicos e vegetação além de considerar clima e hidrogeologia de forma que os projetos desenvolvidos sejam específicos a cada local em questão.

Ainda, os mecanismos de remoção de metais em banhados construídos em zonas onde prevalecem condições aeróbicas oxidantes são diferentes daqueles onde prevalecem condições redutoras anaeróbicas. Fica claro, de acordo com o que foi exposto até o momento, que há diferenças significativas entre os mecanismos de descontaminação aeróbicos e anaeróbicos. Sendo assim, os mecanismos de remoção específicos para cada tipo de banhado serão expostos a seguir.

2.4.1 Banhados anaeróbicos

Banhados anaeróbicos são aqueles onde a lâmina de água é induzida a atravessar uma camada de substrato orgânico, em ambiente redutor, no qual processos químicos e microbiológicos geram alcalinidade, aumentam o pH, reduzem sulfato e os metais precipitam na forma de sulfetos metálicos (JOHNSON; HALLBERG, 2005; SHEORAN; SHEORAN, 2006). As Figuras 4, 6 e 7 apresentam croquis demonstrativos de três concepções básicas possíveis para o banhado anaeróbico: banhado de fluxo horizontal, banhado de fluxo vertical descendente e banhado de fluxo vertical ascendente. A Figura 5 apresenta a fotografia de um banhado anaeróbico implementado.

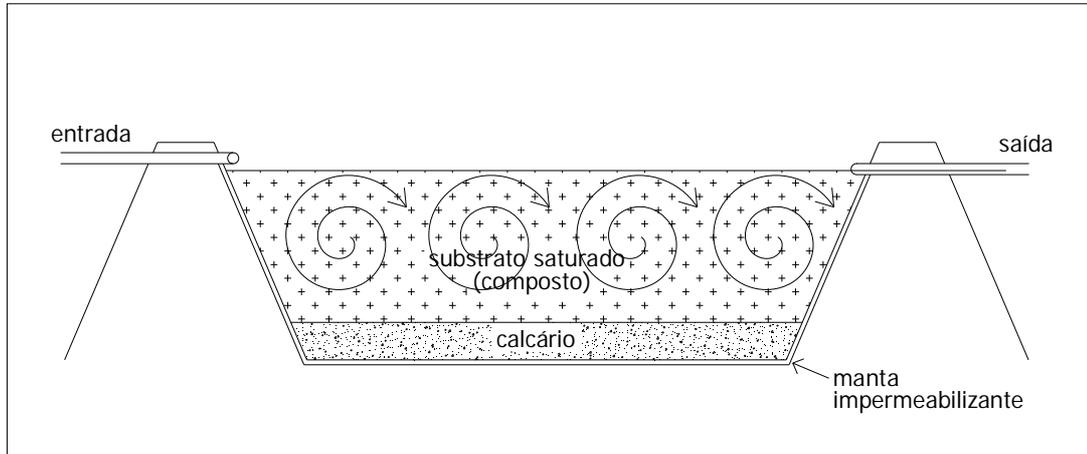


Figura 4. Concepção básica para banhado anaeróbico de fluxo horizontal.

Fonte: adaptado de Skousen *et al.* (1998b)

Segundo US.EPA (1994a), os banhados anaeróbicos de fluxo horizontal estão cobertos com uma lâmina de água sobre o substrato o qual poderá incorporar ou estar disposto sobre uma camada de calcário. Entretanto, algumas configurações, como a sugerida por Mueller e Goswami (2003) consideram toda a lâmina de água abaixo do nível do substrato, ou seja, não há lâmina de água exposta. Essa recomendação vem no sentido de impedir que o efluente

“atalhe” pela superfície do banhado resultando em tratamento incompleto. No entanto, caso a lâmina de água diminua, poderá haver alguns pontos em condições de oxidação na superfície.



Figura 5. Vista de banhado anaeróbico de fluxo vertical.
Fonte: Gusek (2003)

Os sistemas de fluxo vertical apresentam vantagens em relação aos de fluxo horizontal, pois garantem um ambiente anaeróbico e minimizam caminhos preferenciais. No caso do banhado anaeróbico de fluxo vertical descendente (Figura 6), o efluente percola de cima para baixo, passando primeiro pelo substrato orgânico e após pelo leito de calcário, saindo do sistema por uma tubulação perfurada na base do banhado. No caso do banhado anaeróbico de fluxo vertical ascendente (Figura 7), o efluente percola de baixo para cima, passando primeiro pelo leito de calcário e depois pelo substrato orgânico (BEHUM; KIM, 2004, ITCR, 2003; MEND, 1999).

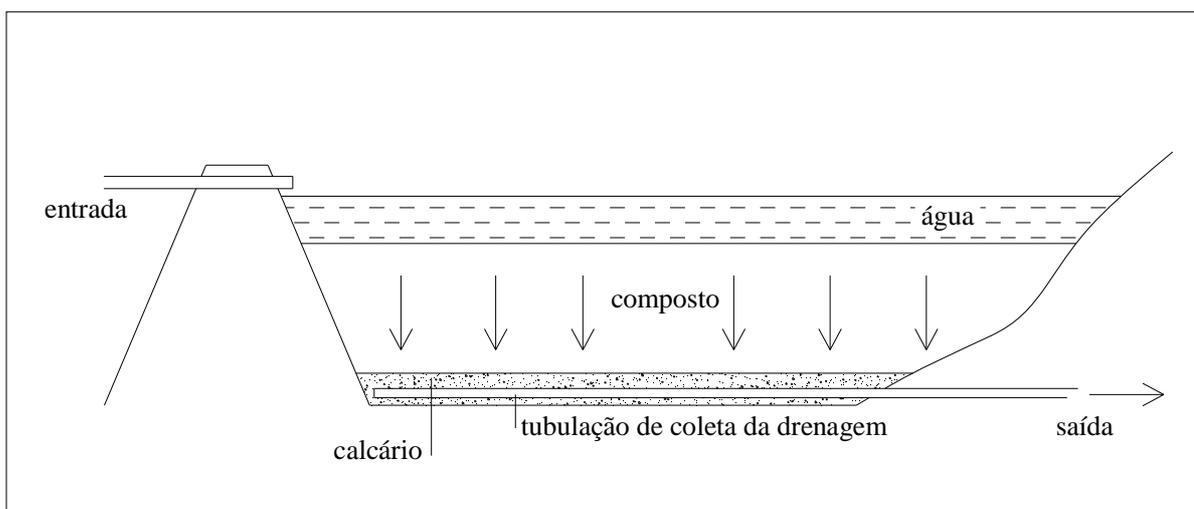


Figura 6. Concepção básica para banhado anaeróbico vertical descendente.
Fonte: adaptado de Behum e Kim, 2004

As configurações dos sistemas de fluxo vertical são variáveis. Demchak, *et al.* (2001) descrevem variações que vão dos 40 aos 190 cm para a lâmina de água, de 15 a 45 cm para a camada de composto orgânico e de 45 a 60 cm para a camada de calcário em quatro banhados de fluxo vertical na Pensilvânia/USA. Esses autores sugerem, no entanto, os seguintes valores para a configuração básica: lâmina de água de 50 a 150 cm, composto orgânico de 15 a 50 cm sobre 50 a 200 cm de calcário. Cabe ressaltar que alguns autores não projetam lâmina de água exposta na porção superior do banhado sendo construídos à semelhança dos banhados de fluxo horizontal diferenciando-se, apenas, pela captura do efluente em sua porção inferior.

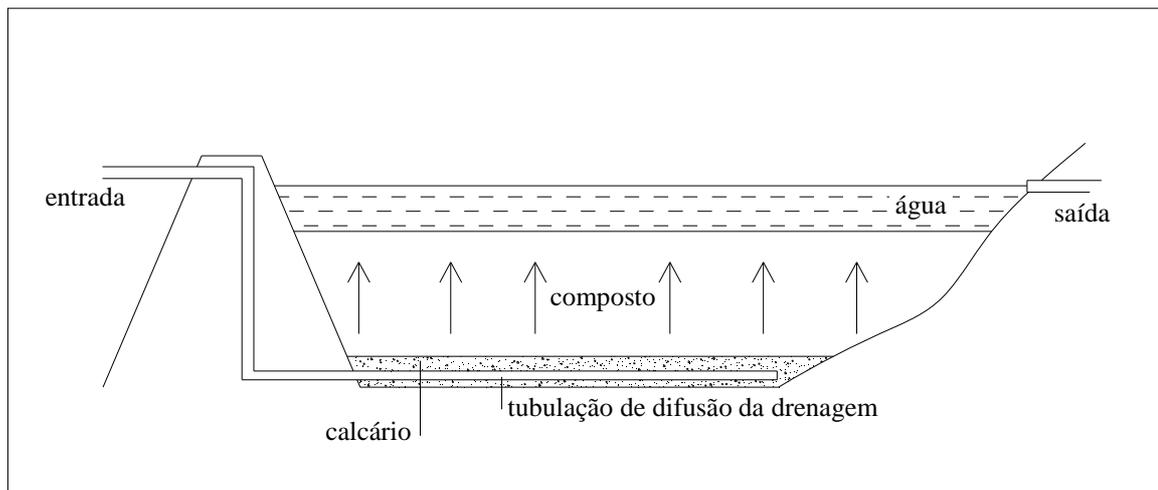


Figura 7. Concepção básica para banhado anaeróbico vertical ascendente.
Fonte: adaptado de MEND (1999)

O composto (substrato) poderá ser vegetado ou não e ser necessariamente permeável, compreendendo uma mistura de solo, turfa, palha, esterco, restos de jardins, bagaço de cana, biomassa microbiana, composto orgânico de fungos, serragem, demais pedaços de madeira, feno ou uma variedade de misturas orgânicas. Frequentemente, o material orgânico cobre uma camada ou é misturado com calcário. Os banhados anaeróbicos são capazes de lidar com cargas moderadas de acidez (ao redor de 500 mg L^{-1}), podendo não necessitar adições de alcalinidade extra (REINHARD, 1999; HIGGINS *et al.*, 2003).

O US EPA (1994a) salienta que o substrato orgânico é responsável por uma grande área de contato. Assim, para proporcionar a passagem da água pelo composto, é necessária a existência de uma carga hidráulica e cuidados para impedir a compactação do leito. Os banhados anaeróbicos possuem custos de construção e manutenção mais elevados do que os aeróbicos. De acordo com a configuração projetada poderão ser utilizados em espaços públicos. A ação das bactérias, e conseqüentemente a eficiência do banhado, depende do pH

do meio. Bactérias anaeróbias não atuam em pH inferior a 5,0. Assim, a garantia de um pH próximo à neutralidade é dada pela presença de calcário ou pela alcalinidade do composto. Como ambos são finitos, haverá declínio da eficiência dos banhados com o passar dos anos a menos que novas adições destes materiais sejam feitas. Para o cálculo da vida útil de banhados leva-se em conta a taxa de consumo destes materiais. Hedin *et al.* (2003), por exemplo, fazem referência a uma taxa de $3 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. O potencial redox é outro fator a ser levado em consideração, já que sob baixo Eh ocorre remoção de ferro, manganês e sulfato por meio de bactérias redutoras de sulfato.

Halverson (2004) explica que banhados anaeróbicos proporcionam habitat para plantas e vida selvagem, mas águas contendo grande concentração de sólidos em suspensão podem entupi-los. Têm pouco ou nenhum problema com odor e insetos e os riscos ecológicos são mínimos quando não exposta a lâmina do efluente. Requerem menores áreas quando comparados a banhados aeróbicos para um mesmo resultado, mas são mais caros de construir que os mesmos por unidade de área. Se comparados a métodos convencionais de tratamento, exigem maiores áreas, muito embora apresentem menores custos de operação e de capital ao longo de sua vida útil.

2.4.1.1 Mecanismos de remoção

Nos banhados anaeróbicos, à medida que a água infiltra no substrato, a atividade microbiana consome o oxigênio (alta demanda bioquímica de oxigênio) e processos químicos e microbiológicos de ambiente anaeróbico passam a predominar. A ausência de oxigênio impede a oxidação e a hidrólise de elementos metálicos. Assim, o objetivo do banhado anaeróbico é reduzir o ferro e outros metais solúveis e o sulfato e precipitá-los na forma de sulfetos metálicos removendo-os do efluente (KONTOPULOS, 1998; MUELLER; GOSWAMI, 2003). A equação 13 indica a reação geral de precipitação dos metais em ambiente redutor:



Conroy (2005) detalha as reações envolvidas com o ferro (equações 14, 15 e 16):





De acordo com Higgins *et al.* (2003), as vantagens de remoção dos metais na forma de sulfetos são: formam-se rapidamente, criam lodo denso e tem solubilidades muito inferiores às dos hidróxidos. Entretanto, o lodo é passível de oxidação seguido de resolubilização pela ação de água e oxigênio, o que exige cuidados em seu armazenamento. Os metais rapidamente removíveis como sulfetos incluem cobre, zinco, cádmio, arsênio, níquel, ferro, chumbo e antimônio. Alumínio não forma sulfeto e deve ser removido como hidróxido.

Para garantir a redução dos metais e do sulfato, o potencial redox (Eh) do substrato torna-se importante condicionante do meio. Sposito (1989) explica que os principais elementos químicos afetados por reações redox no solo são carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre, manganês e ferro acrescidos de arsênio, selênio, cromo, mercúrio e chumbo em ambientes contaminados. Se submetidos a condições de inundação em sistema fechado com carbono e energia disponíveis para suportar atividade microbiana, redundarão em uma seqüência definida de redução complementada pela oxidação de matéria orgânica (doadora de elétrons) conforme exposto no Quadro 3. A seqüência de reações redox relaciona-se a uma seqüência ecológica microbiana específica capaz de catalisá-las. Também salienta que para a maioria dos elementos há um pE específico para que reações redox ocorram.

Quadro 3 - Reações metabólicas em ambiente inundado

Descrição	Reação
Redução de oxigênio	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Denitrificação	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4\text{NO}_3^- = 2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 5\text{CO}_2$
Redução de manganês	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_{2(s)} + \text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
Redução de nitrato	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3^- = \text{NH}_4^+ + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Redução de ferro	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{FeOOH}_{(s)} + 8\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
Fermentação	$3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2$
Redução de sulfato	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = 2\text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
Fermentação de metano	$2\text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$

Fonte: Walton-Day (2003)

A precipitação de sulfetos metálicos é normalmente levada a cabo com o sulfeto de hidrogênio. Isto envolve a redução de íons sulfato sob condições anaeróbicas por bactérias redutoras de sulfato na presença de matéria orgânica como nutriente. As bactérias redutoras de sulfato utilizam o oxigênio do sulfato como aceptor de elétrons na sua respiração. Como

produtos do processo metabólico ocorre a produção de alcalinidade e de H₂S. O H₂S reage com metais existentes na DAM (como ferro, manganês, zinco, cobre e mesmo urânio), que precipitam na forma de sulfetos metálicos. O resultado final é a redução dos níveis de sulfato e metais na DAM (INAP, 2003; HIGGINS *et al.*, 2003).

Zagury *et al.* (2006) levantaram que ácidos graxos voláteis (acetato, propionato e butirato) e ácidos graxos de cadeia curta (lactato, piruvato e malato) estão entre as principais fontes de carbono para as bactérias redutoras de sulfato. Ácidos graxos de cadeia longa, compostos aromáticos bem como produtos de fermentação como metanol e etanol podem também ser fontes ocasionais. Polímeros como a celulose e hemicelulose dependem que bactérias fermentativas os transformem e disponibilizem o produto da fermentação (ácidos graxos e álcoois) às bactérias redutoras de sulfato. Drury (2006) indica haver diminuição da atividade bacteriana à medida que os elétrons prontamente disponíveis do meio forem sendo consumidos. A taxa de consumo de elétrons é reflexo do tipo do material orgânico adicionado, da atividade bacteriana, da porosidade do meio, da temperatura e do tempo de residência. Tal consumo reflete-se na vida útil do sistema construído, qual seja, quanto maior for o consumo do substrato maior a necessidade de substituí-lo.

A reação (17) ilustra o processo tendo-se o acetato como doador de elétrons (DRURY, 2006). Pode-se observar que as bactérias redutoras de sulfato produzem aproximadamente dois moles de alcalinidade e um mol de sulfeto para cada mol de sulfato que é reduzido.



A reação geral de redução do sulfato depende do pH conforme descrito nas reações 18 e 19 (Kontopoulos, 1998):



Em banhados anaeróbicos, a remoção de metais também ocorre via sorção em grupos carboxílicos e fenólicos de ácidos presentes em ácidos húmicos e fúlvicos, conforme as equações 20 e 21 (CONROY, 2005).





Tratamentos de DAM utilizando-se bactérias redutoras de sulfato obtiveram sucesso mesmo quando o pH da drenagem foi inferior a 3, porém funcionam melhor em $\text{pH} > 4,0$, na ausência de agentes oxidantes e baixo potencial redox (KONTOPOULOS, 1998).

Uma desvantagem do processo anaeróbio é a presença do odor do H_2S . Concentrações de H_2S acima de 10 ppb já são percebidas. Para prevenir problemas com o odor, o sulfeto deve ser controlado na saída, o qual requererá concentrações de ferro excedendo $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ em $\text{pH} 8$ e $30,7 \text{ mg L}^{-1}$ em $\text{pH} 7$ (EGER e WAGNER, 2003).

Desta maneira, tem-se que banhados construídos proporcionam carbono e energia para as bactérias redutoras de sulfato bem como substrato orgânico para adsorção dos metais. Assim, o processo culmina com a formação de precipitados densos que se acomodam no substrato orgânico.

2.4.1.2 Dimensionamento e aspectos construtivos

O dimensionamento de banhados baseia-se no desempenho esperado para cada situação específica. Tal performance, conforme Stark e Williams (1995), pode ser medida em termos de eficiência de remoção (%) ou carga de poluente removida por área ($\text{g m}^2 \text{ dia}^{-1}$). Devem ser consideradas as características qualitativas e quantitativas do efluente (vazão, concentrações de Fe, Al e Mn, pH, alcalinidade, OD), as características do local, recursos econômicos disponíveis e os objetivos a serem alcançados. Banhados naturais nas proximidades podem ser usados como modelos, buscando-se tirar vantagem de características locais (como topografia, geologia) de forma a minimizar impactos.

O banhado construído pode consistir em uma única grande célula ou ser “dividido” em várias células menores (COLORADO DIVISION OF MINERALS AND GEOLOGY, 2002) sendo o critério mais empregado a capacidade de remoção por unidade de área ($\text{g m}^2 \text{ dia}^{-1}$). Critérios do ‘*US Bureau of Mines*’ adotados no início da década de 90 utilizam-se das equações 22 e 23 para chegar à área mínima do banhado.

$$\text{Carga (g dia}^{-1}\text{)} = \text{Concentração [mg L}^{-1}\text{]} \times \text{Vazão [L min}^{-1}\text{]} \times 1,44 \quad (22)$$

$$\text{Área banhado (m}^2\text{)} = \text{carga (g dia}^{-1}\text{)} \div \text{taxa de aplicação superficial (g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}\text{)} \quad (23)$$

As taxas de aplicação sugeridas para a remoção de sulfato, acidez, metais e a relação entre pH e vazão para dimensionamento de banhados estão resumidas na Tabela 4.

Barros *et al.* (2004) indicam que, no tratamento de DAM, o sistema deve prever pelo menos 1,2 m³ de biomassa e calcário por litro de efluente tratado por minuto. Recomendam também pH superior a 4 e concentração de ferro inferior a 50 mg L⁻¹.

Tabela 4 - Taxas de aplicação para dimensionamento de banhados anaeróbicos

Parâmetro	Taxa de Aplicação	Fonte
Sulfato	300 mmol SO ₄ ²⁻ m ⁻³ dia ⁻¹ em substratos orgânicos	MUELLER; GOSWAMI (2003)
Acidez	2 a 12 g de acidez m ² -d ⁻¹	U.S. EPA (1994)
Metais	0,15 mol m ⁻³ d ⁻¹	URS Cooperation (2003)
pH	10 m ⁻² L ⁻¹ min ⁻¹ ; para pH 7	MUELLER; GOSWAMI (2003)
	20 m ⁻² L ⁻¹ min ⁻¹ ; para pH de 3 a 4	

Em relação a taxas de redução de sulfatos, os valores variam 0,3 a 675 mg SO₄⁻² L⁻¹ dia⁻¹, sendo mais freqüentes valores entre 30 e 150 mg SO₄⁻² L⁻¹ dia⁻¹. Esses valores são considerados bastante baixos, uma vez que em biorreatores a redução pode chegar a faixa de 12.000 a 30.000 mg SO₄⁻² L⁻¹ dia⁻¹ (INAP, 2003).

Detalhes construtivos, fornecidos por EPA (1994a) e MUELLER; GOSWAMI (2003), como a impermeabilização da base e taludes laterais deverão ser concebidos. A impermeabilização pode ser feita por compactação do solo para taxas de infiltração menores que 10⁻⁶ cm s⁻¹ ou, caso necessário, mediante instalação de membrana resistente à ação de raízes e à drenagem ácida. A base deverá ser nivelada, porém, particularmente no caso de banhados profundos, deverá ter de 1 a 3% de declive. Os taludes laterais deverão ter inclinação máxima 2:1. Se o pH da drenagem for superior a 4,0 aconselha-se a instalação de uma bacia previamente à entrada do banhado propriamente dito, para que ocorra a oxidação e precipitação de ferro.

2.4.2 Banhados aeróbicos

Banhados aeróbicos consistem em lagoas ou canais com um fundo impermeabilizado, com substrato ou outro meio de suporte para vegetação sobreposto por uma lâmina de água relativamente rasa (10 a 50 cm) que flui lentamente sobre o mesmo, conforme as Figuras 8 e

9. O fluxo empregado é basicamente horizontal. Neles, predominam condições aeróbicas podendo haver, em pontos mais profundos, condições anaeróbicas no mesmo. A vegetação poderá predominar sobre toda a área do banhado ou não, havendo zonas “abertas”. Por vezes pode-se adicionar calcário ao substrato para tratamento extra (FRIPP *et al.*, 2000; ITCR, 2003).

A vegetação do banhado contribui para que o tratamento seja dominado por processos aeróbicos nas camadas superficiais, abastecendo o sistema com matéria orgânica e agregando valor paisagístico. Em sistemas aeróbicos, a vegetação opera distribuindo uniformemente o fluxo de água, aumentando a eficiência de remoção do sistema como um todo em função das reações relacionadas à fotossíntese e à respiração no entorno do sistema radicular. Plantas também proporcionam sítios para o estabelecimento de bactérias oxidantes e algas. A taxa de remoção depende das concentrações dos metais dissolvidos, exposição ao ar, taxa de OD, pH, presença de biomassa microbiana ativa e tempo de detenção da água no banhado (GUSEK, 2003).

A Taboa (*Typha sp*) é largamente empregada em banhados construídos por ser cosmopolita, tolerante a águas ácidas e condições ambientais muitas vezes tóxicas. Possui também altas taxas de evapotranspiração, rápida produção de biomassa, desenvolvimento extensivo de rizomas e produção na rizosfera de compostos orgânicos de fácil degradação (FENNESSY; MITSCH, 1989).

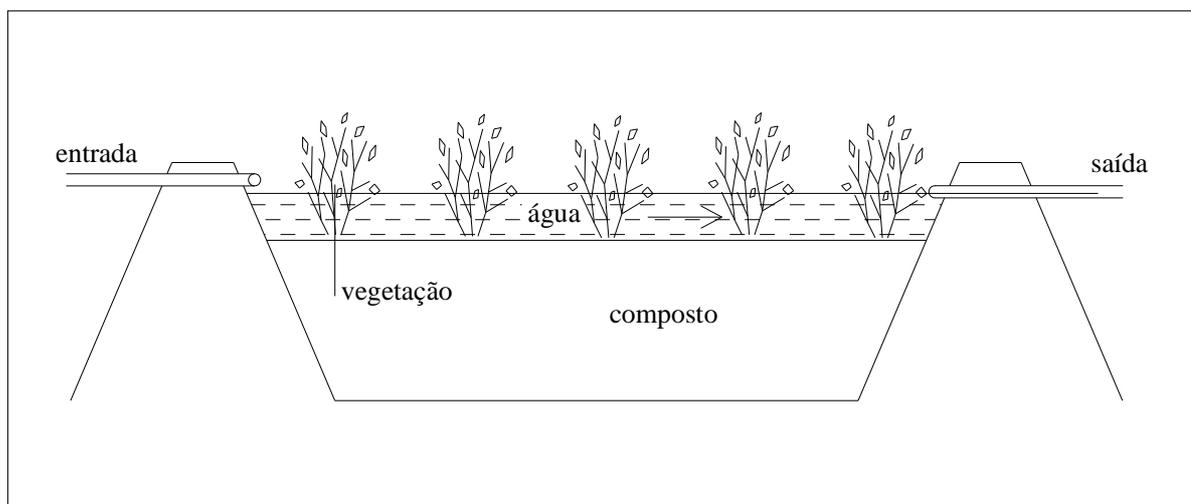


Figura 8. Concepção básica de um banhado aeróbico.

Fonte: adaptado de Skousen *et al.*, 1996b

No que diz respeito à composição do substrato a integrar o banhado aeróbico, há diferentes resultados para cada opção implementada o que deixa clara a necessidade de se

adequar o substrato às condições locais. Skousen *et al.* (1996a) appud Brodie *et al.* (1988) *¹ e Wieder (1992) são exemplos: Brodie não verificou diferença na retenção de metais em cinco substratos (argila, solo superficial, rejeito de mineração, solo ácido e solo neutro de banhado) após uma estação de crescimento da vegetação e concluiu que substratos não são mais importantes do que as condições criadas pela vegetação e presença de zonas anaeróbicas. Já Wieder afirmou que esterco/palha e composto de fungos foram superiores do que turfa ou pó de serragem.



Figura 9. Vista de banhado aeróbico em fase de implantação.
Fonte: Gusek (2003)

Em banhados aeróbicos, de acordo com MUELLER; GOSWAMI (2003), interações biogeoquímicas de oxidação e hidrólise promovem o tratamento do efluente que ocorre nas águas superficiais, sendo este o principal mecanismo de remoção de ferro. Além disso, podem ser utilizados para polir o efluente de banhados anaeróbicos redutores de sulfato, onde há baixa concentração de oxigênio e mesmo elevadas concentrações de sulfetos dissolvidos.

Halverson (2004) afirma que banhados aeróbicos são fáceis e econômicos de construir e operar e complementam métodos de tratamento convencionais. Porém as taxas de remoção de contaminantes são baixas requerendo maiores áreas para alcançarem-se resultados equivalentes aos banhados anaeróbicos ou às estações de tratamento convencionais. Podem receber águas com alta concentração de sólidos em suspensão, proporcionar habitat de maior diversidade para plantas e animais silvestres, mas podem desenvolver insetos e odor devido à

¹ BRODIE, G. A.; HAMMER, D.A.; TOMJANOVICH, D. A. An evaluation of substrate types in constructed wetlands acid drainage treatment systems. In: **Mine drainage and surface mine reclamation**. Information Circular (IC9183). Pittsburgh: USDI Bureau of Mines, 1988.

ampla superfície livre de água, havendo risco de exposição humana ou ambiental às águas em tratamento. Por último, possuem maior disponibilidade de dados operacionais que os banhados anaeróbicos.

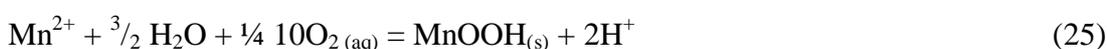
2.4.2.1 Mecanismos de remoção

Nos banhados aeróbicos ocorrem condições propícias para a oxidação dos metais e precipitação na forma de hidróxidos, oxi-hidróxidos, liberando acidez. Esse é o principal mecanismo de remoção de metais em banhados aeróbicos (GAZEA *et al.*, 1996; UNTEN *et al.*, 1998; KALIN *et al.*, 2006). A reação 24 demonstra a reação de oxidação e precipitação do ferro:



Segundo US EPA (1994a), a liberação de acidez (prótons) em decorrência da oxidação e hidrólise do ferro pode diminuir o pH do efluente se o mesmo não estiver tamponado pela presença de alcalinidade. Assim, a passagem de drenagens pelo banhado comumente diminui a concentração de ferro e também o pH. Eger e Wagner (2003) entendem que a liberação de acidez dá preferência ao uso de banhados aeróbicos para drenagens com pH superior a 6,5 e com alcalinidade total superior à acidez total. Dados levantados pelo US EPA (1996) lembram que os processos que “tratam” os metais são pH-dependentes, ou seja, apresentam comportamento e solubilidade variados conforme o pH do meio. Assim, como o Fe^{3+} torna-se solúvel em pH inferior a 3 tem-se que o banhado aeróbico não funcionará toda vez que pH do afluente for inferior a este valor.

O manganês sofre as reações de oxidação e hidrólise conduzindo à precipitação de oxi-hidróxidos ou carbonatos e o alumínio precipita como hidróxido de acordo com as equações 25, 26 e 27. O hidróxido de ferro e alumínio precipitados são gelatinosos por natureza, possuindo uma elevada área superficial com sítios de adsorção. Por isso, esses hidróxidos metálicos, bem como o MnOOH , possuem elevadíssima capacidade de adsorver outros íons metálicos e ânions sobre a sua superfície resultando na retenção de outros metais por adsorção. O hidróxido férrico amorfo irá eventualmente ser lentamente convertido em hematita cristalina (condições secas) ou goethita (condições úmidas) CETEM (2004).





A oxidação e hidrólise do manganês dão-se em seqüência à do ferro, já que óxidos de manganês são instáveis na presença de Fe^{2+} (EPA, 1994a). Seu tratamento requer banhados aeróbicos altamente oxidantes contendo populações de microrganismos que auxiliam a catalisar reações de precipitação mediante aumento local do pH entre 8 e 9. Para que tal condição ocorra, quedas de água normalmente precedem banhados aeróbicos que são geralmente rasos e colonizados com algas verdes e cianobactérias (URS CORPORATION, 2003).

A troca de cátions e a sorção podem contribuir para a remoção de metais na drenagem de mina, particularmente no período inicial de operação do banhado construído. Inclusive, para alguns metais como o manganês, a “troca de cátions” pode ser o processo de retenção dominante. Entretanto, a troca de cátions pode ser reversível, não sendo um processo confiável em longo prazo (WALTON-DAY, 2003).

2.4.2.2 Dimensionamento e aspectos construtivos

O dimensionamento dos banhados aeróbicos também leva em consideração as taxas de aplicação superficial valendo-se, também, das equações 22 e 23.

A taxa de remoção sugerida para ferro é função do pH do meio, variando de $4 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para pH de 3 a 3,5; $10 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para pH de 4,0 a 5,0; e $20 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para pH > 6. Já as taxas de remoção sugeridas para o manganês variam de acordo com sua concentração: $20 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para 70 mg L^{-1} e $2 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Hedin *et al.* (1994) apresentam taxas de remoção aproximadas para o ferro de 10 a $20 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, porém menores para o manganês, $0,5\text{-}1,0 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Outro parâmetro de dimensionamento é a altura da lâmina de água. O U.S. EPA (1994a) indica que banhados rasos (lâmina < 25 cm) são capazes de manter elevados níveis de OD e condições oxidantes, no entanto a vida útil e a capacidade de retenção serão reduzidas. Já banhados profundos (lâmina de 25 a 50 cm) têm comportamento oposto, e a redução no OD limita a diversidade da vegetação podendo haver ambiente redutor. Além destes critérios construtivos, entende-se que zonas profundas são apropriadas para os primeiros estágios do banhado de forma a acumular precipitados de hidróxido de ferro. Regiões profundas também melhoram o habitat de peixes e animais selvagens e promovem refúgio durante estações secas. Grandes banhados deverão ser subdivididos para impedir caminhos preferenciais e

permitir decantação e filtração. Também ilhas, zonas rasas e profundas, fundo irregular, alguns poucos pontos com profundidade de 0,5 a 1,0 m e relação comprimento/largura menor que 1 previne a formação de caminhos preferenciais.

As grandes variações nas características da DAM exigem concepções de sistemas passivos igualmente variáveis. Componentes como drenos anóxicos, banhados anaeróbicos ou aeróbicos, bacias de sedimentação podem ser utilizados, ou não, em distintos arranjos. Por exemplo: considerando-se que a taxa de remoção do ferro é função da acidez do afluente Reinhardt (1999) indica que a adição de alcalinidade ao afluente deve preceder sua entrada no sistema. Ainda, US EPA (1994a) afirma que a configuração do banhado deve ser tal que impeça a ocorrência de atalhos e obrigue a drenagem a percorrer o maior caminho possível e assim fornecer tempo de detenção suficiente para a precipitação de metais. Isto é feito por meio da instalação de chicanas, diques, fardos de feno ou outras estruturas. MUELLER; GOSWAMI (2003) sugere, para banhados de fluxo horizontal, a instalação de duas bacias (ou zonas) de maior profundidade localizadas uma na entrada e outra na saída do sistema. A primeira será responsável por diminuir a velocidade da água e promover a sedimentação do material em suspensão (isto facilita a manutenção), a outra na saída ajudará a regular vazões extremas contribuindo com o armazenamento de água nestas ocasiões. Ainda, para Whitehead *et al.* (2005) banhados aeróbicos mostraram-se eficientes para o restabelecimento do oxigênio dissolvido após tratamento anaeróbico e com isto são utilizados após os mesmos.

Uma concepção bastante empregada são os chamados sistemas geradores de alcalinidade (Figura 10). Consistem de uma seqüência (tantos quantas necessárias para gerar alcalinidade e remover sulfatos) de banhados anaeróbicos de fluxo vertical seguida de uma bacia de decantação (precipitação de ferro) e por um banhado aeróbico (remoção de sólidos suspensos e oxigenação). Não há limites para a concentração inicial de oxigênio dissolvido, acidez, ferro ou alumínio na água de drenagem neste caso.

As configurações propostas pela literatura devem ser utilizadas com cuidado quando da configuração de sistemas passivos. Para Gusek (2003) “receitas de bolo” devem ser aplicadas com precaução quando da construção de sistemas passivos sendo mais prudente utilizá-las como passo inicial para a realização de ensaios de bancada ou em escala piloto levando-se em consideração a necessária aclimação da população bacteriana presente. Tais ensaios são fundamentais para projetos em escala real.

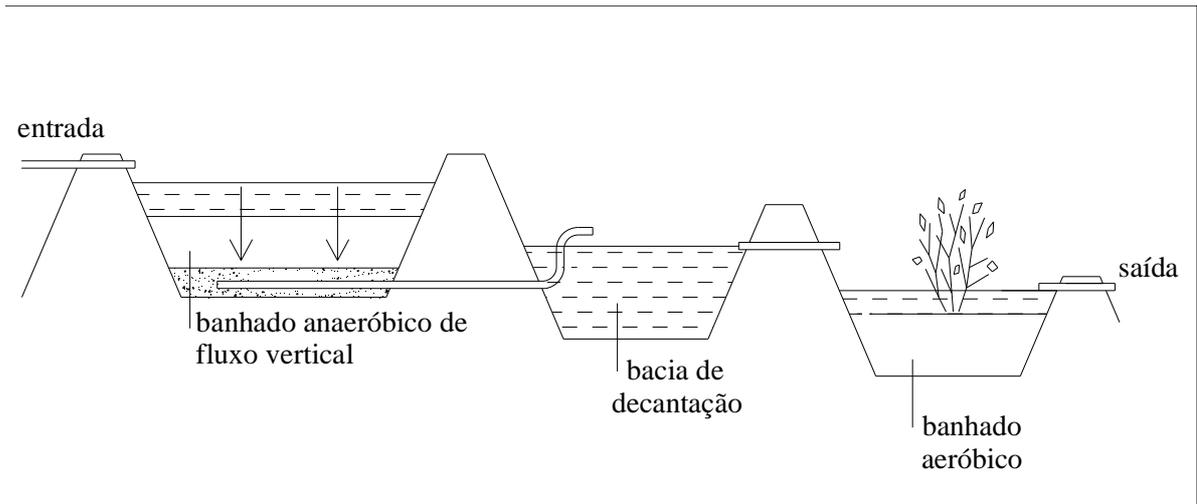


Figura 10. Concepção básica para sistema gerador de alcalinidade

Fonte: adaptado de MUELLER; GOSWAMI, 2003

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Mina Verdinho

O local escolhido para implantação do experimento foi a Mina Verdinho de propriedade da Carbonífera Criciúma S/A. A mina está instalada no município de Forquilha, Santa Catarina, nas coordenadas UTM E = 653.195,86 e S = 6.814.249,95 e compreende usina de beneficiamento, pátios de estocagem, módulos de estéril, prédios de apoio, poços e plano inclinado somando 1.200.000 m². Na área da mina o experimento foi implantado no entorno próximo da lagoa de polimento dada sua proximidade à tubulação que a abastece e do acesso facilitado.

Na Mina Verdinho é extraído carvão ROM do qual são produzidos carvão energético, carvão metalúrgico e produtos especiais (Carbotrat). Do processo de produção resultam, ainda, o rejeito granulado e fino (SCHNEIDER, 2007).

3.2. Materiais

Os materiais empregados no presente trabalho, equipamentos e reagentes são detalhados a seguir.

3.2.1 Efluente

As águas de drenagem superficiais da mina são coletadas por meio de uma rede de canais e diques de contenção construídos em seu limite externo. As águas subterrâneas são bombeadas à superfície e ambas são reunidas em lagoas de onde são encaminhadas subsequentemente a três bacias (equalização, intermediária e adução). Na saída da bacia de adução a água é encaminhada a uma estação dosadora onde recebe a aplicação de reagentes alcalinos por gotejamento (soda, cal extinta ou rejeito alcalino da ALCOA) resultando em uma solução neutra. Esta solução é encaminhada ao reservatório que alimenta todo o processo de jigagem na usina de beneficiamento a uma vazão de 1100 m³ h⁻¹ onde, após a lavagem do carvão, transforma-se em um efluente de elevado conteúdo de sólidos suspensos e pH variando do neutro ao levemente alcalino (pH 8,5). Então, o efluente é enviado a uma sucessão de bacias para decantação onde as partículas em suspensão são segregadas da fase líquida. Ao final, o efluente percorre uma lagoa de polimento é lançado em um tributário do Rio Sangão.

Na Figura 11 encontra-se o fluxograma do sistema de tratamento de efluente da Mina Verdinho onde está indicado o *lay-out* do circuito descrito.

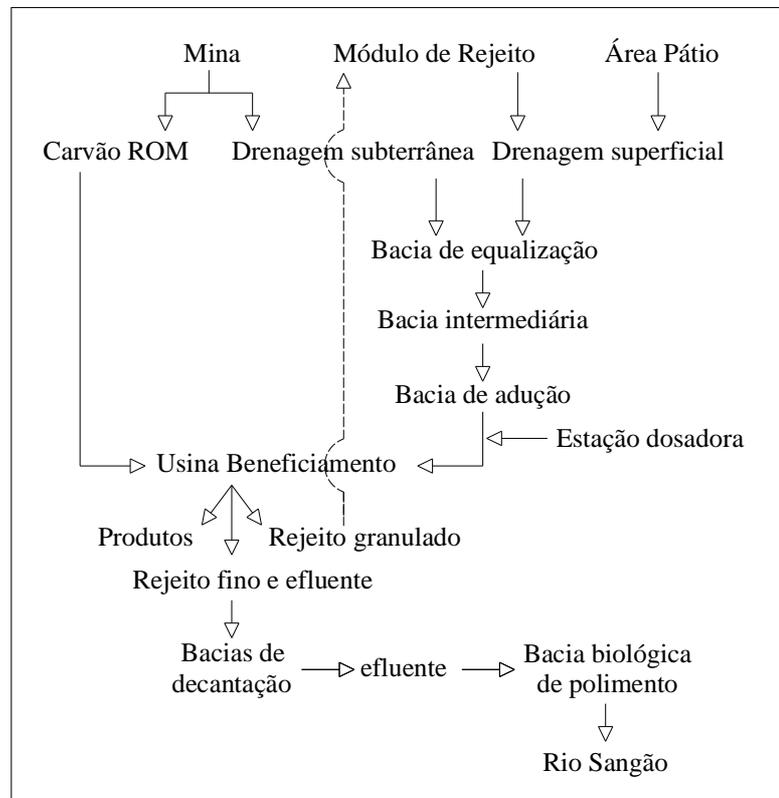


Figura 11. Fluxograma do sistema de produção e tratamento de efluentes

Abaixo as Figuras 12a e 12b mostram o aspecto visual do efluente anterior e posterior ao seu tratamento (Schneider, 2007).



(a)



(b)

Figura 12. Efluente antes do tratamento (a) e após o tratamento (b).

As características médias do efluente, ano 2006, estão na Tabela 5 contrapostas aos limites de lançamento da Resolução CONAMA 357 e CONSEMA 128.

Tabela 5 - Características médias do efluente final após tratamento ativo na Mina Verdinho em 2006 e concentrações máximas permitidas pela Resolução CONAMA 357 e CONSEMA 128

Parâmetro	Concentração média do efluente	Concentração máxima permitida CONAMA 357/2005	Concentração máxima permitida CONSEMA 128/2006
pH	6,37	5,00 a 9,00	6,00 a 9,00
Acidez (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	6,73	ND	ND
Ferro total (mg L ⁻¹)	0,52	15,00	10
Alumínio total (mg L ⁻¹)	0,91	ND	10
Manganês total (mg L ⁻¹)	0,20	1,00	1,00
Sulfatos (mg L ⁻¹)	1.280	ND	ND

ND – não definido nas respectivas resoluções

É possível verificar que os parâmetros encontram-se dentro dos limites legais de lançamento muito embora historicamente o manganês tenha apresentado picos onde sua concentração chegou próxima ao limite de emissão permitido por lei. O sulfato, apesar de não limitado pela legislação, tem concentração notadamente elevada característica peculiar às drenagens ácidas de mina.

3.2.2 Banhados Construídos

Os Quadros 4 e 5 apresentam os materiais empregados na construção das caixas aeróbias e anaeróbias, respectivamente, do experimento. Optou-se por materiais disponíveis na região e de baixo custo.

Quadro 4 - Quantitativos do material empregado na construção das caixas aeróbicas.

Item	Quantitativo individual	Quantitativo total
Caixas de madeira	0,50 x 0,60 x 5,00m	6 unidades
Substrato	h=40 cm (1,0m ³ / caixa)	6,0m ³
Efluente	lâmina livre	h=14 cm
Lona “emborrachada”	7,0m / caixa	42 m
Taboa (<i>Typha sp.</i>)	mínimo 12 mudas / caixa	72 unidades
Material hidráulico	tubulação PVC 40 mm e complementos	

Quadro 5 - Quantitativos do material empregado na construção das caixas anaeróbicas.

Item	Quantitativo individual	Quantitativo total
Caixas de madeira	dimensões internas 0,50 x 0,60 x 5,00m	3 unidades
Brita $\frac{3}{4}$	h=10 cm; 0,25 m ³ por caixa	0,75 m ³
Lascas de madeira	0,28 m ³ / caixa	0,84 m ³
Esterco suíno e bovino	0,28 m ³ / caixa	0,84 m ³
Solo (horizonte B)	0,56 m ³ / caixa	1,68 m ³
Efluente	lâmina livre	h=10 cm
Lona “emborrachada”	7,0m / caixa	21 m
Taboa (<i>Typha sp.</i>)	mínimo 12 mudas / caixa	72 unidades
Material hidráulico	tubulação PVC 40 mm e complementos	-
Material hidráulico	Mangueira emborrachada e complementos	43,5 m

3.2.3 Equipamentos analíticos

Os equipamentos empregados neste trabalho foram:

- a) agitador magnético Fisatom, modelo 752A;
- b) balança analítica, modelo Leco 250;
- c) chapa de aquecimento Quimis, modelo Q313-11;
- d) espectrômetro de absorção atômica Varian, modelo AA1275;
- e) estufa Quimis, modelo Q. 318-24;
- f) pHmetro digital Digimed, modelo DMPH-2, com eletrodo DME-CV1;
- g) turbidímetro Sessilab, modelo TB 1000.

3.2.4 Reagentes

Os reagentes empregados neste trabalho para realização das soluções foram:

- a) álcool etílico, marca Reagen, P.A.;
- b) ácido clorídrico, marca Merck, P.A.;
- c) ácido nítrico, marca Nuclear, P.A.;
- d) ácido sulfúrico, marca Fmaia, P.A.;
- e) álcool etílico, marca Ecibra, P.A.;
- f) cloreto de bário, marca Vetec, P.A.;
- g) cloreto de sódio, marca Vetec, P.A.

- g) dicromato de potássio, marca Nuclear, P.A.;
- f) ferroína indicador, marca Merck, P.A.
- h) glicerol, marca Merck, P.A.;
- i) sulfato de potássio, marca Reagen, P.A..
- l) sulfato ferroso amoniacal, marca Vetec, P.A.
- m) sulfato de mercúrio, marca Merkm, P.A.
- m) sulfato de prata, marca Merck, P.A.

3.3 Métodos

O experimento foi configurado para avaliar a influência da concepção de sistema (misto e aeróbio) e tempo de detenção sobre o efluente. A seguir são apresentados aspectos construtivos da unidade piloto, modo de operação e monitoramento.

3.3.1 Configuração geral da unidade experimental

Implantou-se um sistema misto de tratamento (banhados anaeróbicos seguidos de banhado aeróbico) contraposto a um sistema aeróbico. Para cada um dos sistemas, testaram-se os tempos de 1, 10 e 20 dias de detenção de forma tal que pudessem ser comparados entre si. O diagrama do experimento pode ser visualizado através da Figura 13.

A montagem foi realizada entre o período de dezembro/2006 a março/2007 e compreendeu a construção de nove (09) caixas nas dimensões de 50 cm de largura, 5 m de comprimento e 60 cm de altura, sem fundo, revestidas internamente com lona emborrachada para impedir a perda de efluente. As caixas foram preenchidas somente com substrato (caixas aeróbicas) ou composto orgânico e brita (caixas anaeróbicas). O dimensionamento das caixas levou em consideração a relação 10:1 (comprimento:largura) para proporcionar condições de fluxo pistão. Não se optou pelo uso de calcário no fundo das mesmas uma vez que o pH médio do efluente lançado à lagoa de polimento aproxima-se da neutralidade. Das nove caixas construídas, seis foram projetadas para operar em condições aeróbicas e três em condições anaeróbicas.

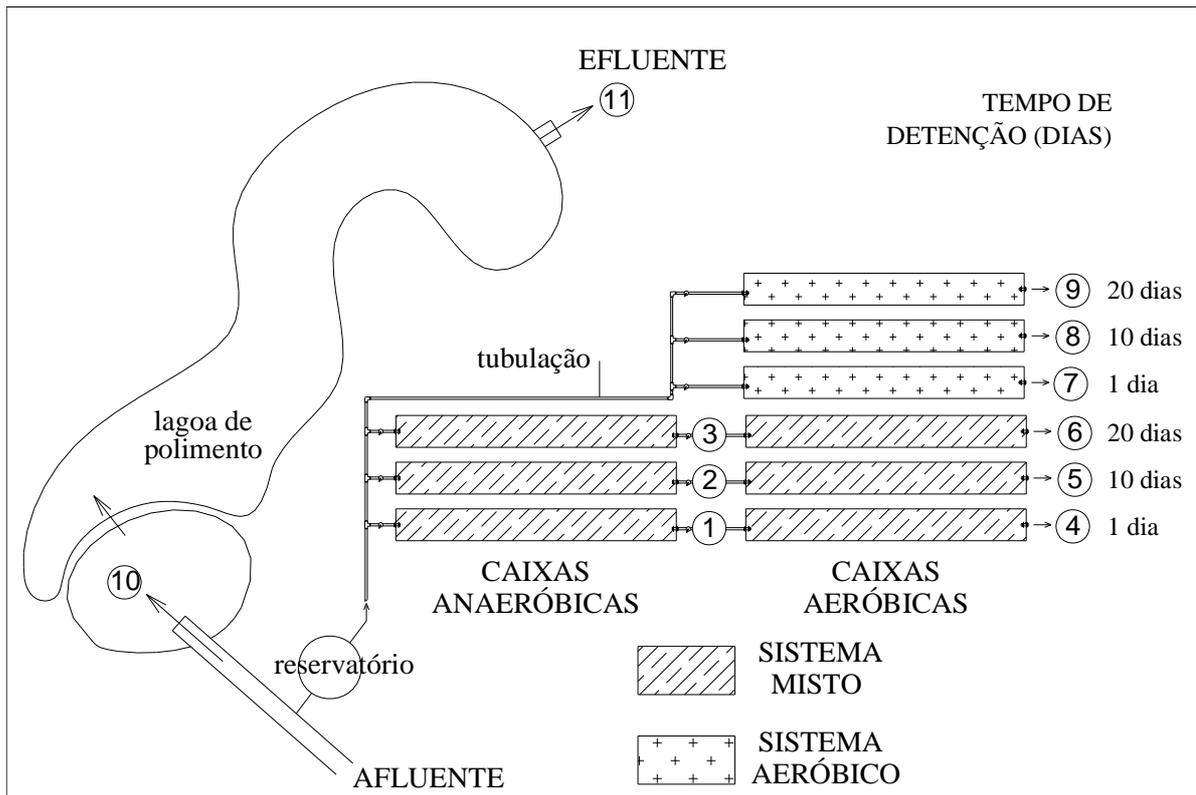


Figura 113. Planta baixa indicativa da montagem dos banhedos piloto

3.3.2 Lagoa de Polimento

A lagoa de polimento (Figura 14), parte integrante do sistema de tratamento de efluentes da Mina Verdinho, possui área de 3.000 m². Encontra-se dividida em duas porções: a porção anterior é profunda (h=3m), tem bordos regulares e é pouco vegetada (Figura 14a); enquanto a porção posterior, é mais rasa, tem bordos irregulares e é vegetada com taboas e gramíneas externamente e junco, internamente (Figura 14b).



(a)



(b)

Figura 14. Porção anterior (a) e posterior (b) da lagoa de polimento.

O volume de afluente recebido diariamente varia em torno de 12.000 m³, com variações na taxa de aplicação em função do regime pluvial e de produção da mina. O tempo de detenção estimado é de 24 horas.

3.3.3 Caixas aeróbicas

As caixas aeróbicas foram montadas de acordo com croqui (corte longitudinal) na Figura 15. Receberam como substrato uma camada de 40 cm de solo (horizonte B) oriundo de terreno adjacente o qual foi ligeiramente compactado. Em março/2006, todas as caixas foram inundadas e plantadas com mudas de taboa (*Typha sp*) retiradas de banhado natural próximo não exposto a influências da mineração. Durante o mês de abril/2006 os banhados permaneceram inundados e com fluxo mínimo de efluente para permitir o enraizamento e brotação das taboas.

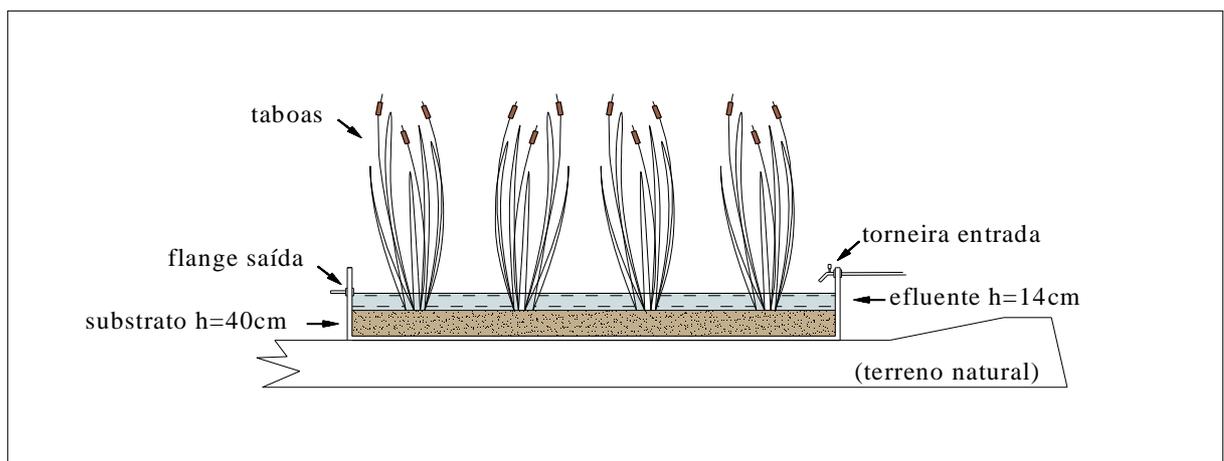


Figura 15. Corte longitudinal das caixas aeróbicas.

Em maio/2006 as taboas foram podadas a uma altura de 20 cm para retirar-se material em mal estado ou mesmo quebrado e as vazões foram, a partir de então, reguladas. A circulação do efluente nestas caixas foi horizontal com entrada e saída na porção superior das caixas. Para regulagem da vazão instalaram-se registros e torneiras na entrada e flanges na saída das caixas. O sistema operou em fase de ajuste até 21 de julho/2006 quando, então, deram-se início as medições propriamente ditas. A Figura 16 mostra as caixas na fase inicial de sua construção e a brotação das taboas após desbaste.



Figura 16. Caixas aeróbicas em construção (a) e brotação Taboas após desbaste (b).

3.3.4 Caixas anaeróbicas

Três caixas anaeróbicas foram montadas de acordo com a Figura 17. Receberam lastro de 10 cm de brita $\frac{3}{4}$ em sua porção inferior dentro da qual foram instaladas longitudinalmente três mangueiras de borracha, interligadas, com diâmetro de 40 mm perfuradas com broca 8 mm, para recolher e retirar o efluente na base das caixas. Sobre a brita foram depositados 45 cm de composto orgânico compreendido por uma mistura de lascas de madeira ($\frac{1}{4}$), esterco bovino seco ($\frac{1}{4}$) e solo local ($\frac{1}{2}$). A espessura da lâmina do efluente sobre o composto foi estabelecida em 10 cm por meio de registros de saída. O fluxo do efluente foi vertical descendente com entrada na porção superior anterior e saída na porção inferior posterior das mesmas. As Figuras 18a e 18b mostram as caixas na fase inicial e final de sua construção.

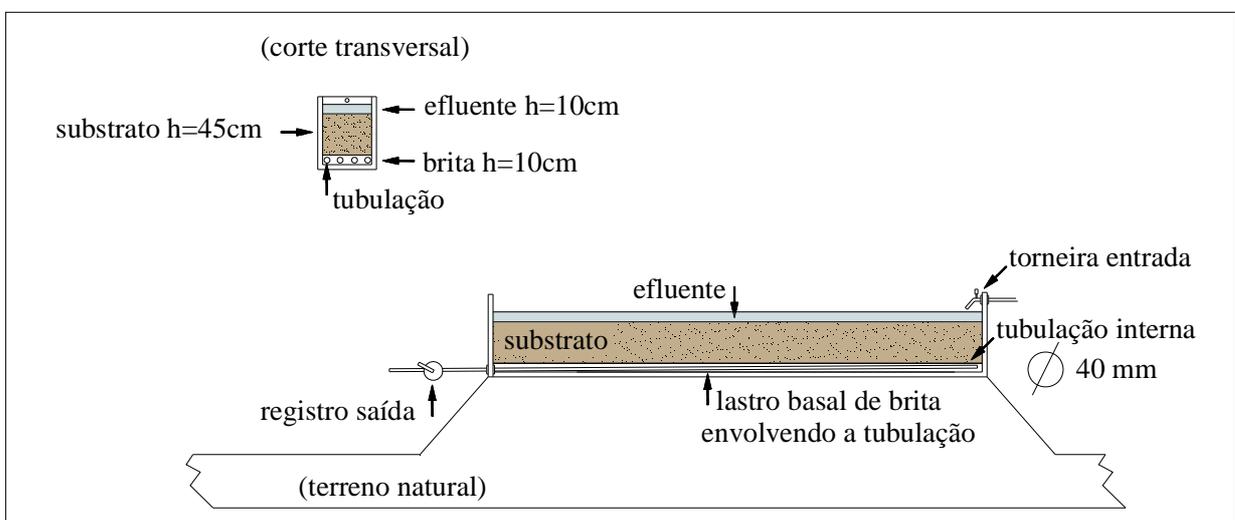


Figura 17. Corte longitudinal das caixas anaeróbicas.

A finalização da montagem das caixas anaeróbicas deu-se em fevereiro/2006. Durante março/2006 permaneceram cheias de efluente e fechadas com vistas ao desenvolvimento de bactérias anaeróbias em seu interior. Durante abril/2006 manteve-se a vazão das caixas anaeróbicas baixa à semelhança das aeróbicas. Em maio/2006 iniciaram-se os trabalhos de ajuste de vazão que cessaram em 21 de julho/2006 com o início do monitoramento propriamente dito.

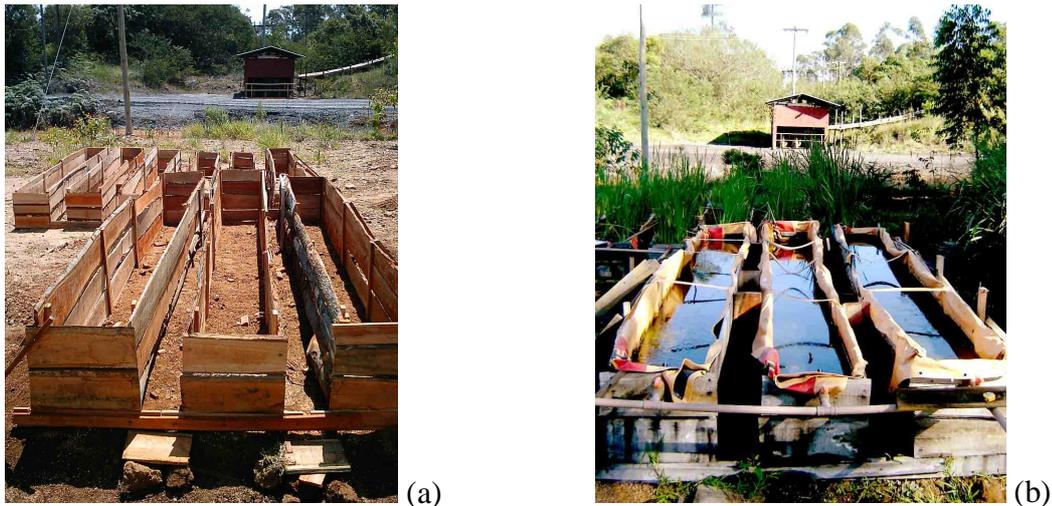


Figura 18. Caixas anaeróbicas em construção (a) e caixa anaeróbica após inundação (b).

Conforme indicado na Figura 13 e comentado anteriormente, a concepção do sistema misto de tratamento correspondeu à montagem em seqüência de caixa anaeróbica seguida de aeróbica. Tal configuração está demonstrada em corte longitudinal na Figura 19. Para garantir o abastecimento por gravidade das caixas aeróbicas, as três caixas anaeróbicas foram construídas 70 cm acima da cota de nível das mesmas.

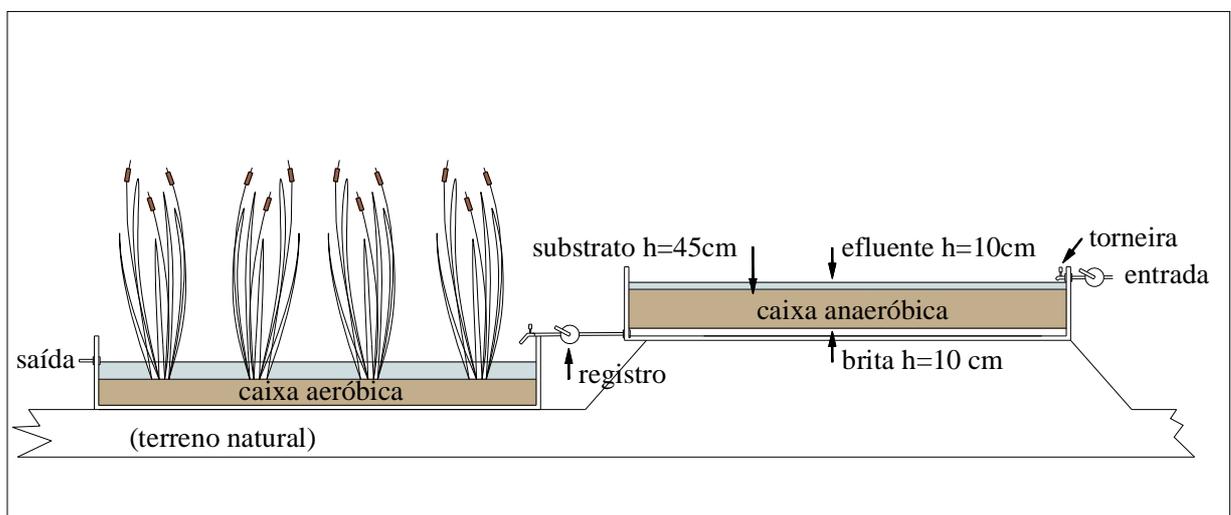


Figura 19. Corte longitudinal do sistema misto de tratamento.

A Figura 20 demonstra o sistema quando do início de sua operação em julho/2006. Todos os trabalhos de montagem contaram com o apoio direto de funcionários dos mais variados setores da Unidade de Mineração II – Mina Verdinho de propriedade da Carbonífera Criciúma S.A.



Figura 20. Vista geral do sistema aeróbico e misto no início do monitoramento.

3.3.5 Operação e monitoramento dos banhados

Para garantir o abastecimento ininterrupto das caixas dos banhados construídos, a tubulação responsável pelo abastecimento da lagoa de polimento, que opera intermitentemente, foi derivada por gravidade para um reservatório de 500 litros. A partir deste reservatório abasteceu-se o sistema por meio de tubulação de 40 mm.

Para determinarem-se as vazões correspondentes aos tempos de detenção de 1, 10 e 20 dias, valendo-se da equação 28, foi necessário obter-se, primeiramente, o volume de efluente contido nos sistemas aeróbico (caixas aeróbicas) e misto (caixas aeróbicas e anaeróbicas).

$$\text{Tempo de detenção} = \text{volume do meio poroso do banhado (m}^3\text{)} / \text{vazão diária (m}^3\text{ dia}^{-1}\text{)} \quad (28)$$

O volume ocupado pelo efluente no sistema aeróbico correspondeu àquele sobre o substrato das caixas aeróbicas. Já o volume ocupado pelo efluente no sistema misto correspondeu àquele contido sobre o substrato e o espaço poroso das caixas anaeróbicas somado ao volume sobre o substrato das caixas aeróbicas. Ou seja, o tempo de detenção leva em consideração o tempo para uma gota percorrer a totalidade de cada um dos sistemas. A Tabela 11 resume as vazões empregadas em cada uma das configurações.

Tabela 6 - Vazão calculada para os tempos de detenção 1, 10 e 20 dias dos sistemas aeróbicos e misto

Tempo	Vazão do sistema aeróbico	Vazão do sistema misto
1 dia - 24 horas	14,58 L h ⁻¹ ou 4,05 mL s ⁻¹	57,21 L h ⁻¹ ou 15,89 mL s ⁻¹
10 dias- 240 horas	1,46 L h ⁻¹ ou 0,40 mL s ⁻¹	5,72 L h ⁻¹ ou 1,59 mL s ⁻¹
20 dias - 480 horas	0,73 L h ⁻¹ ou 0,20 mL s ⁻¹	2,86 L h ⁻¹ ou 0,80 mL s ⁻¹

Considerando-se haver fatores como precipitação, evapotranspiração e mesmo possíveis vazamentos agindo sobre a dinâmica do efluente nas caixas, decidiu-se ajustar a vazão na saída de cada sistema. Ou seja, cada circuito foi ajustado de forma tal que as vazões de projeto fossem obtidas na saída das caixas. Para a regulação das vazões, fez-se uso de provetas graduadas e cronômetro.

O monitoramento do experimento foi dividido em: etapa de ajuste inicial e campanhas amostrais sempre compreendendo amostragem nos 11 pontos especificados na Figura 13: efluente anterior à sua entrada nas caixas (ponto 10; controle), saída de cada uma das caixas do experimento (pontos 1 ao 9) e na saída da lagoa de polimento (ponto 11).

O período de ajuste inicial abarcou de 19 maio/2006 a 14 julho/2006. Durante estes meses adaptou-se a metodologia proposta à realidade de campo ajustando-se a altura da lâmina de água e as vazões concomitantemente ao acompanhamento *in loco* dos parâmetros pH, oxigênio dissolvido (OD) e potencial redox (Eh), condicionantes do meio, de forma tal que estes indicassem a possibilidade de monitoramento completo do experimento.

Em 21 de julho de 2006 deu-se início ao monitoramento completo que prosseguiu até 17 de novembro/2006 através de coletas semanais. Totalizaram-se 17 campanhas amostrais sempre acompanhadas de ajustes de vazão nas quais se avaliou o efluente em termos das concentrações totais de ferro, manganês e sulfato além de pH, OD e Eh. Durante este período realizaram-se 5 coletas para análise de DQO em 04/08, 29/09, 13/10, 27/10 e 10/11.

Dada a quantidade de dados levantados, os resultados serão expostos em três itens para o bom entendimento, a saber: monitoramento da lagoa de polimento final em operação, monitoramento do sistema aeróbico para 1, 10 e 20 dias de detenção e, por último, do sistema anaeróbico nas mesmas condições.

3.3.6 Análises químicas

Conforme citado anteriormente, as amostras foram analisadas *in loco* para os parâmetros pH, OD e Eh. Já as demais análises foram realizadas no Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia – LEA_{MET} do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a saber: ferro e manganês totais, sulfato e DQO.

As análises foram realizadas seguindo os procedimentos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Os métodos utilizados e seus limites de detecção encontram-se de forma simplificada na Tabela 7.

A concentração total dos metais ferro e manganês foi obtida após digestão das amostras com ácido clorídrico e fervura seguida de filtragem e leitura da absorbância em espectrofotômetro de absorção atômica. As leituras obtidas foram, então, interpoladas em curva absorbância/concentração chegando-se à concentração de ferro e manganês. A concentração de íons sulfato foi determinada pelo método turbidimétrico. No procedimento, adiciona-se à amostra cloreto de bário quando então é agitada formando um precipitado insolúvel de sulfato de bário. Toma-se a medida do espalhamento de luz em turbidímetro (leitura em NTU – unidade nefelométrica de turbidez) que é transformada na medida de concentração de íons sulfato por meio de curva de calibração turbidez/concentração de sulfato. Por último, os valores da demanda química de oxigênio (DQO) foram obtidos pelo método do refluxo aberto onde a matéria orgânica presente nas amostras é oxidada pela ação do dicromato de potássio e sulfato de prata em meio ácido em digestores. Após a oxidação das amostras as mesmas foram tituladas com sulfato ferroso amoniacal chegando-se à medida do consumo de oxigênio.

3.3.7 Tratamento Estatístico dos Dados

A avaliação do desempenho da lagoa de polimento e dos banhados construídos foi realizada levando-se em conta os valores de qualidade da água. Nas várias coletas realizadas, avaliou-se o número de não conformidades em relação aos valores exigidos pela legislação. Calculou-se também a média e desvio padrão. A comparação das médias envolvendo distintas situações foram realizadas pelo teste “t” de student para avaliar se as diferenças são significativas para um nível de significância de 0,05 (95% de confiabilidade) (ARA *et al.*, 2003). Os cálculos bem como a construção dos gráficos foi realizada com auxílio do Software Aplicativo Microsoft Excel.

Tabela 7 - Métodos de análise, equipamentos, limites de detecção

Análise	Método	Equipamento	Limite
pH	potenciométrico	pH digital Instrutherm PH-710	0,010
Potencial Redox (mV)	potenciométrico	pH digital Instrutherm PH-720 e eletrodo Eh	0,1
Oxigênio Dissolvido (mg L ⁻¹)	potenciométrico	Oxímetro Instrutherm MO-880	0,1
Ferro (ug/ml)	digestão total	Absorção atômica Varian AA1275	0,005
Manganês (ug/ml)	digestão total	Absorção atômica Varian AA1275	0,003
Sulfato (NTU)	turbidimétrico	Turbidímetro Sesvilab, modelo TB 1000.	1
DQO mg L ⁻¹	refluxo aberto	Digestor Quimis modelo Q325	0,1

4 RESULTADOS

Os resultados obtidos ao longo das 17 campanhas amostrais foram divididos em três partes. A primeira parte diz respeito aos dados de monitoramento na lagoa de polimento existente na empresa. A segunda se refere ao monitoramento do sistema aeróbico e a terceira, ao monitoramento do sistema misto. As duas últimas foram estudadas para os tempos de detenção de 1, 10 e 20 dias. Adotaram-se como referência as características do fluxo de “entrada” que corresponde ao efluente do sistema de tratamento ativo da empresa que é, por sua vez, o afluente de entrada da lagoa de polimento.

4.1 Lagoa de polimento

4.1.1 Características organolépticas

O afluente da lagoa de polimento (entrada) apresentou-se, durante o acompanhamento do experimento, incolor e sem odor. Sua passagem pela lagoa de polimento não alterou tais características. O aspecto geral das amostras na entrada e na saída da lagoa de polimento pode ser visualizado na Figura 21.



Figura 21. Coloração do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento.

4.1.2 pH

A Figura 22 apresenta o comportamento do pH na entrada e saída da lagoa de polimento ao longo das 17 semanas da campanha amostral. A variação no pH registrada na entrada da lagoa foi superior àquela encontrada na saída, demonstrando a capacidade equalizadora da mesma. Em termos de valores médios, pode-se dizer que não houve

alterações, uma vez que o pH médio da entrada e da saída foi de 6,6 e 6,7, respectivamente. Ambos os resultados encontram-se dentro dos limites legais de emissão, demonstrando que o sistema ativo de tratamento alcançou resultados adequados.

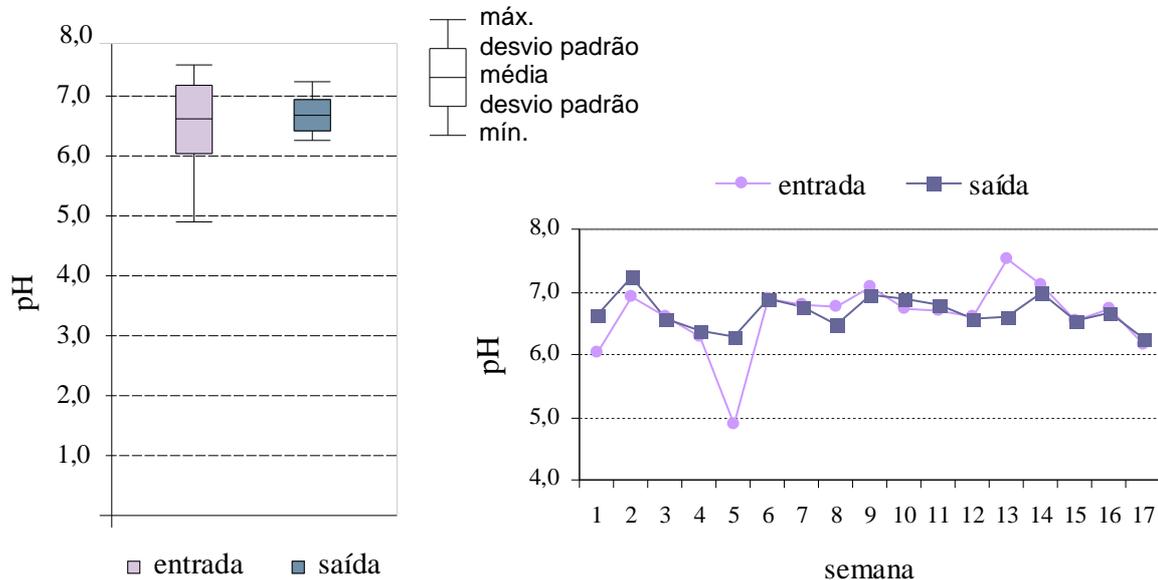


Figura 22. pH do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento.

4.1.3 Oxigênio dissolvido (OD)

A Figura 23 demonstra o comportamento do OD na entrada e saída da lagoa de polimento. Pode-se observar que o nível de OD subiu consideravelmente, passando de uma média de 5,0 para 6,7 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

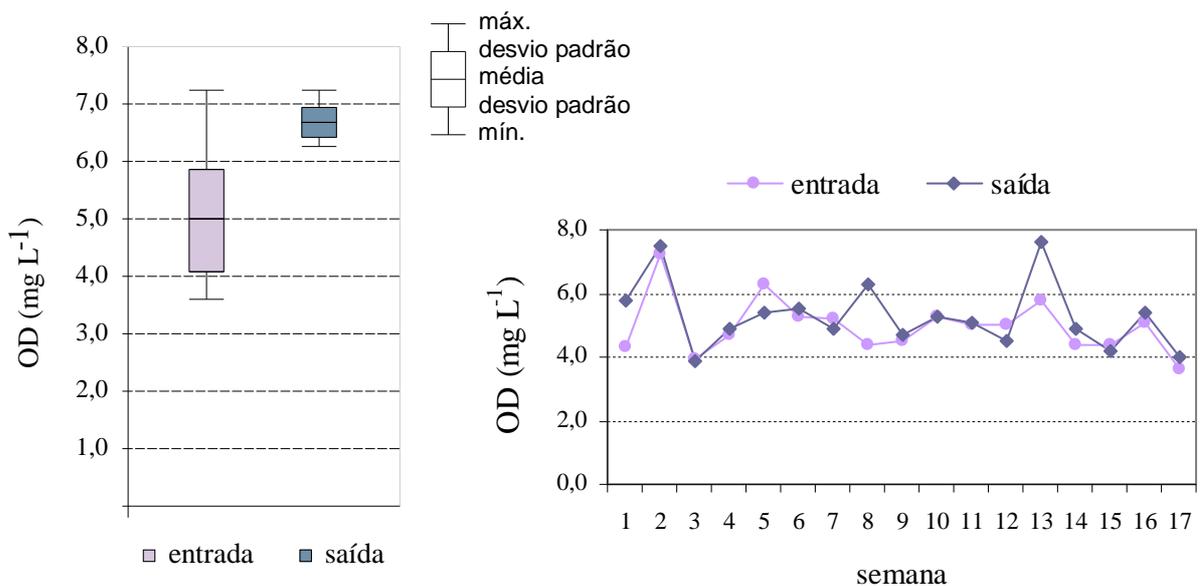


Figura 23. Concentração de oxigênio dissolvido do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento.

4.1.4 Potencial redox (Eh)

A Figura 24 apresenta o comportamento do potencial redox na entrada e na saída da lagoa de polimento. Pode-se verificar que houve um pequeno aumento no Eh, de forma que a média passou de 83 mV para 90 mV.

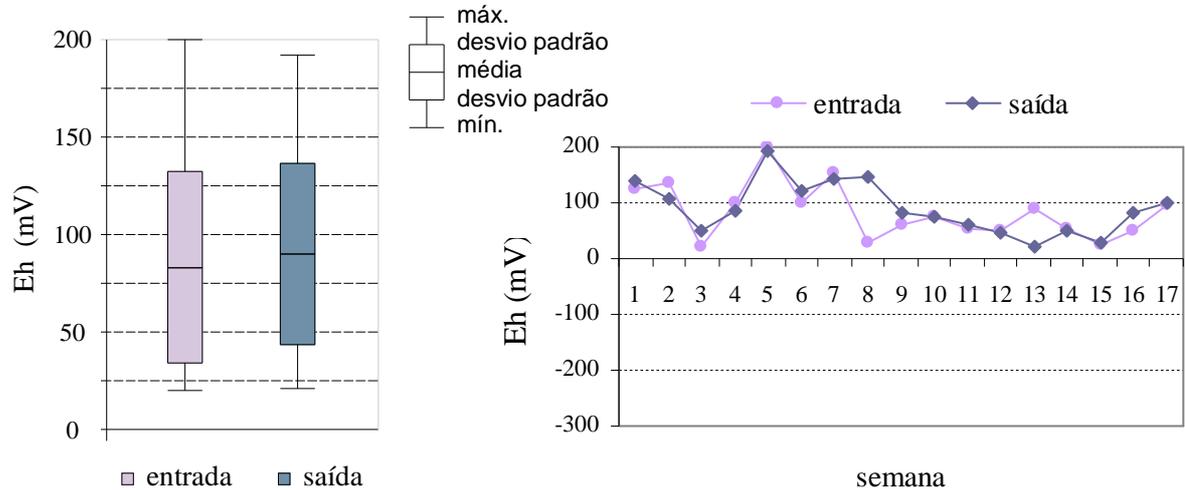


Figura 24. Potencial redox do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento.

4.1.5 Ferro

A passagem do efluente pela lagoa de polimento não resultou em alterações na concentração de ferro. Cabe notar que a concentração desse elemento, em todas as amostras, já se encontrava abaixo do padrão de lançamento, que é de 15 mg L^{-1} . A concentração de ferro média medida na entrada foi de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e na saída de $0,6 \text{ mg L}^{-1}$. A Figura 25 ilustra esse comportamento.

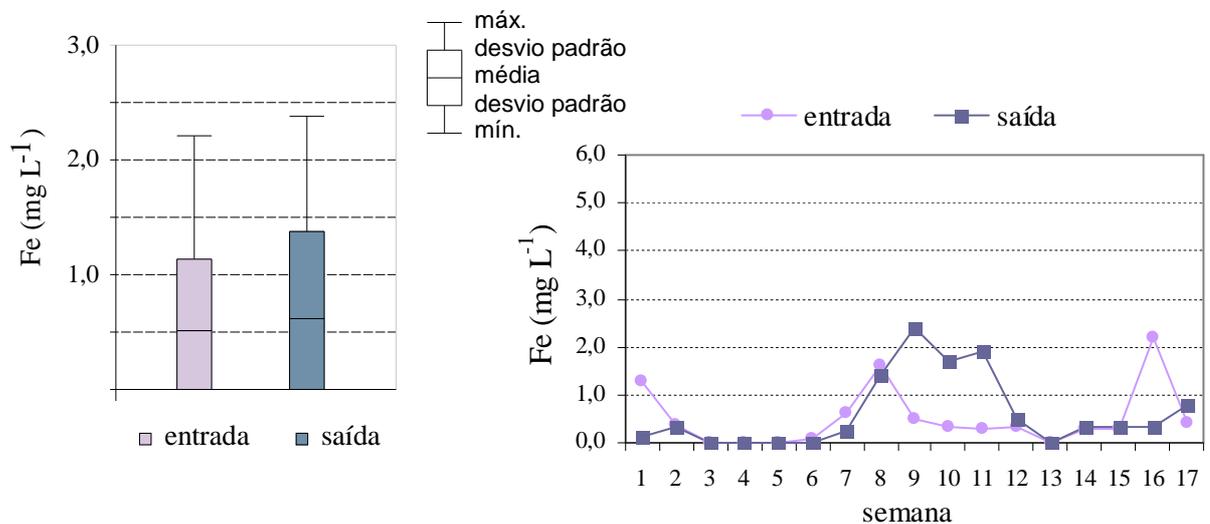


Figura 25. Concentração de ferro total do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento.

4.1.6 Manganês

A passagem do efluente pela lagoa de polimentos não proporcionou alteração na concentração Mn. A concentração média na entrada foi de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, igualando-se à da saída. A Figura 26 ilustra esse comportamento.

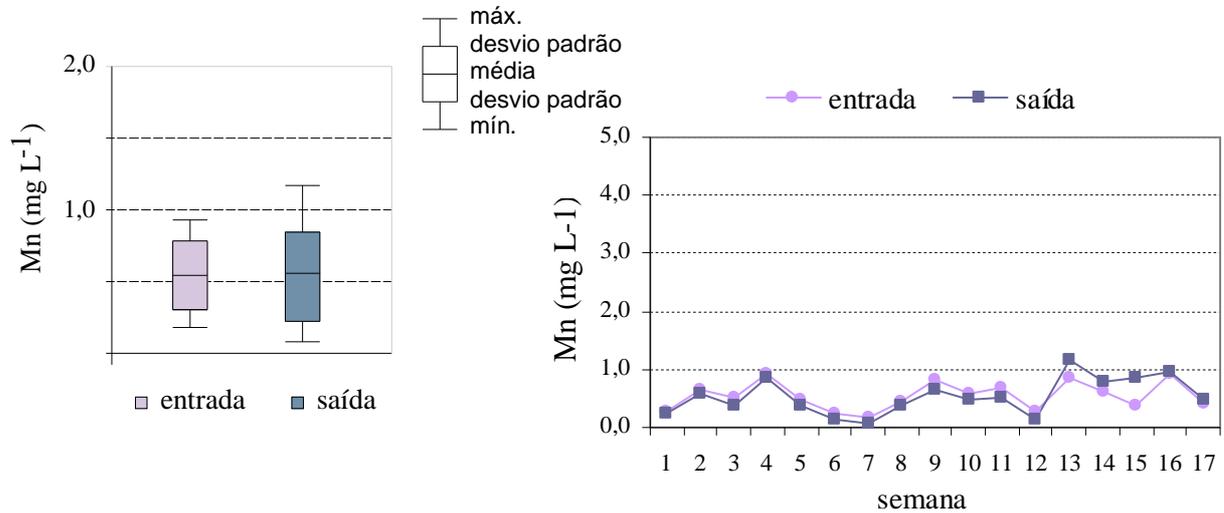


Figura 26. Concentração de manganês total do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento.

4.1.7 Sulfato

A Figura 27 mostra as concentrações do ânion sulfato na entrada e saída da lagoa de polimento. Pode-se observar que a concentração de sulfato no efluente tanto na entrada quanto na saída da lagoa variou na faixa de 1000 a 1700 mg L^{-1} . O valor médio de entrada, de 1.273 mg L^{-1} , passou para 1.306 mg L^{-1} , não demonstrando alteração.

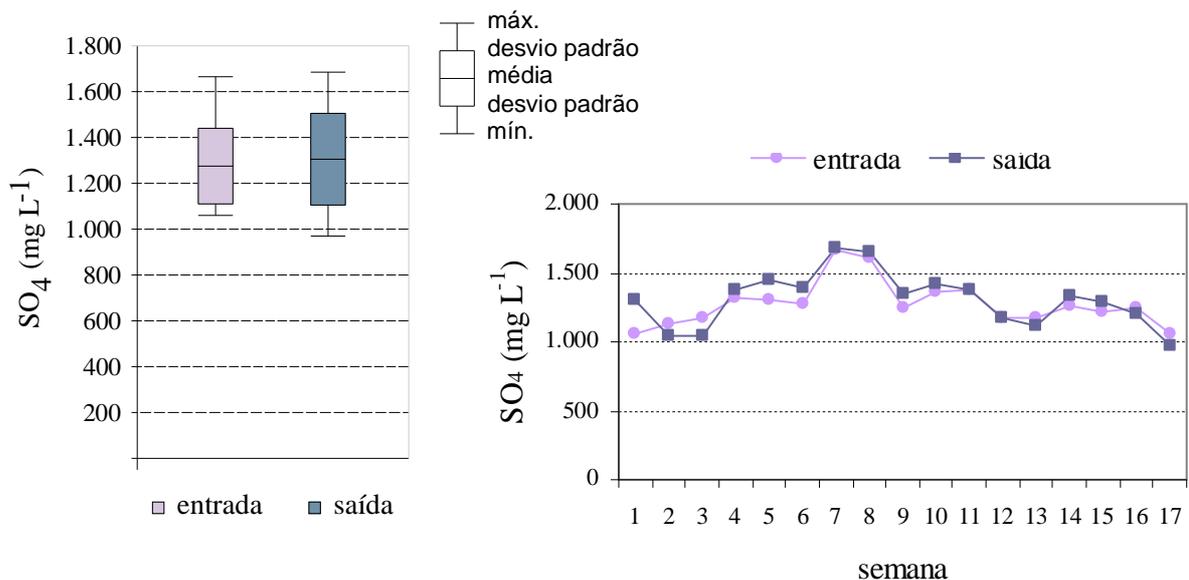


Figura 27. Concentração de sulfato total do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento.

4.1.8 Demanda química de oxigênio (DQO)

A Figura 28 mostra os valores de DQO para as 5 amostras coletadas na entrada e saída da lagoa de polimento. Os valores médios de DQO registrados foram de 35 mg O₂ L⁻¹ na entrada e de 23 mg O₂ L⁻¹ na saída. Observa-se que, mesmo para um tempo de detenção de apenas 1 dia, houve redução no valor da DQO. Também chama à atenção o fato dos valores de entrada e saída serem bastante abaixo do limite de emissão de 150 mg O₂ L⁻¹, indicando a ausência de carga orgânica no efluente.

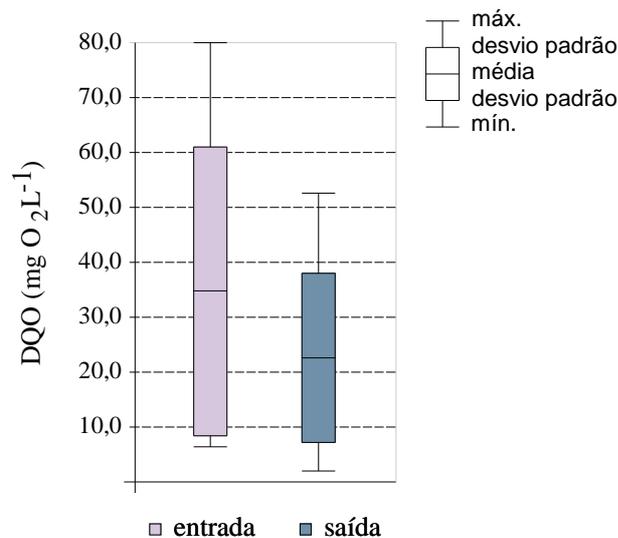


Figura 28. Demanda química de oxigênio do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento.

4.1.9 Resumo Estatístico

A Tabela 13 informa os dados estatísticos dos resultados na lagoa de polimento. Pode-se observar que o efluente de entrada apresentou somente uma não conformidade, posto que uma amostra apresenta pH abaixo de 5,0. O efluente de saída não apresentou não conformidades.

Já a Tabela 14 apresenta a comparação das médias pelo teste “t” de student, para um nível de significância de 0,05. No que diz respeito às alterações dos parâmetros, antes e após a passagem pela lagoa de polimento, pode-se afirmar que houve diferença significativa somente para o oxigênio dissolvido.

Tabela 8 - Dados estatísticos compilados do efluente na entrada e saída da lagoa de polimento.

	Amplitude		Média	Desvio Padrão	Padrão Emissão	Nº de não conformidades
	Mínimo	Máximo				
ENTRADA						
pH	4,9	7,5	6,6	0,6	5-9	1
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	3,6	7,2	5,0	0,9	ND	-
Eh (mV)	20	200	83	49	ND	-
Fe (mg L ⁻¹)	0,0	2,4	0,5	0,7	15,0	0
Mn (mg L ⁻¹)	0,2	0,9	0,5	0,2	1,0	0
SO ₄ (mg L ⁻¹)	1053	1665	1273	165	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	6	80	35	26	150	0
SAÍDA LAGOA DE POLIMENTO						
pH	6,3	7,2	6,7	0,3	5-9	0
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	6,3	7,2	6,7	0,3	ND	-
Eh (mV)	21	192	90	46	ND	-
Fe (mg L ⁻¹)	0,0	1,1	0,6	0,3	15,0	0
Mn (mg L ⁻¹)	0,1	1,0	0,5	0,3	1,0	0
SO ₄ (mg L ⁻¹)	969	1686	1306	199	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	2	53	23	15	150	0

ND – Não definido

Tabela 9 - Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância de 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada e na saída da lagoa de polimento.

Parâmetro	Média do Efluente		Resultado do teste “t”		
	Entrada	Saída	t* calculado	t crítico	alteração
pH	6,6	6,7	-0,597	±2,12	Não significativo
OD	5,0	6,7	-8,629	±2,12	Aumento significativo
Eh	83	90	-1,447	±2,12	Não significativo
Ferro	0,5	0,6	-0,480	±2,12	Não significativo
Manganês	0,5	0,5	0,231	±2,12	Não significativa
Sulfato	1273	1306	-1,348	±2,12	Não significativo

4.2. Sistema aeróbico com tempo de detenção de 1, 10 e 20 dias

4.2.1 Características organolépticas

O efluente tratado nos banhados aeróbicos, em tempos de detenção de 1, 10 e 20 dias, apresentou-se incolor e sem odor durante o experimento. O aspecto geral das amostras pode ser visualizado na Figura 29.

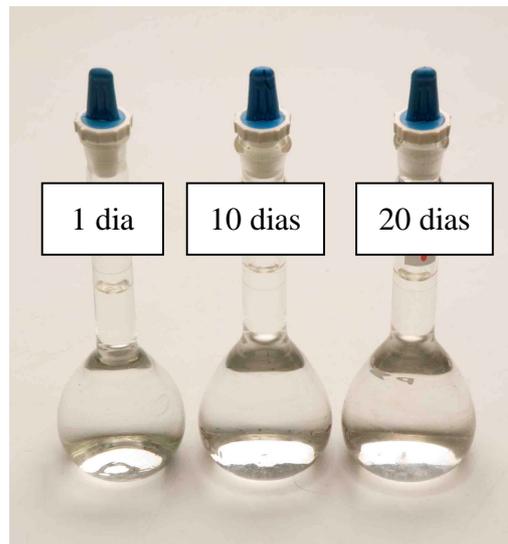


Figura 29. Coloração do efluente na saída das caixas do sistema aeróbico para 1, 10 e 20 dias de detenção.

4.2.2 pH

As Figuras 30 e 31 apresentam o comportamento do pH na entrada e saída das caixas do sistema aeróbico respectivamente. Partiu-se de um pH médio do efluente na entrada do sistema de 6,6, chegando-se aos valores médios de 6,5, 6,1 e 5,5 nos tempos de 1, 10 e 20 dias, respectivamente. Houve redução do pH para os três tempos de detenção observados, tanto maior quanto maior o tempo de detenção.

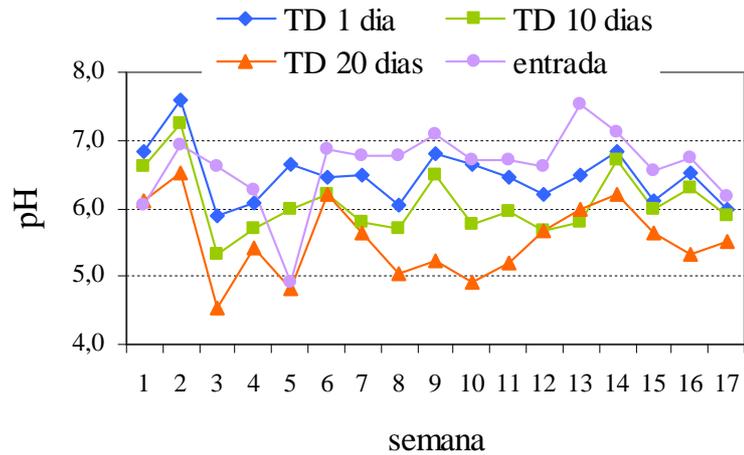


Figura 30. pH do aflente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

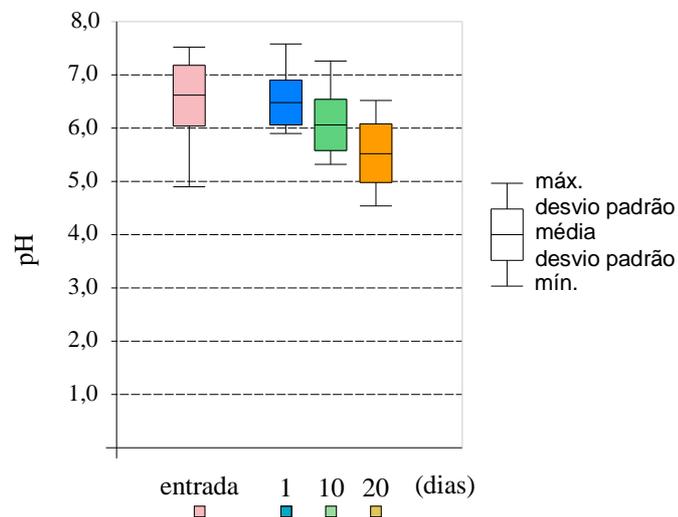


Figura 31. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão do pH no aflente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

4.2.3 Oxigênio Dissolvido (OD)

As Figuras 32 e 33 apresentam os valores de OD na entrada e saída dos sistemas aeróbicos. Na saída das caixas houve aumento no OD nos três pontos de amostragem quando comparados aos valores de entrada do sistema. O valor médio do efluente na entrada da lagoa de polimento foi de 5 mg L^{-1} o qual subiu para médias de 5,4, 5,5 e $5,5 \text{ mg L}^{-1}$ nos tempos de detenção 1, 10 e 20 dias, respectivamente. Entretanto, muito embora o aumento tenha sido significativo com respeito aos valores de entrada, o mesmo não foi suficiente para acompanhar ou superar os ganhos no OD da lagoa ora em operação. Além disto, não há

indicação de influência do tempo de detenção sobre esta variável, uma vez que os ganhos entre as caixas aeróbicas equivaleram-se.

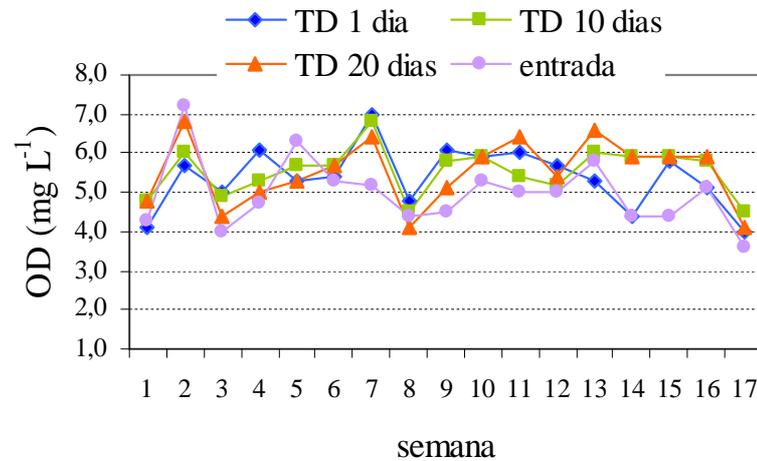


Figura 32. Concentração de oxigênio dissolvido do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

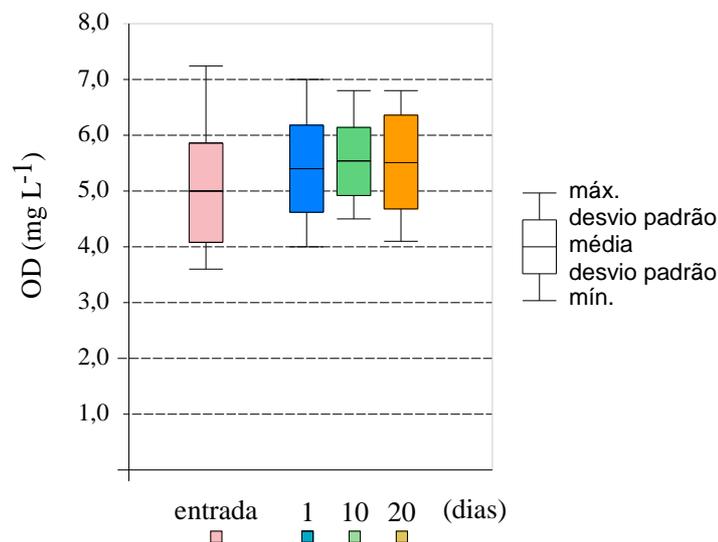


Figura 33. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de oxigênio dissolvido no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

4.2.4 Potencial Redox (Eh)

As Figuras 34 e 35 dão indicação do comportamento do Eh. Pode-se observar que houve aumento do Eh para os tempos de 1, 10 e 20 dias de detenção, quando comparados ao efluente na entrada da lagoa de polimento. Passou-se de uma média de 83 mV para 100, 122 e 134 mV nos tempos 1, 10 e 20 dias, respectivamente. O aumento de Eh provou ser influenciado pelo tempo de detenção, tendo os maiores ganhos correspondido aos maiores tempos de detenção.

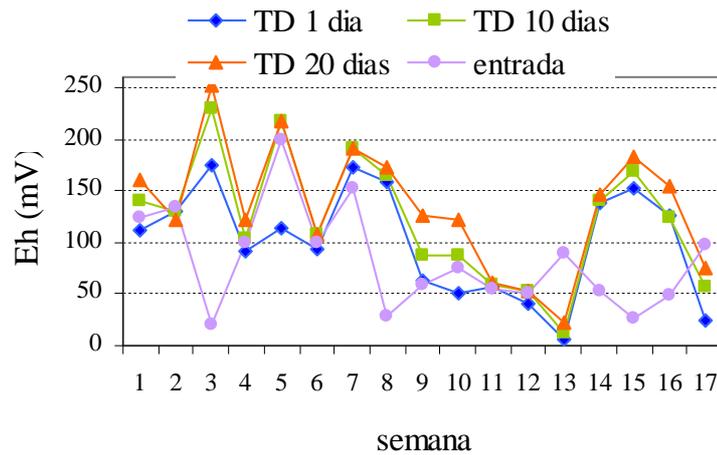


Figura 34. Potencial redox do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

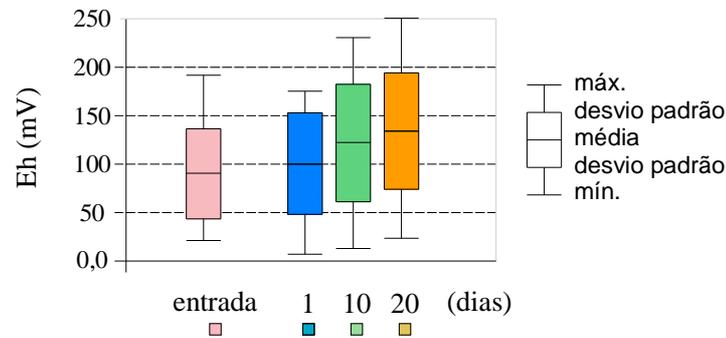


Figura 35. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração do potencial redox no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

4.2.5 Ferro

A passagem do efluente pelos banhados aeróbicos não resultou em alterações na concentração de ferro. Cabe notar que a concentração desse elemento em toda as amostras, já se encontrava abaixo do padrão de lançamento, que é de 15 mg L^{-1} . Não houve uma tendência de aumento ou redução em função do tempo de detenção. Enquanto a média da concentração de ferro na entrada foi de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, os valores médios de saída foram $0,3$, $0,7$ e $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ para os respectivos tempos de detenção de 1, 10 e 20 dias. As Figuras 36 a 37 mostram este comportamento.

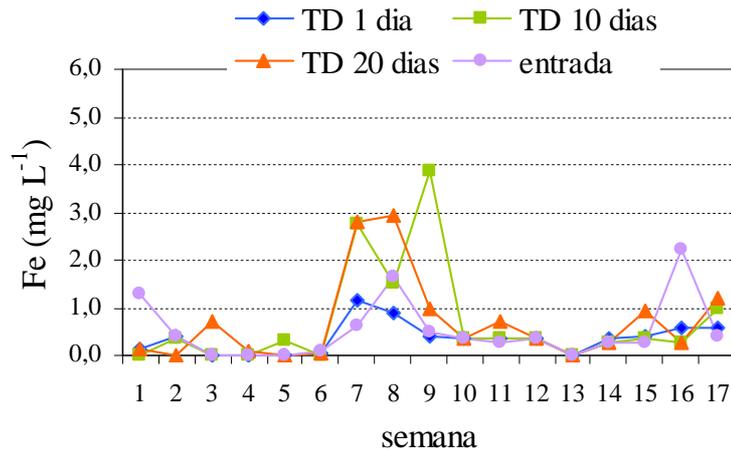


Figura 36. Concentração de ferro total do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

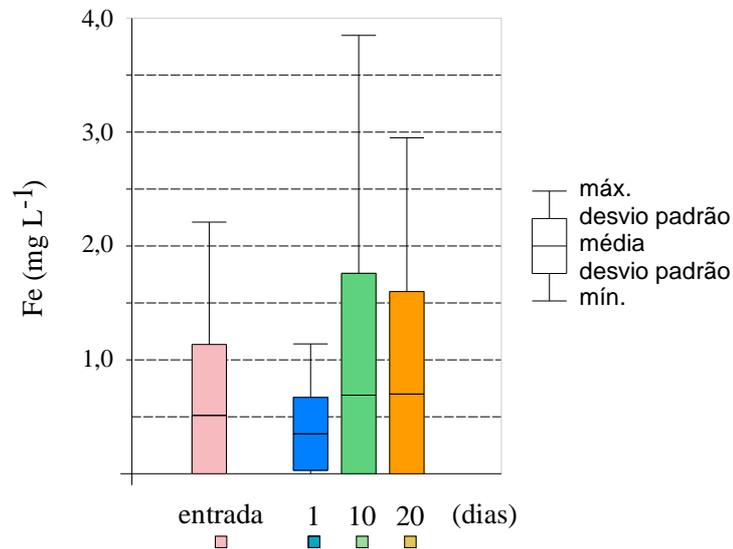


Figura 37. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de ferro total no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

A Figura 38 apresenta o diagrama pH/Eh do ferro em meio aquoso e a região onde, termodinamicamente, estaria o equilíbrio do efluente de saída para os três tempos de detenção estudados. Observa-se pelos diagramas que o ferro encontra-se em uma região de transição variando entre a forma Fe^{+2} e Fe_2O_3 (s). Repara-se, no entanto, que quanto maior a tempo de detenção, menor foi o pH do meio, aumentando a relação $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

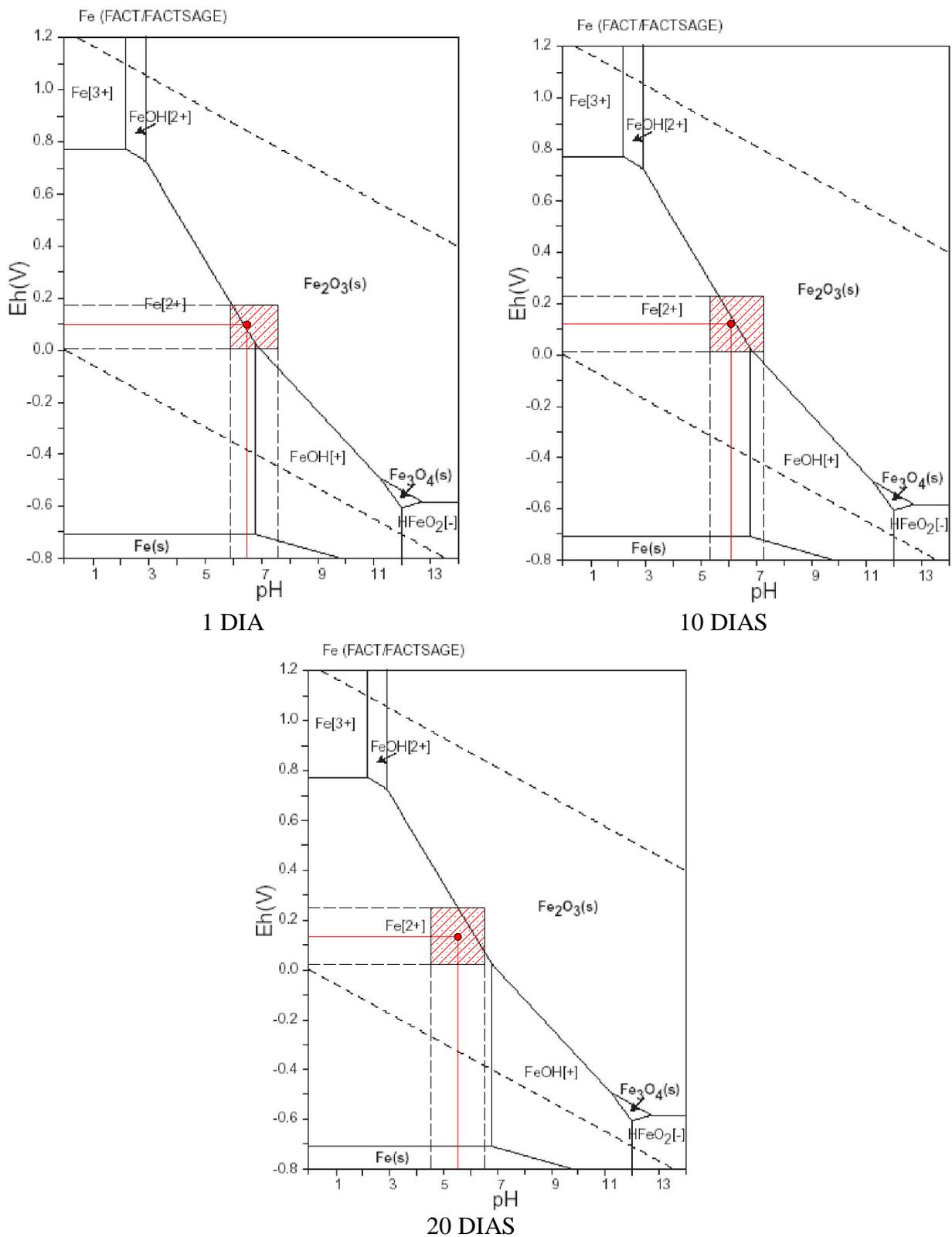


Figura 38. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do ferro nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 no sistema aeróbico. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha.

4.2.6 Manganês

A passagem do efluente pelos banhados aeróbicos resultou no aumento da concentração Mn. O efluente, que apresentava uma concentração média na entrada de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, passou para os valores médios de $0,5$, $0,7$ e $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ após os tempos de 1, 10 e 20 dias de detenção, respectivamente. Esses resultados demonstram a influência do tempo de detenção sobre os resultados obtidos. As Figuras 39 a 40 ilustram o comportamento.

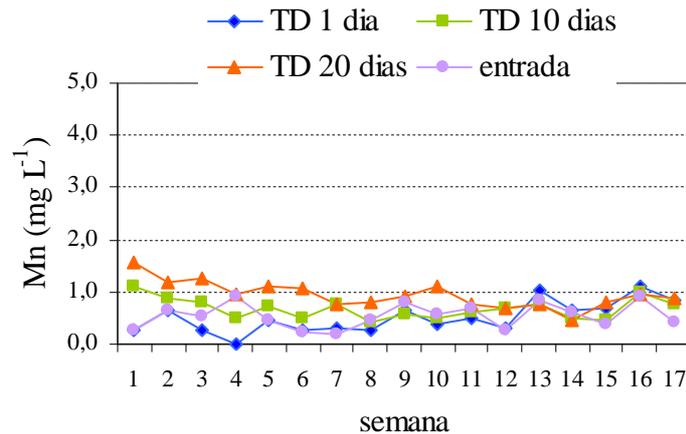


Figura 39. Concentração de manganês total do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

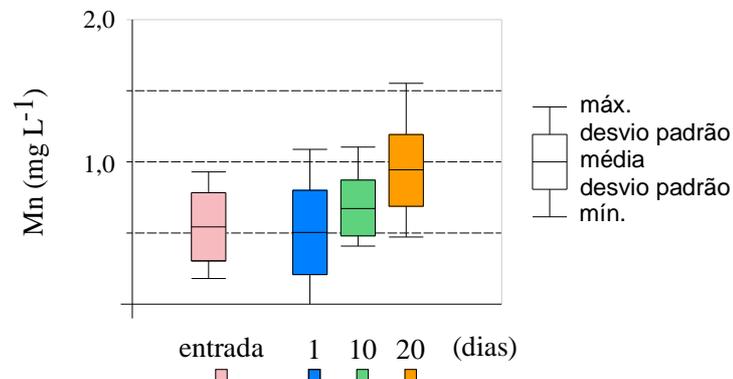


Figura 40. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de manganês total no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral .

A Figura 41 demonstra a situação do manganês nos diagrama pH/Eh. Pode-se observar que, para os três tempos de residência estudados, o manganês apresenta-se solúvel e estável na forma Mn^{2+} .

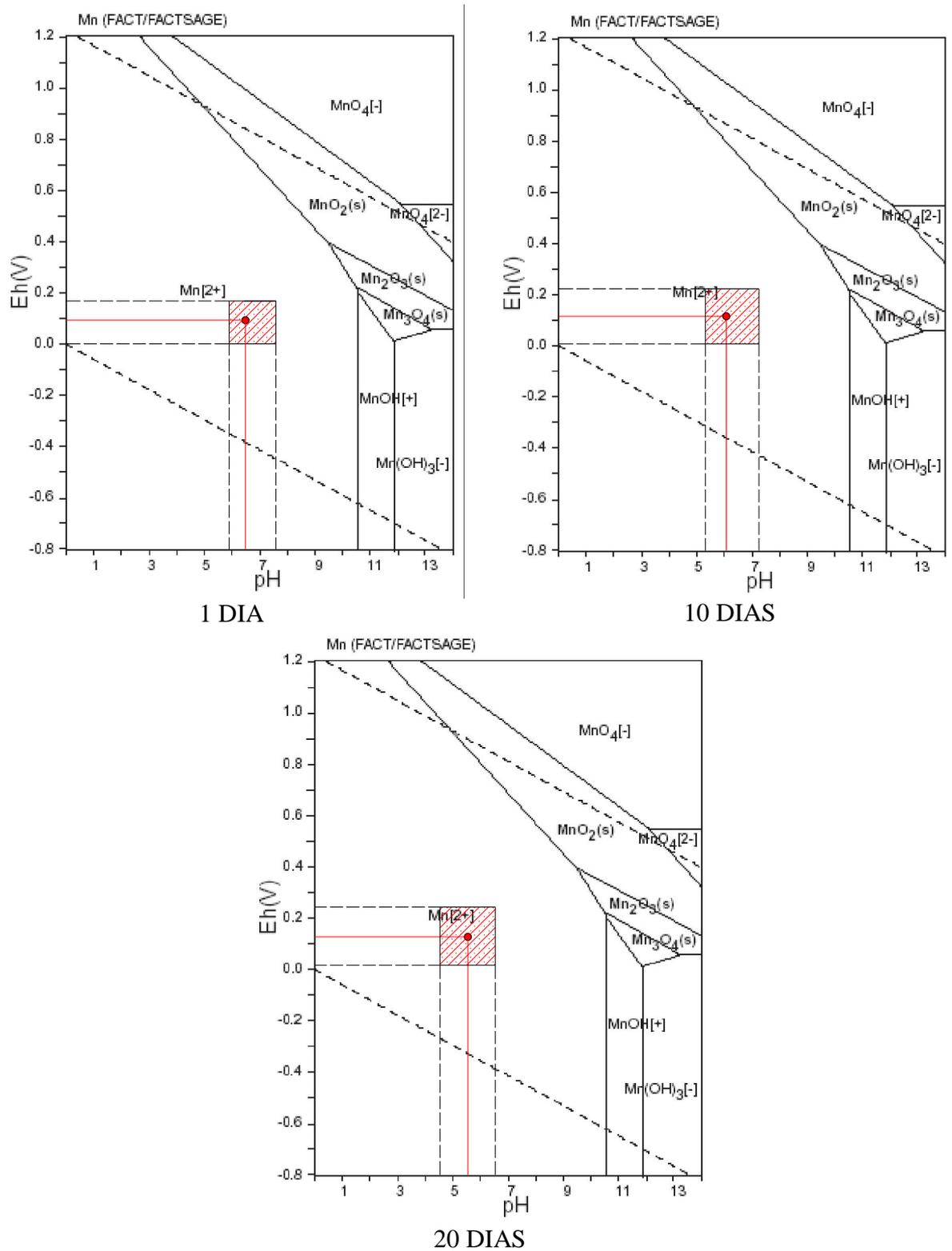


Figura 41. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do manganês nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 no sistema aeróbico. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha.

4.2.7 Sulfato

As Figuras 42 a 43 mostram as concentrações de sulfato na entrada e saída dos sistemas aeróbicos. Observa-se que a concentração no efluente de entrada variou de 1000 a 1700 mg/L. O valor médio de 1.273 mg L⁻¹, passou para 1.294, 1.235 e 1.080 mg L⁻¹ para 1, 10 e 20 dias de detenção respectivamente. Percebe-se uma tendência de diminuição de sulfato com o aumento do tempo de detenção.

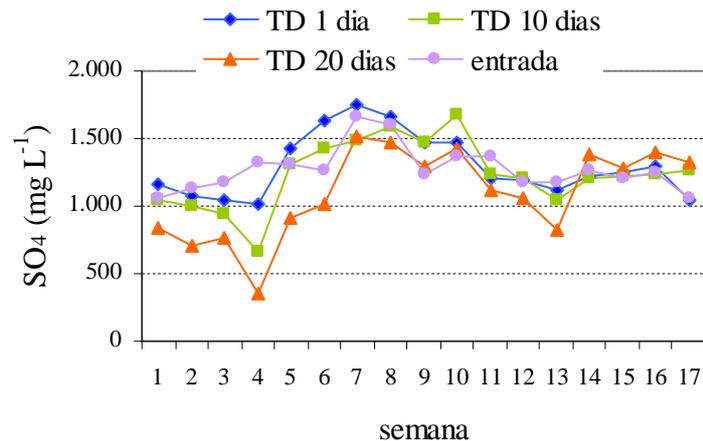


Figura 42. Concentração de sulfato total do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

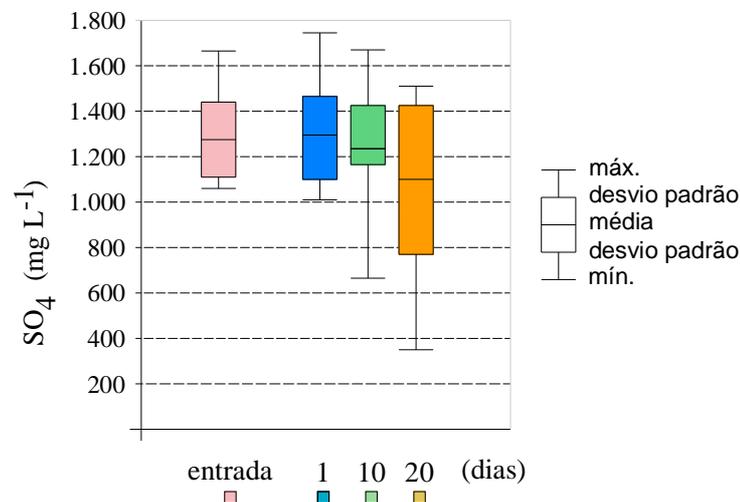


Figura 43. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de sulfato total no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

A Figura 44 demonstra a situação no diagrama pH/Eh, para os três tempos estudados. Percebe-se que, nas condições de saída do efluente, o enxofre encontra-se estável na forma de sulfato (SO₄⁻²). Percebe-se, contudo, que com a redução do pH, há uma tendência de deslocamento para a região do H₂S, onde o S poderia ser removido por volatilização. A

remoção ocorrida no tempo de detenção de 20 dias pode ser decorrente de eventuais pontos anaeróbios localizados dentro da caixa aeróbia, mecanismos de fitoabsorção de enxofre e fitovolatilização.

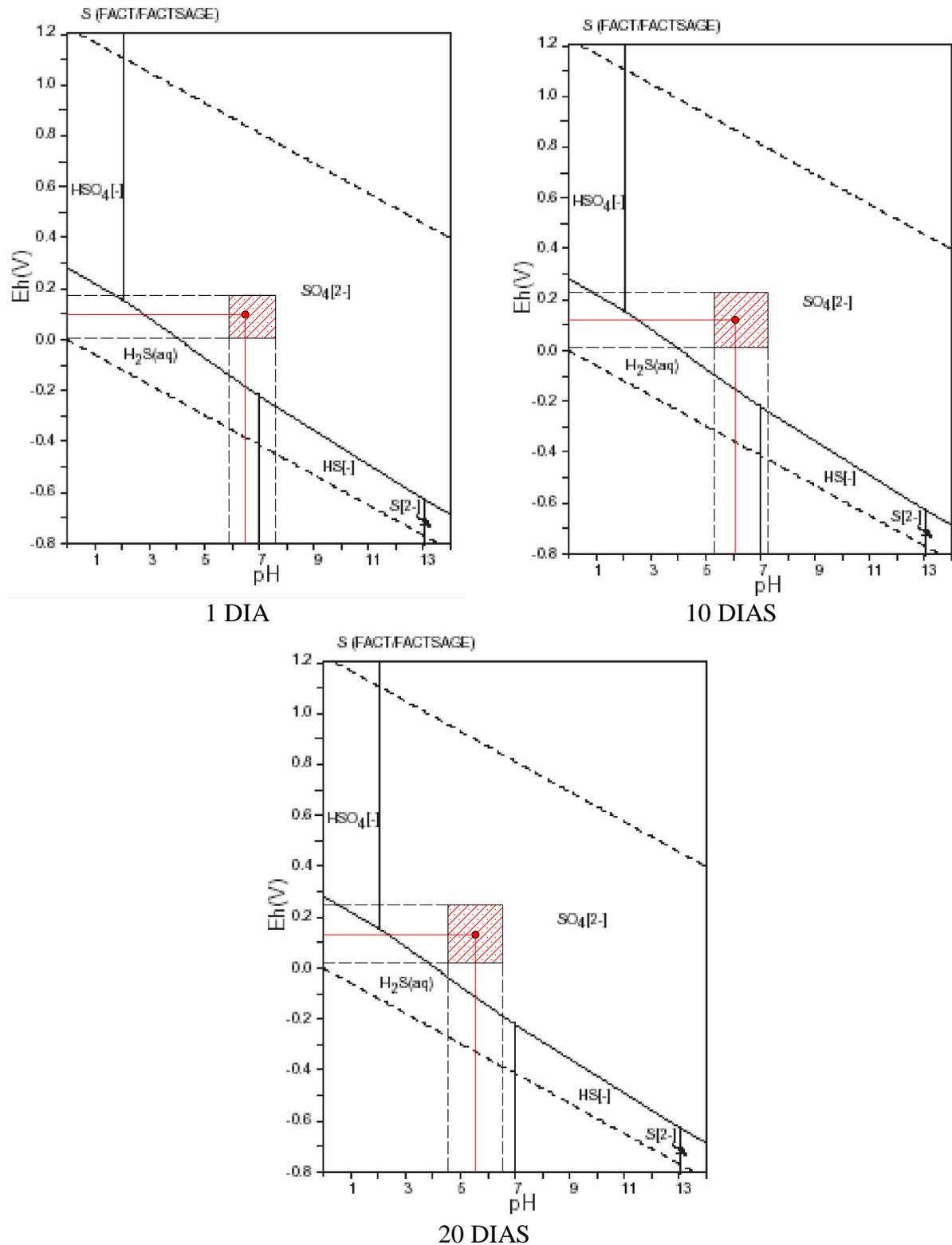


Figura 44. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do sulfato nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 no sistema aeróbio. Os valores obtidos estão inseridos na área hachurada com o valor médio indicado na linha vermelha.

4.2.8 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Figura 45 apresenta os valores médios de DQO para as 5 amostras coletadas na entrada e saída das caixas aeróbicas. Os valores médios de DQO registrados foram de 35 mg O₂ L⁻¹ na entrada e de 16, 30 e 41 mg O₂ L⁻¹ na saída dos sistemas aeróbicos com tempo de residência de 1, 10 e 20 dias, respectivamente. Observa-se que, para o tempo de detenção de 1 dia, houve uma redução no valor da DQO. Entretanto, com o aumento do tempo de detenção, ocorreu um aumento da DQO. Esse fato pode ser explicado pelo fato de que maiores tempos de detenção permitem o crescimento de algas e outros organismos no sistema, aumento a carga orgânica do efluente final.

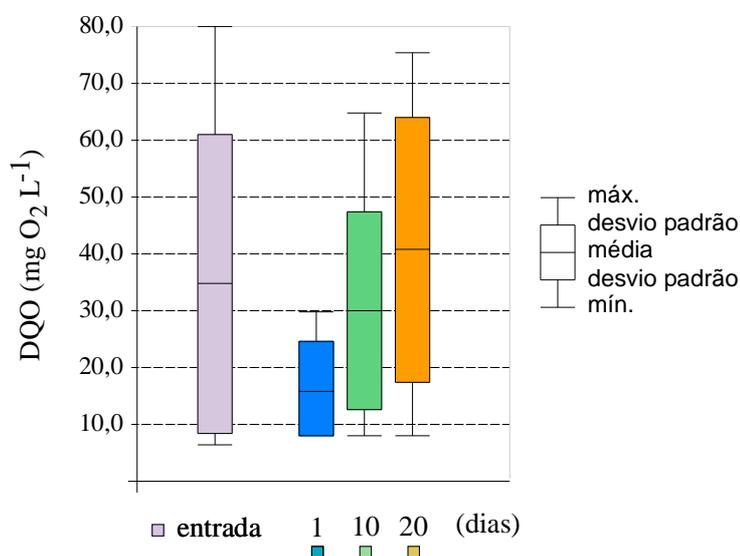


Figura 45. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da demanda química de oxigênio no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas aeróbicas do sistema aeróbico ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

4.2.9 Resumo Estatístico

A Tabela 15 informa dados estatísticos para os resultados obtidos nas caixas do sistema aeróbico nos três tempos de detenção estudados. O efluente das caixas aeróbicas com 1 e 10 dias de detenção apresentaram uma não conformidade em relação ao Mn. Já no efluente de saída da caixa aeróbica com 20 dias de detenção, ocorreram 3 não conformidades em relação ao pH e 6 em relação ao Mn.

Tabela 10 - Dados estatísticos compilados do efluente na entrada da lagoa de polimento e do efluente na saída das caixas aeróbicas do sistema aeróbico para 1, 10 e 20 dias de detenção

	Amplitude		Média	Desvio Padrão	Padrão Emissão	Nº de não conformidades
	Mínimo	Máximo				
ENTRADA						
pH	4,9	7,8	6,6	0,6	5-9	1
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	3,8	7,2	5,0	0,9	ND	-
Eh (mV)	20	200	83	54	ND	-
Fe(mg L ⁻¹)	0,0	2,2	0,5	0,6	15,0	0
Mn(mg L ⁻¹)	0,2	0,9	0,5	0,3	1,0	0
SO ₄ (mg L ⁻¹)	1053	1665	1273	165	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	6,0	80,0	34,7	26,4	150	0
SAÍDA CAIXA AERÓBICA 1 DIA						
pH	5,9	7,6	6,5	0,4	5-9	0
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	4,0	7,0	5,4	0,8	ND	-
Eh (mV)	7	175	100	53	ND	-
Fe(mg L ⁻¹)	0,0	1,1	0,3	0,3	15,0	0
Mn(mg L ⁻¹)	0,0	1,1	0,5	0,3	1,0	1
SO ₄ (mg L ⁻¹)	1012	1747	1294	233	ND	-
DQO (mgO ₂ L ⁻¹)	8,0	30,0	15,8	8,87	150	0
SAÍDA CAIXA AERÓBICA 10 DIAS						
pH	5,3	7,2	6,1	0,5	5-9	0
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	4,5	6,8	5,5	0,6	ND	-
Eh (mV)	13	230	122	60	ND	-
Fe(mg L ⁻¹)	0,00	3,85	0,69	1,07	15,0	0
Mn(mg L ⁻¹)	0,4	1,1	0,7	0,2	1,0	1
SO ₄ (mg L ⁻¹)	664	1672	1235	253	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	8,0	65,0	30,0	17,0	150	0
SAÍDA CAIXA AERÓBICA 20 DIAS						
pH	4,5	6,5	5,5	0,5	5-9	3
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	4,1	6,8	5,5	0,8	ND	-
Eh (mV)	23	251	134	60	ND	-
Fe(mg L ⁻¹)	0,00	2,95	0,70	0,90	15,0	0
Mn(mg L ⁻¹)	0,5	1,5	0,9	0,2	1,0	6
SO ₄ (mg L ⁻¹)	351	1509	1099	329	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	8,0	75,0	40,7	23,2	150	0

ND – Não definido

As Tabelas 16, 17 e 18 indicam as diferenças significativas do teste estatístico de média para um nível de significância de 0,05. Pode-se observar que, para o tempo de detenção de 1 dia, houve somente a diminuição significativa do pH e o aumento significativo do OD. Para o tempo de detenção de 10 dias, ocorreu a redução significativa do pH e o

aumento significativo do OD e do Eh. Para o tempo de detenção de 20 dias, houve a redução significativa do pH e do SO_4^{-2} e o aumento significativo do OD, do Eh e do Mn.

Tabela 11 - Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada e na saída das caixas aeróbicas do sistema aeróbico 1 dia

Parâmetro	Média do Efluente		Resultado do teste “t”		
	Entrada	Saída	t* calculado	t crítico	alteração
pH	6,6	6,5	-3,486	±2,12	Redução significativa
OD	5,0	5,4	-5,513	±2,12	Aumento significativo
Eh	83	100	-1,765	±2,12	Não significativo
Ferro	0,5	0,5	1,267	±2,12	Não significativo
Manganês	0,5	0,5	0,507	±2,12	Não significativo
Sulfato	1273	1294	-0,493	±2,12	Não significativo

Tabela 12 - Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada e na saída das caixas aeróbicas do sistema aeróbico 10 dias

Parâmetro	Média do Efluente		Resultado do teste “t”		
	Entrada	Saída	t* calculado	t crítico	alteração
pH	6,6	6,1	4,157	±2,12	Redução significativa
OD	5,0	5,5	-4,813	±2,12	Aumento significativo
Eh	83	122	-2,637	±2,12	Aumento significativo
Ferro	0,5	0,7	-0,636	±2,12	Não significativo
Manganês	0,5	0,7	-1,754	±2,12	Não significativo
Sulfato	1273	1235	0,723	±2,12	Não significativo

Tabela 13 - Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada e na saída das caixas aeróbicas do sistema aeróbico 20 dias

Parâmetro	Média do Efluente		Resultado do teste “t”		
	Entrada	Saída	t* calculado	t crítico	alteração
pH	6,6	5,5	6,958	±2,12	Redução significativa
OD	5,0	5,5	-5,252	±2,12	Aumento significativo
Eh	83	134	-3,176	±2,12	Aumento significativo
Ferro	0,5	0,7	-0,839	±2,12	Não significativo
Manganês	0,5	0,9	-4,454	±2,12	Aumento significativo
Sulfato	1273	1099	2,426	±2,12	Redução significativa

4.3. Sistema misto com tempo de detenção de 1, 10 e 20 dias

4.3.1 Características organolépticas

A passagem do efluente pelas caixas do sistema misto repercutiu sobre suas características organolépticas. O efluente bruto deixou de ser inodor para ganhar forte odor de gás sulfídrico na saída das caixas anaeróbicas. Esse efeito foi tanto mais saliente quanto maior o tempo de detenção, no entanto, após a passagem do efluente através das caixas aeróbicas o mesmo retornou à condição de inodor. Processo semelhante deu-se com respeito à cor que passou de incolor para pardacenta na saída das caixas anaeróbicas retornando, parcialmente, à condição original. As Figuras 46 e 47 ilustram as alterações na coloração do efluente.

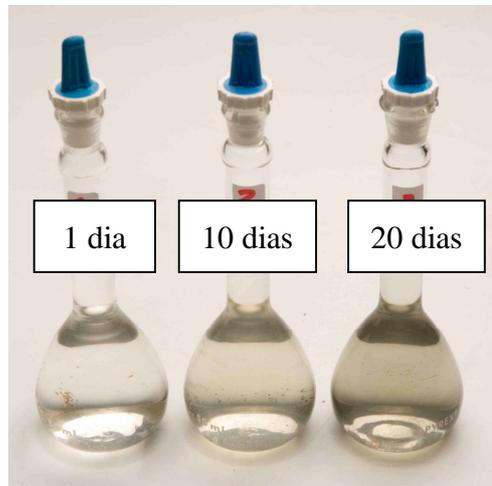


Figura 46. Coloração do efluente na saída das caixas anaeróbicas do sistema misto para 1, 10 e 20 dias de detenção.

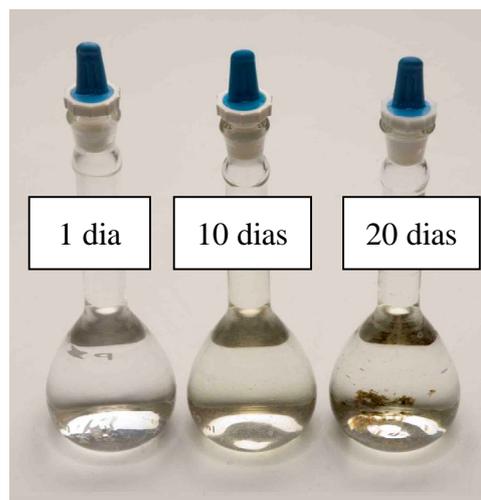


Figura 47. Coloração do efluente na saída das caixas aeróbicas do sistema misto para 1, 10 e 20 dias de detenção.

4.3.2 pH

Figura 48 apresenta os valores de pH na entrada e na saída das caixas anaeróbicas do sistema misto. A passagem do efluente pelas caixas anaeróbicas não provocou grandes mudanças no pH. Nessas caixas, o pH médio do afluente da lagoa de polimento, que era de 6,6, passou a 6,2, 6,5 e 6,5 para 1, 10 e 20 dias de detenção, respectivamente. Nota-se também, que a variabilidade do pH diminuiu bastante nos tempos de detenção de 10 e 20 dias.

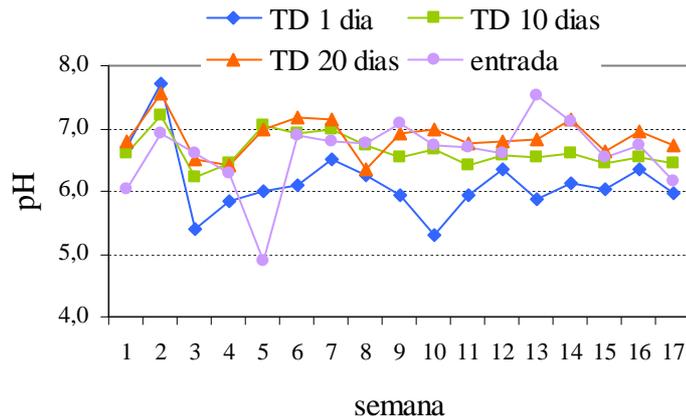


Figura 48. pH do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas anaeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

A Figura 49 ilustra os resultados obtidos nas caixas aeróbicas do sistema misto. Na caixa correspondente a 1 dia de detenção o pH médio de saída foi de 6,1, na caixa com 10 dias de detenção o pH médio de saída foi de 6,6 e na caixa com 20 dias de detenção o pH médio de saída foi de 6,9.

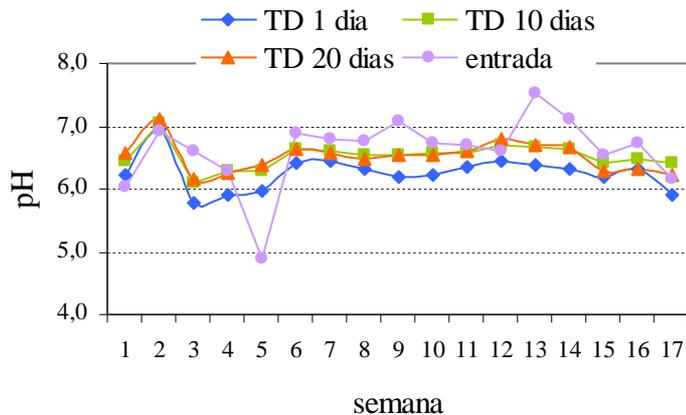


Figura 49. pH do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

A Figura 50 apresenta os valores médios do pH nas 6 caixas do sistema misto de tratamento e na lagoa de polimento. De modo geral, muito embora tenha havido oscilações, o pH médio do efluente final variou entre 6,0 e 7,0.

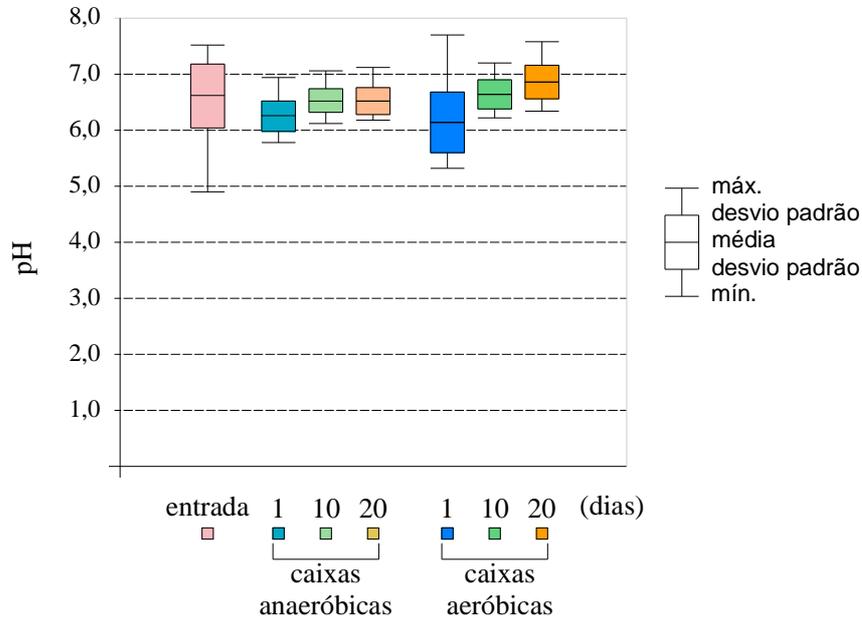


Figura 50. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão do pH no efluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

4.3.3 Oxigênio dissolvido (OD)

Estimava-se que, a passagem do efluente através do substrato das caixas anaeróbicas do sistema misto, dado o ambiente redutor, provocasse redução no OD. Os resultados corresponderam à expectativa tendo havido redução do OD nos três tempos de detenção quando comparados aos valores do afluente. Partindo-se de uma concentração média de 5,0 mg de $O_2 L^{-1}$ no afluente da lagoa de polimento, chegou-se a concentrações médias de 2,2, 1,4 e 1,2 mg de $O_2 L^{-1}$ para 1, 10 e 20 dias de detenção, respectivamente. Nota-se que maiores tempos de detenção corresponderam à maior redução de OD. A Figura 51 mostra os resultados semanais obtidos ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

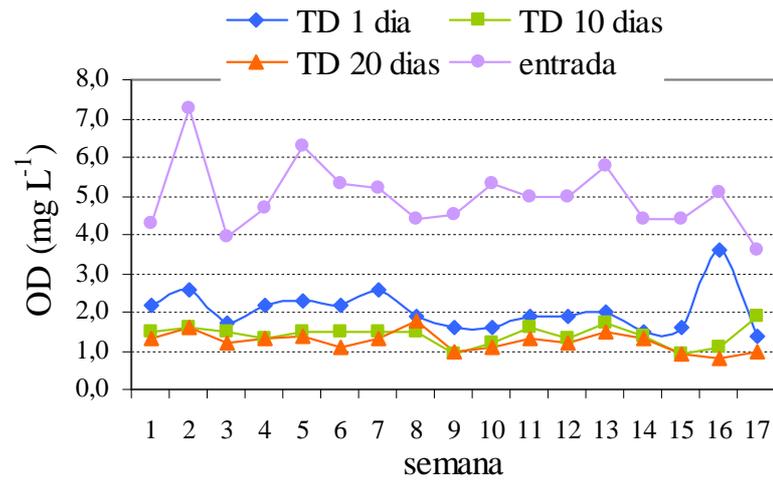


Figura 51. Concentração de oxigênio dissolvido do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas anaeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais.

A passagem do efluente pelas caixas aeróbicas no sistema misto trouxe como consequência o aporte de oxigênio dissolvido às águas pouco oxigenadas vindas das caixas anaeróbicas. No entanto, os ganhos em oxigenação no sistema ajustado em 1 dia de detenção não foram capazes de retornar o efluente à sua condição original, a média apresentada foi de 4,0 mg de O₂ L⁻¹. Os sistemas projetados para 10 e 20 dias de detenção obtiveram resultados médios respectivos de 5,0 e 4,8 mg de O₂ L⁻¹, retornando o efluente à sua condição original. Ressalta-se que os resultados apresentaram grande variabilidade especialmente aos 10 dias de detenção. A Figura 52 mostra os valores de oxigênio dissolvido na saída das caixas aeróbicas do sistema misto.

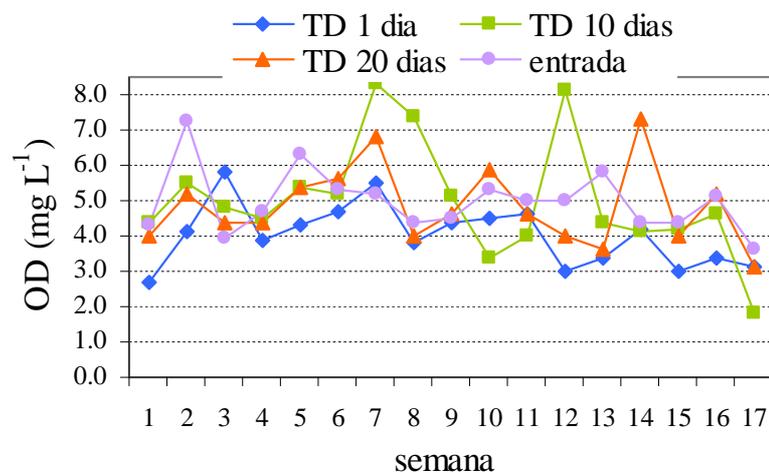


Figura 52. Concentração de oxigênio dissolvido do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais.

A Figura 53 permite visualizar o conjunto dos resultados médios obtidos e o quanto as caixas aeróbicas funcionaram como “aeradores”, devolvendo OD ao efluente. Ainda, é possível perceber que o sistema ajustado para 10 dias de detenção superou ligeiramente o de 20 dias em termos de concentração de OD. Neste ponto cabe citar o crescimento de algas nas caixas aeróbicas do sistema misto, tema este que será detalhado, a seguir, no item 4.4..

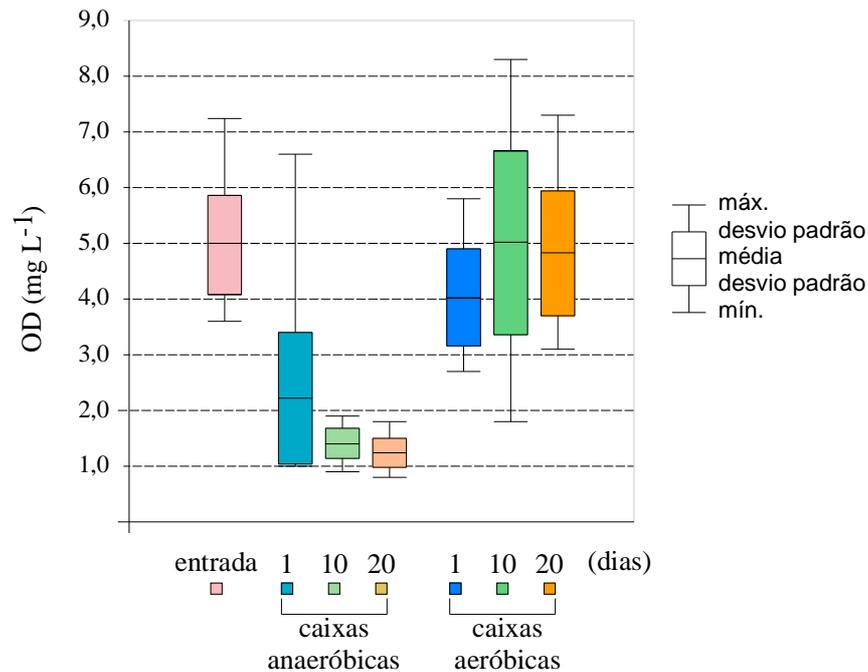


Figura 53. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de oxigênio dissolvido no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

4.3.4 Potencial redox (Eh)

O consumo de prótons e o conseqüente ambiente redutor das caixas anaeróbicas provocou a redução no Eh. O Eh médio do efluente de entrada, que era de 83 mV, reduziu-se para -5, -153 e -154 mV, nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 dias, respectivamente. O tempo de detenção mostrou-se especialmente influente sobre o resultado final dos sistemas ao tratar-se do incremento de 1 para 10 dias de detenção, igualando-se os resultados para 10 e 20 dias. A Figura 54 mostra o comportamento do Eh nos três tempos de detenção das caixas anaeróbicas do sistema misto.

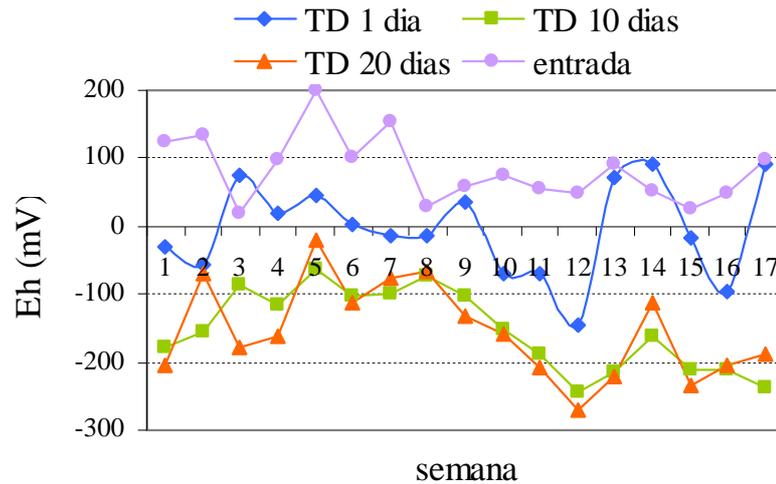


Figura 54. Potencial redox do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas anaeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais.

A passagem do efluente através das caixas aeróbicas do sistema misto redundou no comportamento oposto ao das caixas anaeróbicas: houve aumento de Eh, acompanhando os ganhos em OD do meio. O sistema operando com 1 dia de detenção apresentou Eh médio do efluente de 94 mV; o efluente do sistema com 10 dias, 80 mV e o efluente do sistema com 20 dias, 77 mV. Isto correspondeu ao esperado, já que nelas o oxigênio é disponibilizado para o meio. Nota-se que a lenta passagem do efluente pelas caixas do sistema misto é capaz de reduzir de sobremaneira o Eh e também de retorná-lo à condição inicial. A Figura 55 mostra os valores de Eh na saída das caixas aeróbicas do sistema misto.

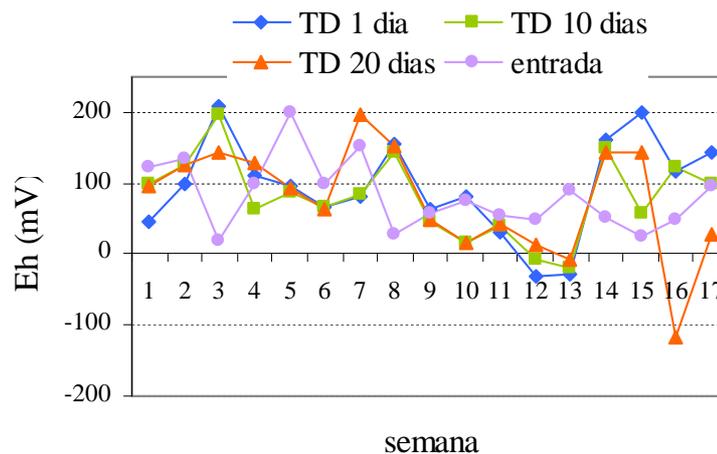


Figura 55. Potencial redox do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais.

A Figura 56 mostra o conjunto de resultados obtidos no sistema misto. Percebe-se a capacidade das três caixas anaeróbicas em reduzir o Eh enquanto as correspondentes caixas aeróbicas o retornam ao valor de entrada da lagoa de polimento. Fica explícito o quanto os sistemas operando com 10 e 20 dias de detenção obtiveram performances mais significativas, além de equivalentes, no que diz respeito ao Eh.

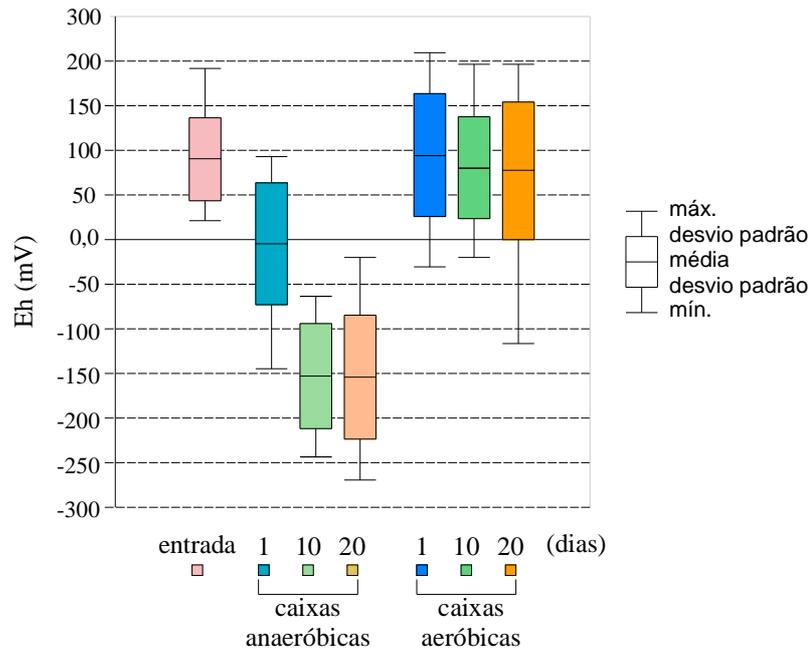


Figura 56. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão do potencial redox no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

4.3.5 Ferro

Esperava-se que o ambiente redutor das caixas anaeróbicas repercutiria na menor concentração de ferro no efluente fruto de sua precipitação. Isto não correspondeu ao observado, tendo havido, inclusive, aumento na concentração desta variável. Passou-se da concentração média de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ do efluente de entrada para 2,3, 1,6 e $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ para os tempos de detenção de 1, 10 e 20 dias, respectivamente. A variabilidade da concentração de saída foi elevada, mas as médias finais equivaleram-se. A Figura 57 mostra as concentrações de ferro total obtidas ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

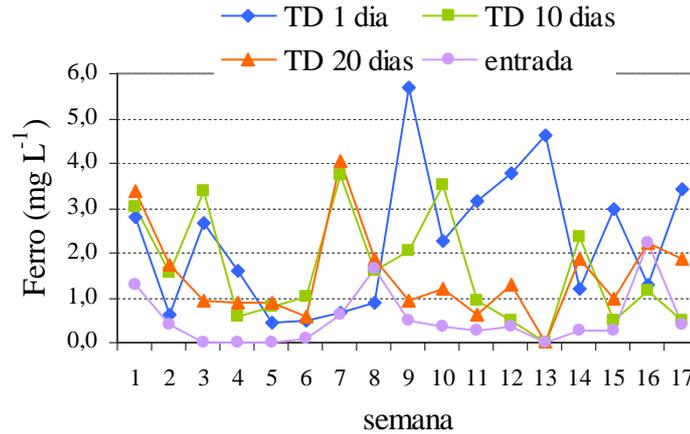


Figura 57. Concentração de ferro do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas anaeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais.

A Figura 58 mostra os resultados da passagem do efluente através das caixas aeróbicas do sistema misto. A passagem do efluente nas caixas aeróbicas repercutiu na diminuição da concentração de ferro nos três pontos observados com respeito às caixas anaeróbicas correspondentes. Obtiveram-se médias finais de 0,4, 0,7 e 0,3 mg L⁻¹ para os tempos de 1, 10 e 20 dias, respectivamente, e a variabilidade dos valores obtidos também diminuiu.

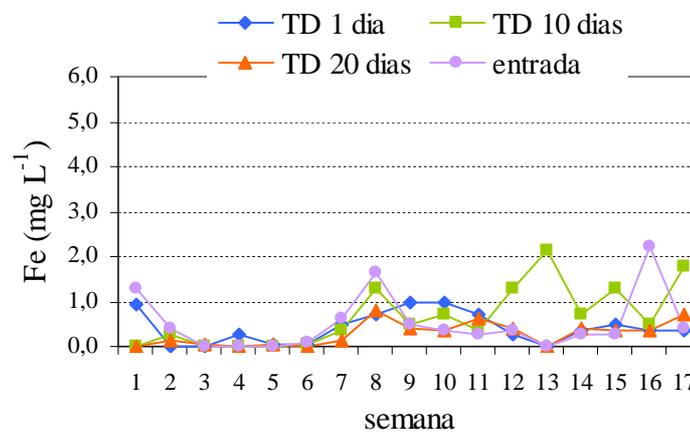


Figura 58. Concentração de ferro do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais.

A redução na concentração de ferro retornou a concentração de ferro aos valores de entrada. Ou seja, muito embora a concentração de ferro tenha aumentado na saída das caixas anaeróbicas, as aeróbicas lograram reduzi-la à concentração original. A Figura 59 mostra os resultados obtidos.

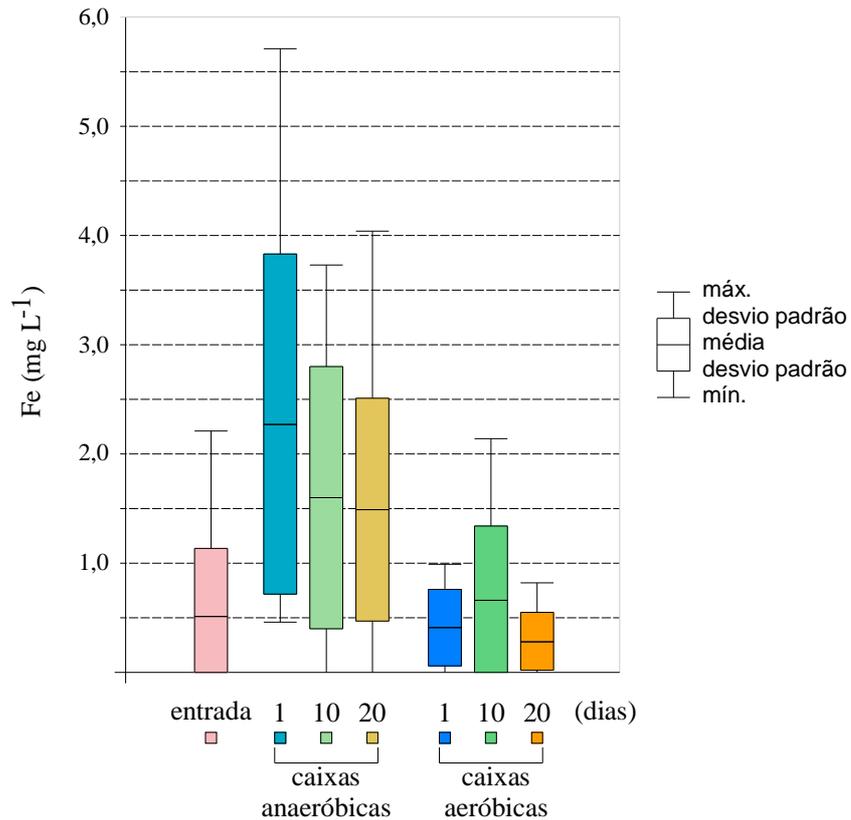


Figura 59. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de ferro total no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

As Figuras 60 e 61 mostram o diagrama pH/Eh do ferro em meio aquoso e a região de equilíbrio termodinâmico esperado nas caixas anaeróbicas e aeróbicas nos três tempos de detenção estudados. Observa-se que nas caixas anaeróbicas o ferro encontrou-se predominantemente na forma Fe^{+2} , ao contrário das aeróbicas onde houve, de maneira geral, equilíbrio entre as formas Fe^{+2} e Fe_2O_3 .

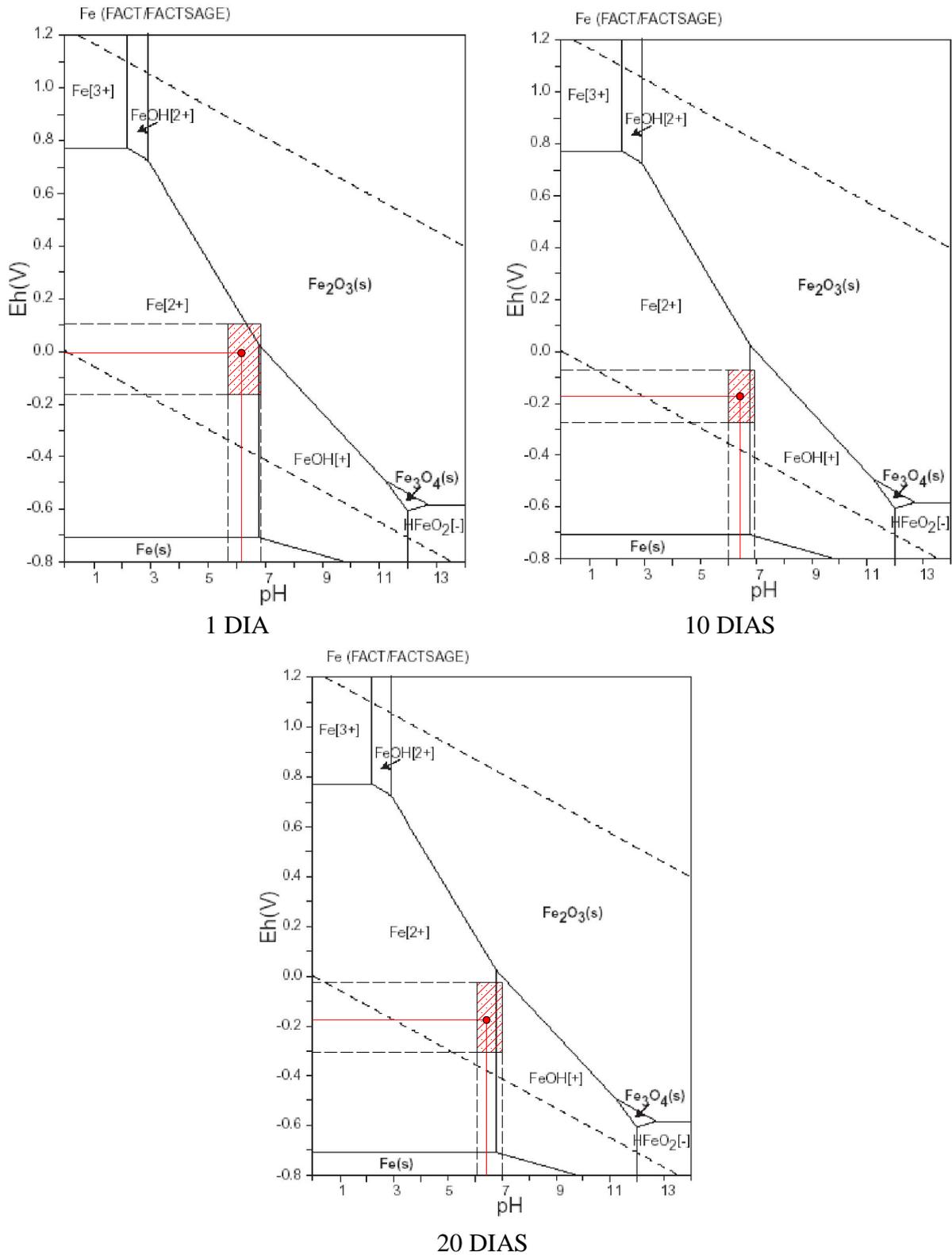


Figura 60. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do ferro nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 nas caixas anaeróbicas do sistema misto. Os valores obtidos estão inseridos na área hachurada com o valor médio indicado na linha vermelha.

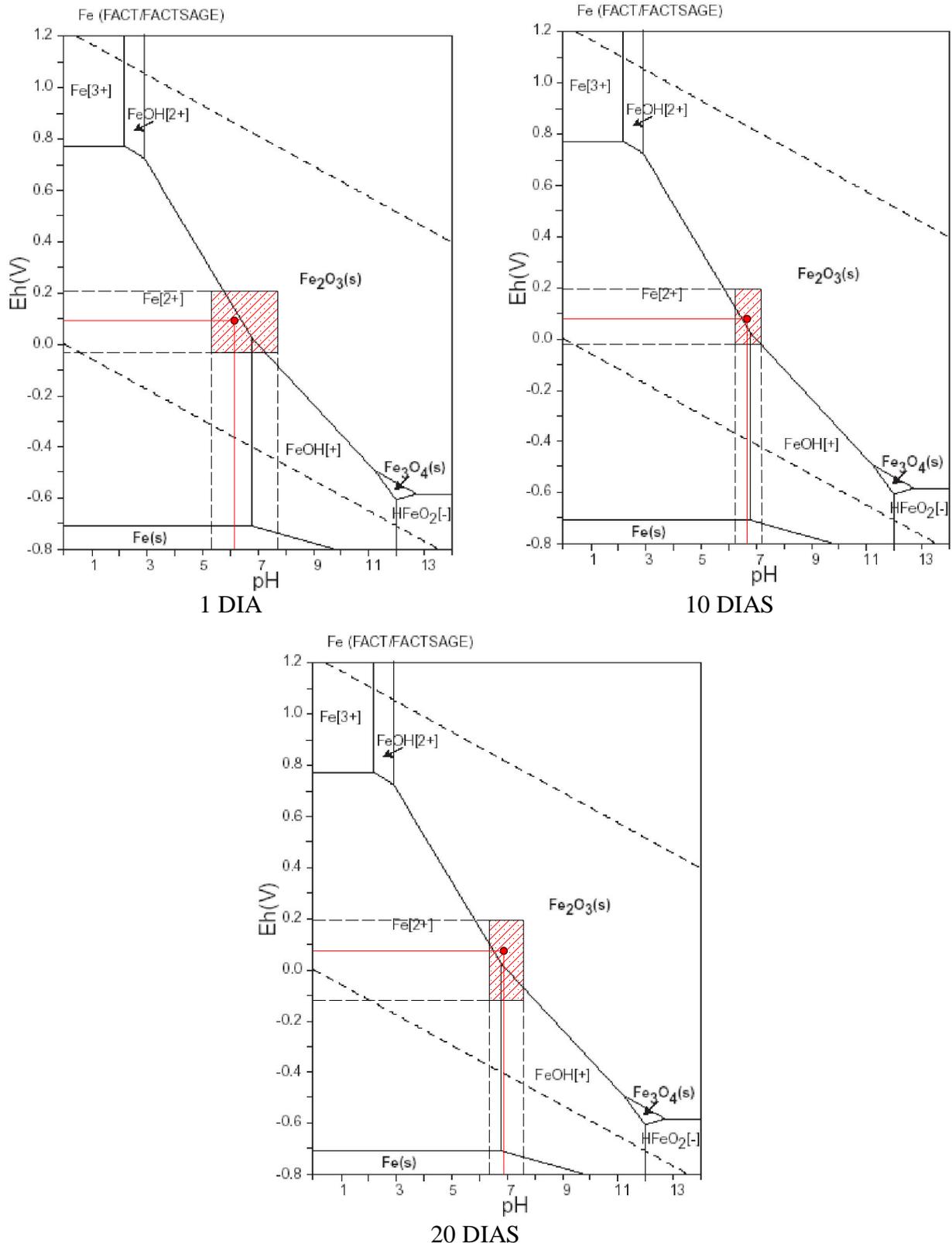


Figura 61. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do ferro nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 nas caixas aeróbicas do sistema misto. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha.

4.3.6 Manganês

A concentração de manganês também aumentou no efluente de saída das caixas anaeróbias. O efluente de entrada apresentou uma concentração média de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Nos fluxos de saída os valores médios foram de $0,7$, $1,4$ e $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ para os tempos de residência de 1, 10 e 20 dias, respectivamente. Percebe-se que o aumento foi mais expressivo para 10 e 20 dias de detenção com uma concentração média de saída equivalente ao triplo da concentração de entrada. A Figura 62 mostra os resultados obtidos ao longo da campanha amostral.

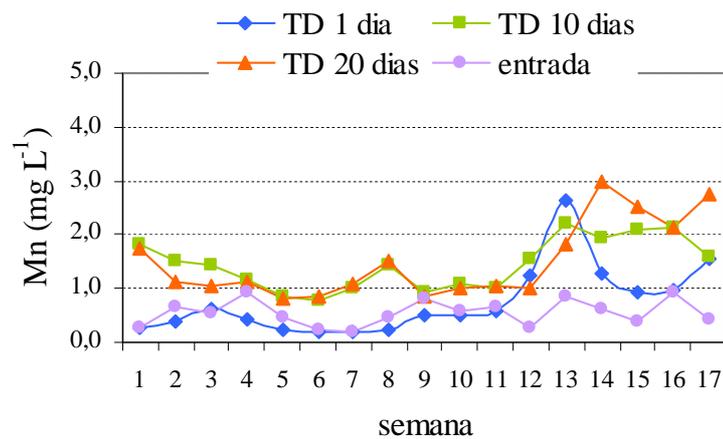


Figura 62. Concentração de manganês do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas anaeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais.

No fluxo de saída das caixas aeróbicas do sistema misto, as concentrações de saída foram de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ para 1 dia, $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ para 10 dias e de $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ para 20 dias de detenção. Esse último sistema permitiu uma maior redução na concentração de manganês influenciado pelo pH mais elevado do efluente final. Os resultados estão apresentados na Figura 63.

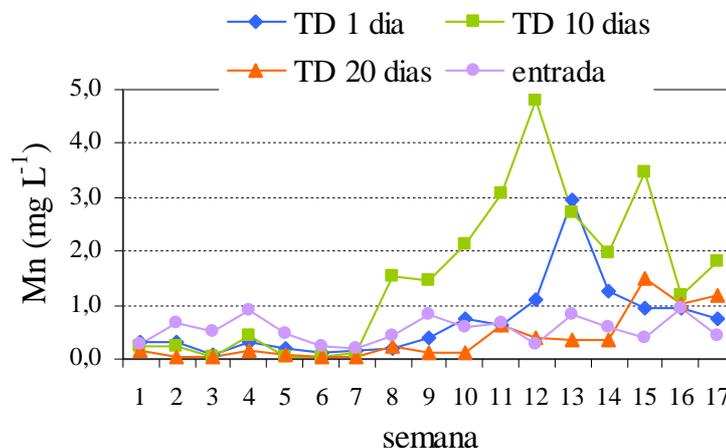


Figura 63. Concentração de manganês do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais.

A Figura 64 mostra a média dos resultados obtidos. Houve aumento da concentração de manganês no sistema anaeróbico seguido de uma redução nas caixas aeróbicas dos sistemas operando com 1 e, especialmente, 20 dias de detenção.

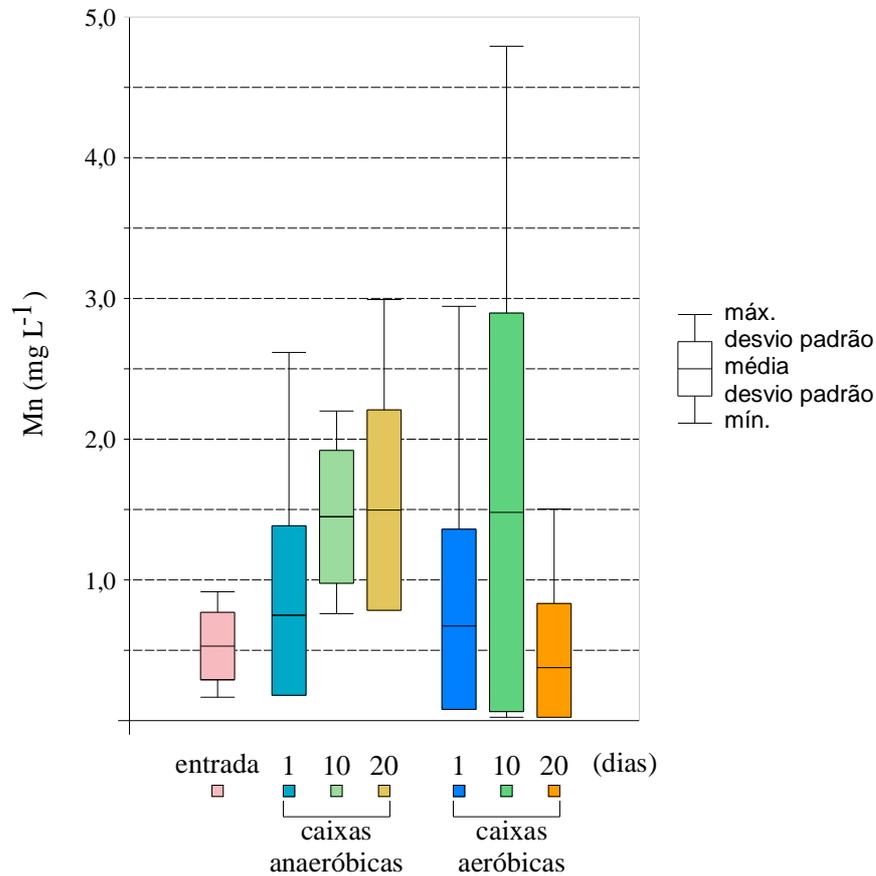


Figura 64. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de manganês total no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

As Figuras 65 e 66 mostram os diagramas pH/Eh e a região de equilíbrio termodinâmico do manganês em meio aquoso nas caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto nos três tempos de detenção estudados. Nota-se nos diagramas que o manganês manteve-se sempre na zona de equilíbrio referente ao Mn²⁺.

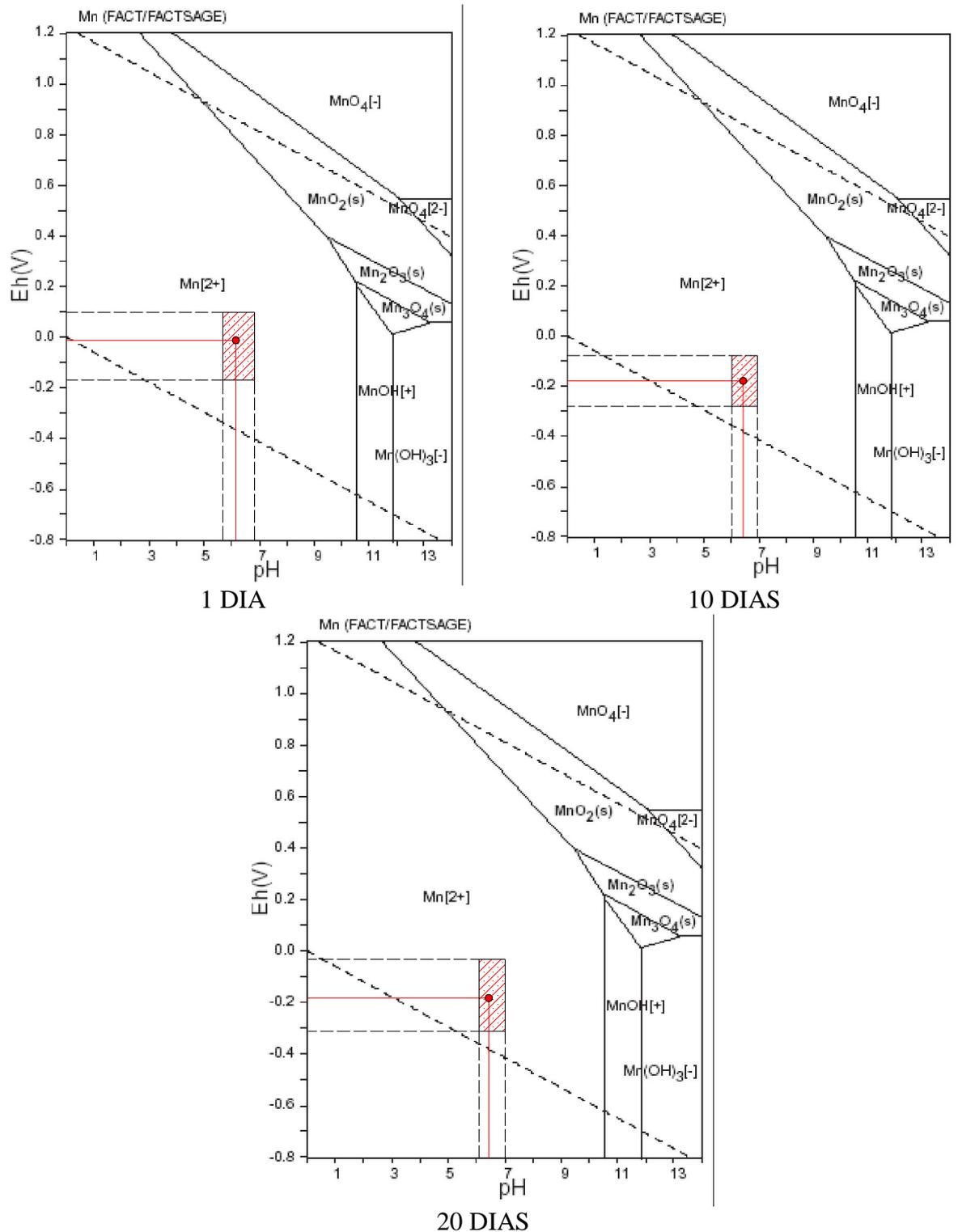


Figura 65. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do manganês nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 nas caixas anaeróbicas do sistema misto. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha.

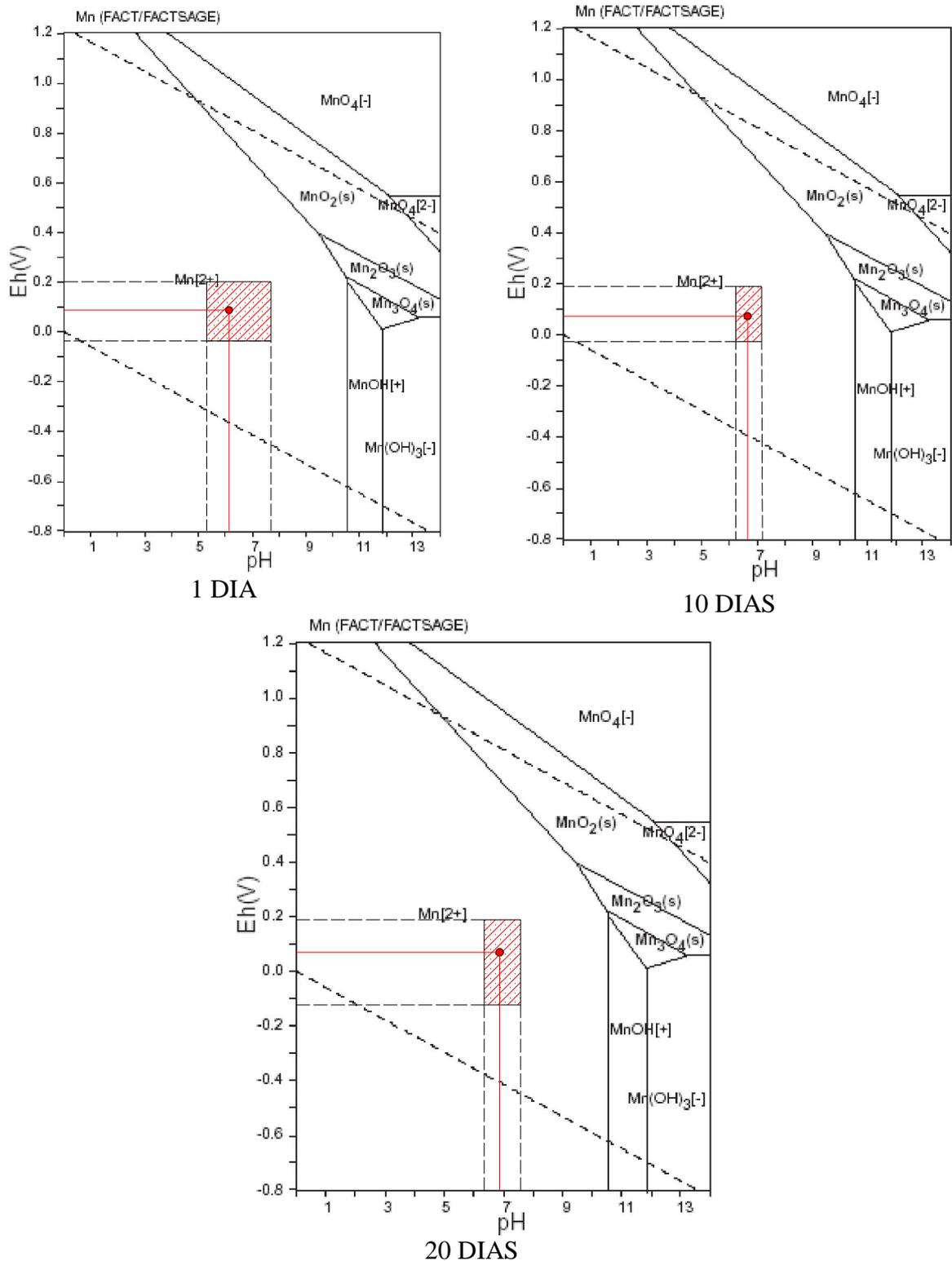


Figura 66. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do manganês nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 nas caixas aeróbicas do sistema misto. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha.

4.3.7 Sulfato

Esperava-se que o ambiente redutor induziria a redução do sulfato a sulfeto seguido de posterior remoção do mesmo ligado a metais ou volatilizado em sua forma gasosa correspondendo, em parte, ao observado. Houve aumento, porém não expressivo, na concentração de sulfato na caixa anaeróbica do sistema dimensionado para 1 dia de detenção quando comparado ao afluente da lagoa de polimento, passando de 1.273 mg L^{-1} para 1.324 mg L^{-1} . Já nas caixas anaeróbicas dos sistemas projetados para 10 e 20 dias houve redução na concentração de sulfato chegando-se a valores médios de 1.146 e 1.150, respectivamente. Assim, o tempo de detenção mostrou-se relevante apenas para 10 e 20 dias de detenção não havendo diferença entre ambos. Através da Figura 67 acompanham-se a oscilação nos valores da concentração de sulfato obtidas ao longo das 17 semanas da campanha amostral. Chama a atenção o quanto as curvas referentes a 10 e 20 dias de detenção estão próximas e mesmo sobrepostas.

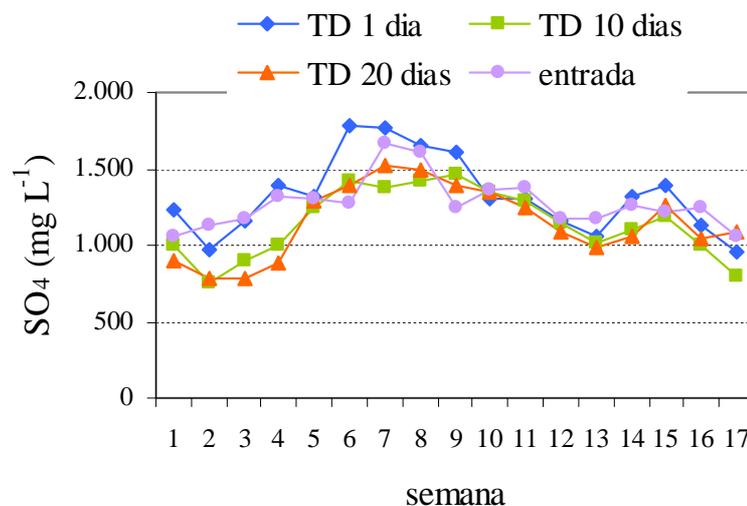


Figura 67. Concentração de sulfato do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas anaeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais.

A Figura 68 ilustra a concentração de sulfato no efluente após sua passagem pelas caixas aeróbicas do sistema misto. Os valores médios de saída obtidos foram de 1.306, 1.011 e 1.138 mg L^{-1} para os tempos de residência de 1, 10 e 20 dias, respectivamente.

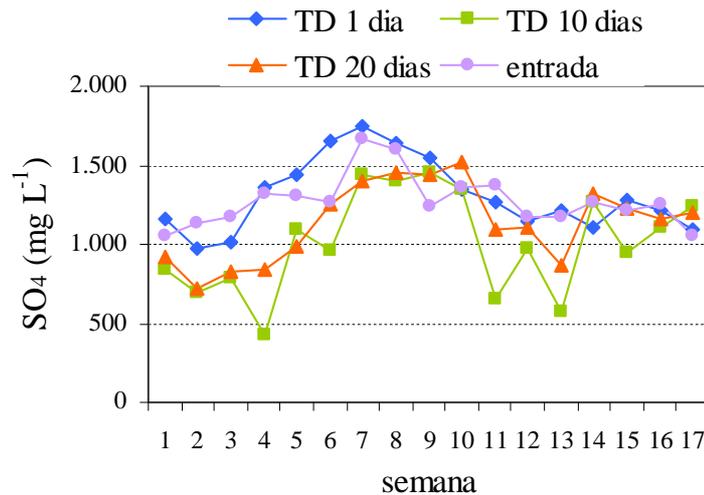


Figura 68. Concentração de sulfato do afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente das caixas aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais.

O comportamento geral da concentração média de sulfato nos sistemas mistos pode ser visualizado na Figura 69. Nota-se que houve redução na concentração de sulfato para 10 e 20 dias de detenção. Vale notar que nestes sistemas a remoção iniciada nas caixas anaeróbicas prosseguiu nas caixas aeróbicas.

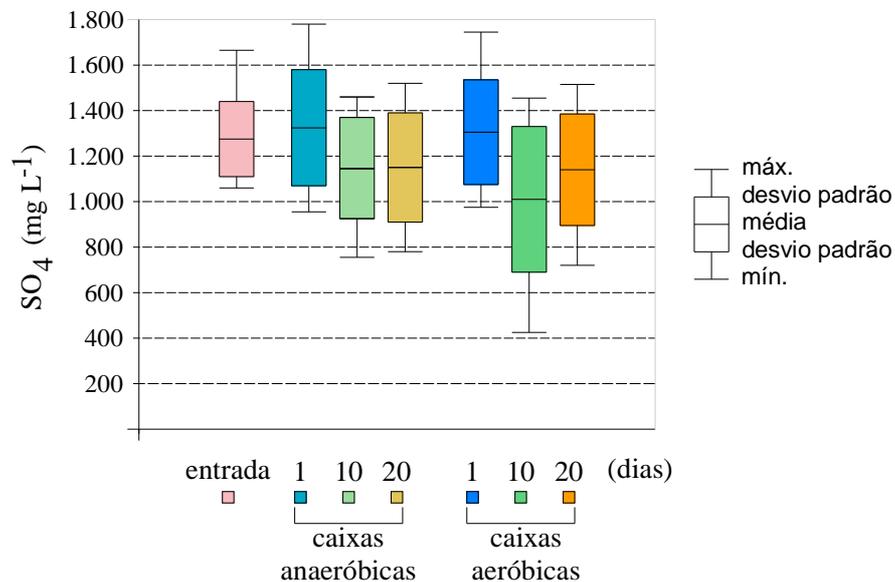


Figura 69. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da concentração de sulfato no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 campanhas amostrais.

Os diagramas Eh-pH do sulfato, Figuras 70 e 71, ajudam a entender as razões para os resultados. As condições termodinâmicas presentes na caixa anaeróbica com 1 dia de detenção não foram capazes de proporcionar redução do sulfato a sulfeto. Porém, nos sistemas projetados para 10 e 20 dias, privilegiou-se a formação ora de H_2S , ora de SO_4^{-2} , redundando

em menor concentração de sulfato no fluxo de saída. Nas caixas aeróbicas, o resultado manteve o padrão comportamental precedente com exceção do tempo de detenção de 10 dias, onde se percebe queda mais acentuada na concentração de sulfato.

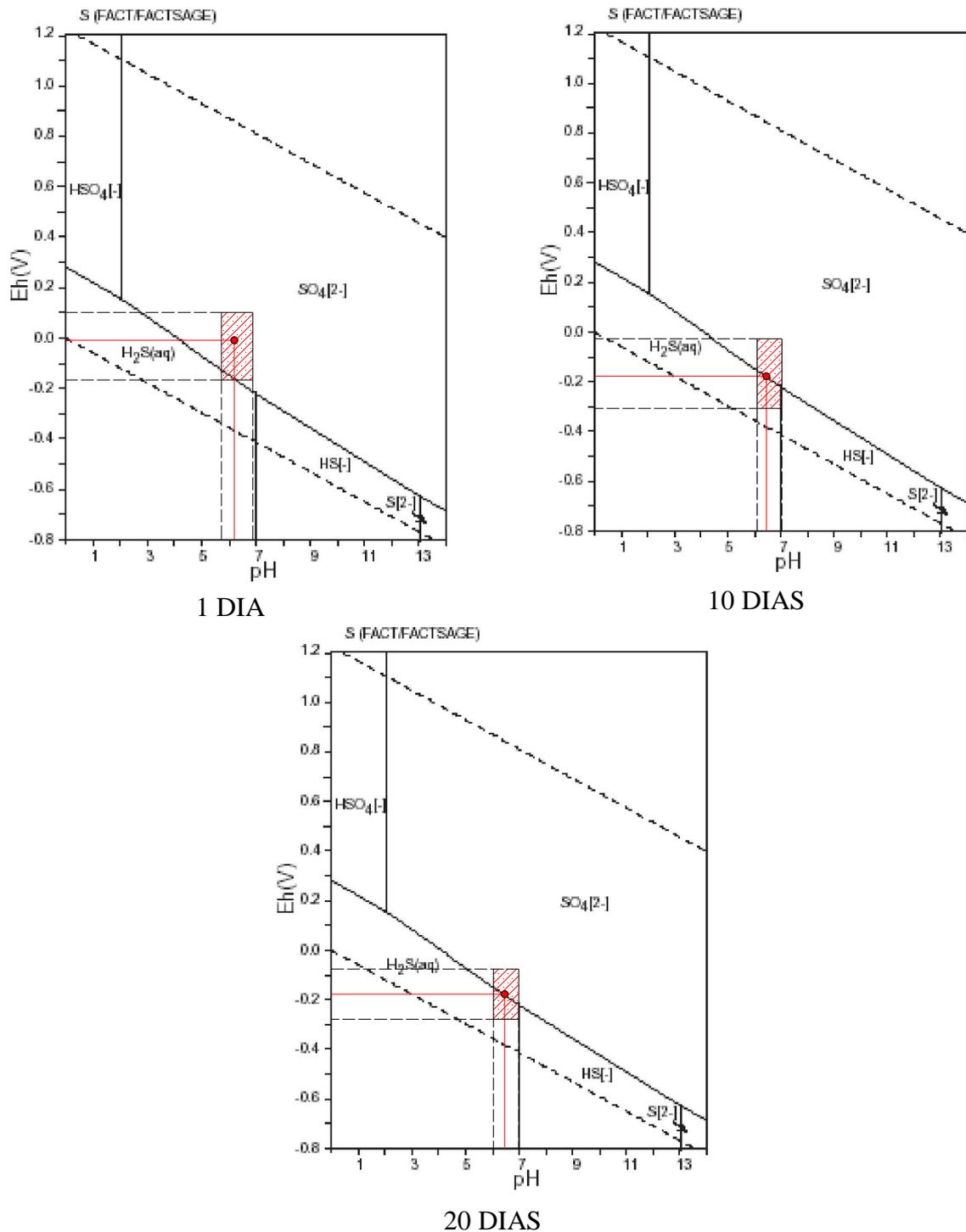


Figura 70. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do enxofre nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 nas caixas anaeróbicas do sistema misto. Os valores obtidos estão inseridos na área hachurada com o valor médio indicado na linha vermelha.

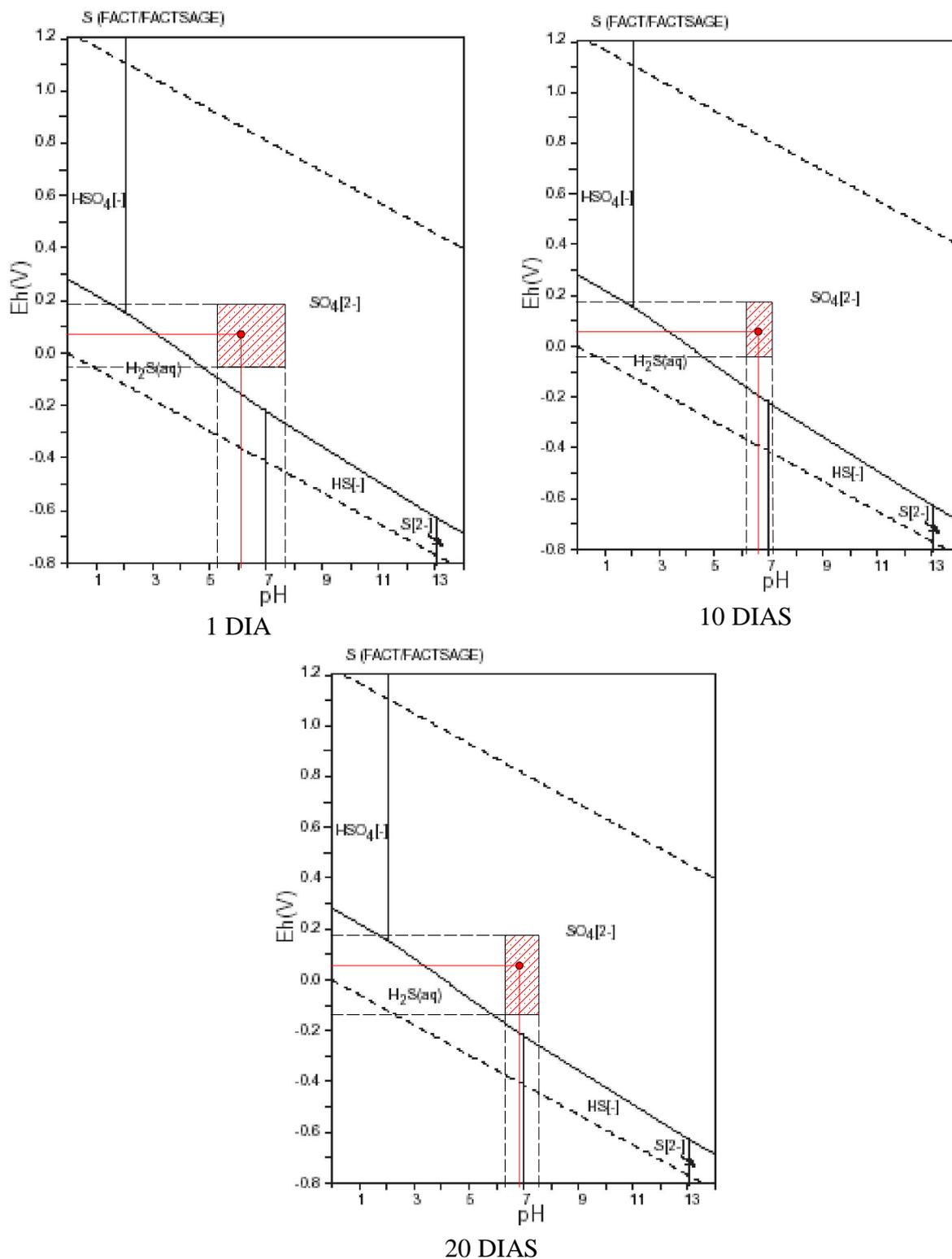


Figura 71. Diagramas pH/Eh ilustrativo da especiação do enxofre nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 nas caixas aeróbicas do sistema misto. Os valores obtidos estão inseridos na área hachureada com o valor médio indicado na linha vermelha.

4.3.8 Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO no efluente de entrada variou respectivamente de 35 mg $\text{O}_2 \text{L}^{-1}$ para 20, 59 e 76 mg $\text{O}_2 \text{L}^{-1}$ na saída das caixas anaeróbicas a 1, 10 e 20 dias de detenção (variação

significativa entre 10 e 20 dias) fruto do ambiente redutor do substrato rico em matéria orgânica - Figura 72. Nas caixas aeróbicas subsequentes os valores médios finais foram de 31, 47 e 40 mg O₂ L⁻¹ a 1, 10 e 20 dias de detenção, respectivamente.

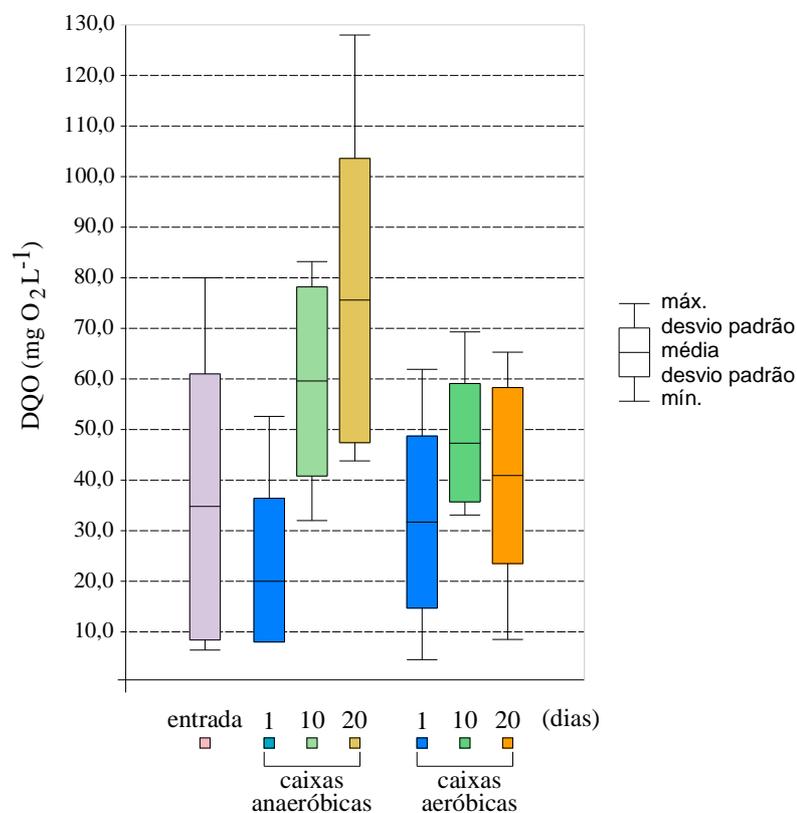


Figura 72. Valor mínimo, médio, máximo e desvio padrão da demanda química de oxigênio no afluente (entrada) da lagoa de polimento e do efluente (saída) das caixas anaeróbicas e aeróbicas do sistema misto ao longo das 17 semanas da campanha amostral.

4.3.9 Resumo estatístico

As Tabelas 14, 15 e 16 mostram dados estatísticos dos resultados obtidos nas caixas do sistema misto para os três tempos de detenção estudados. Já as Tabelas 17, 18 e 19 indicam as diferenças significativas do teste estatístico “t” Student a um nível de significância de 0,05.

O efluente da caixa anaeróbica do sistema misto com 1 dia de detenção apresentou quatro não conformidades em relação ao Mn que se reduziram a três na saída da caixa aeróbica subsequente. Também alterações significativas observaram-se no pH e OD com menores valores após o tratamento. O efluente do sistema misto com 10 dias de detenção apresentou dez não conformidades em relação ao Mn na saída das caixas anaeróbica e aeróbica (aumento significativo) e redução significativa para o sulfato. Já o sistema misto com 20 dias de detenção também apresentou não conformidades em relação ao Mn, nove, as quais

se reduziram a duas na saída da caixa aeróbica. No entanto, houve alterações significativas no pH (aumento significativo) e sulfato (redução) após o tratamento.

Tabela 14 - Dados estatísticos compilados do efluente na entrada da lagoa de polimento e do efluente na saída das caixas anaeróbicas e aeróbicas dos banhados do sistema misto para 1 dia de detenção

1 DIA	Amplitude		Média	Desvio Padrão	Padrão Emissão	Nº de não conformidades
	Mínimo	Máximo				
ENTRADA						
pH	4,9	7,8	6,6	0,6	5-9	1
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	3,8	7,2	5,0	0,9	ND	-
Eh (mV)	20	200	83	54	ND	-
Fe(mg L ⁻¹)	0,0	2,2	0,5	0,6	15,0	0
Mn(mg L ⁻¹)	0,2	0,9	0,5	0,3	1,0	0
SO ₄ (mg L ⁻¹)	1053	1665	1273	165	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	6	80	35	26	150	0
SAÍDA CAIXA ANAERÓBICA 1 DIA						
pH	5,8	6,9	6,2	0,3	5-9	0
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	1,4	6,6	2,2	1,2	ND	-
Eh (mV)	-145	93	-5	69	ND	-
Fe(mg L ⁻¹)	0,5	5,7	2,3	1,6	15,0	0
Mn(mg L ⁻¹)	0,2	2,6	0,7	0,6	1,0	4
SO ₄ (mg L ⁻¹)	952	1778	1324	254	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	8	53	20	16	150	0
SAÍDA CAIXA AERÓBICA 1 DIA						
pH	5,3	7,7	6,1	0,5	5-9	0
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	2,7	5,8	4,0	0,9	ND	-
Eh (mV)	-31	209	94	69	ND	-
Fe(mg L ⁻¹)	0,0	1,0	0,4	0,3	15,0	0
Mn(mg L ⁻¹)	0,1	2,9	0,7	0,7	1,0	3
SO ₄ (mg L ⁻¹)	977	1745	1306	230	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	4	62	31	17	150	0

ND – Não definido

Tabela 15 - Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada das caixas anaeróbicas e na saída das caixas aeróbicas do sistema misto 1 dia

Parâmetro	Média do Efluente		Resultado do teste “t”		
	Entrada	Saída	t* calculado	t crítico	alteração
pH	6,6	6,1	2,948	±2,12	Redução significativa
OD	5,0	4,0	3,357	±2,12	Redução significativa
Eh	83	94	-0,487	±2,12	Não significativo
Ferro	0,5	0,4	-0,718	±2,12	Não significativo
Manganês	0,5	0,7	-0,803	±2,12	Não significativo
Sulfato	1273	1306	-0,914	±2,12	Não significativo

Tabela 16 - Dados estatísticos compilados do efluente na entrada da lagoa de polimento e do efluente na saída das caixas anaeróbicas e aeróbicas dos banhados do sistema misto para 10 dias de detenção

10 DIAS	Amplitude		Média	Desvio Padrão	Padrão Emissão	Nº de não conformidades
	Mínimo	Máximo				
ENTRADA LAGOA DE POLIMENTO						
pH	4,9	7,8	6,6	0,6	5-9	1
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	3,8	7,2	5,0	0,9	ND	-
Eh (mV)	20	200	83	54	ND	-
Fe(mg L ⁻¹)	0,0	2,2	0,5	0,6	15,0	0
Mn(mg L ⁻¹)	0,2	0,9	0,5	0,3	1,0	0
SO ₄ (mg L ⁻¹)	1053	1665	1273	165	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	6	80	35	26	150	0
SAÍDA CAIXA ANAERÓBICA 10 DIAS						
pH	6,1	7,1	6,5	0,2	5-9	0
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	0,9	1,9	1,4	0,3	ND	-
Eh (mV)	-243	-63	-153	59	ND	-
Fe(mg L ⁻¹)	0,0	3,7	1,6	1,2	15,0	0
Mn(mg L ⁻¹)	0,8	2,2	1,4	0,5	1,0	10
SO ₄ (mg L ⁻¹)	754	1459	1146	223	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	32	83	59	19	150	0
SAÍDA CAIXA AERÓBICA 10 DIAS						
pH	6,2	7,2	6,6	0,3	5-9	0
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	1,8	8,3	5,0	1,6	ND	-
Eh (mV)	-20	197	80	57	ND	-
Fe(mg L ⁻¹)	0,0	2,1	0,7	0,7	15,0	0
Mn(mg L ⁻¹)	0,0	4,8	1,5	1,4	1,0	10
SO ₄ (mg L ⁻¹)	423	1455	1011	319	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	33	69	47	12	150	0

ND – Não definido

Tabela 17 - Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada das caixas anaeróbicas e na saída das caixas aeróbicas do sistema misto 10 dias

Parâmetro	Média do Efluente		Resultado do teste “t”		
	Entrada	Saída	t* calculado	t crítico	alteração
pH	6,6	6,6	-0,187	±2,12	Não significativo
OD	5,0	5,0	-0,104	±2,12	Não significativo
Eh	83	80	-0,209	±2,12	Não significativo
Ferro	0,5	0,7	-0,687	±2,12	Não significativo
Manganês	0,5	1,5	-2,696	±2,12	Aumento significativo
Sulfato	1273	1011	3,706	±2,12	Redução significativa

Tabela 18 - Dados estatísticos compilados do efluente na entrada da lagoa de polimento e do efluente e na saída das caixas anaeróbicas e aeróbicas dos banhados do sistema misto para 20 dias de detenção

20 DIAS	Amplitude		Média	Desvio Padrão	Padrão Emissão	Nº de não conformidades
	Mínimo	Máximo				
ENTRADA						
pH	4,9	7,8	6,6	0,61	5-9	1
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	3,8	7,2	5,0	0,9	ND	-
Eh (mV)	20,0	200	83	54	ND	-
Fe(mg L ⁻¹)	0,0	2,2	0,5	0,6	15,0	0
Mn(mg L ⁻¹)	0,2	0,9	0,5	0,3	1,0	0
SO ₄ (mg L ⁻¹)	1053	1665	1273	165	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	6	80	35	26	150	0
SAÍDA CAIXA ANAERÓBICA 20 DIAS						
pH	6,2	7,1	6,5	0,2	5-9	0
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	0,8	1,8	1,2	0,3	ND	-
Eh (mV)	-269	-20	-154	69	ND	-
Fe(mg L ⁻¹)	0,0	4,0	1,5	1,0	15,0	0
Mn(mg L ⁻¹)	0,8	3,0	1,5	0,7	1,0	9
SO ₄ (mg L ⁻¹)	781	1518	1150	238	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	44	128	76	28	150	0
SAÍDA CAIXA AERÓBICA 20 DIAS						
pH	6,3	7,6	6,9	0,3	5-9	0
OD (mg O ₂ L ⁻¹)	3,1	7,3	4,8	1,1	ND	-
Eh (mV)	-117	197	77	77	ND	-
Fe(mg L ⁻¹)	0,0	0,8	0,3	0,3	15,0	0
Mn(mg L ⁻¹)	0,0	1,5	0,4	0,4	1,0	2
SO ₄ (mg L ⁻¹)	718	1515	1138	245	ND	-
DQO(mgO ₂ L ⁻¹)	8	65	40	17	150	0

ND – Não definido

Tabela 19 - Aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05 na avaliação das diferenças obtidas entre a qualidade do efluente na entrada das caixas anaeróbicas e na saída das caixas aeróbicas do sistema misto 20 dias

Parâmetro	Média do Efluente		Resultado do teste “t”		
	Entrada	Saída	t* calculado	t crítico	alteração
pH	6,6	6,9	-3,433	±2,12	Aumento significativo
OD	5,0	4,8	0,485	±2,12	Não significativo
Eh	83	77	0,015	±2,12	Não significativo
Ferro	0,5	0,3	1,602	±2,12	Não significativo
Manganês	0,5	0,4	1,367	±2,12	Não significativo
Sulfato	1273	1138	2,673	±2,12	Redução significativa

4.4 Detalhes operacionais

Observaram-se dois aspectos importantes em relação às questões operacionais. O primeiro foi o crescimento de algas na lâmina de água livre das caixas anaeróbicas (Figura 73a) do sistema misto a partir de junho, culminando com o recobrimento total das mesmas nos períodos mais quentes entre outubro e novembro. Este crescimento mostrou-se mais expressivo nos sistemas operando com 10 e 20 dias de detenção e foi fruto da pequena espessura da lâmina de água sobre o substrato aliada à disponibilidade de nutrientes do substrato rico em matéria orgânica. A abundante e constante presença das algas nas caixas anaeróbicas provocou a migração das mesmas redundando no seu aparecimento também nas caixas aeróbicas subsequentes (Figura 73b).

O crescimento de algas nas caixas do sistema aeróbico também ocorreu, no entanto, foi inferior e mais tardio quando comparado ao crescimento de algas observado no sistema misto.

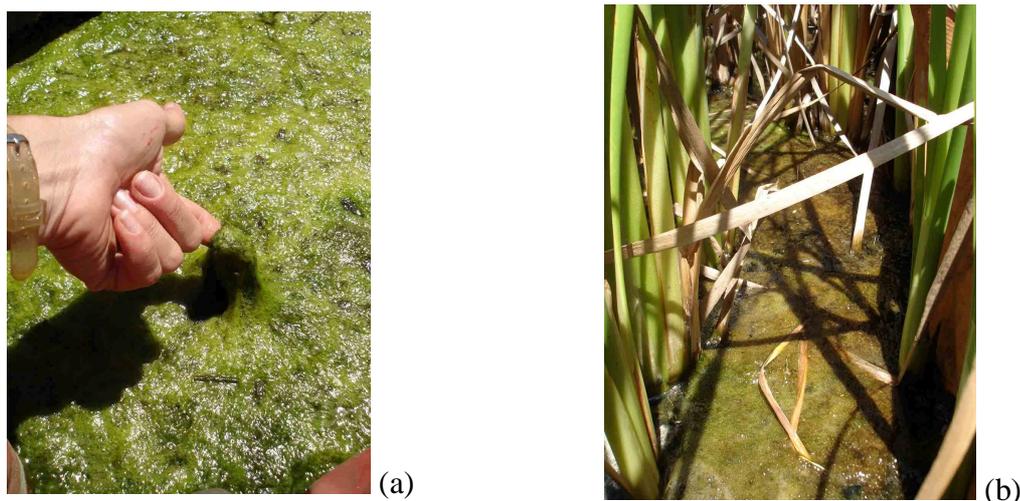


Figura 73. Presença de algas na caixa anaeróbica nº 3 (a) e na caixa aeróbica nº 5 (b).

O segundo aspecto diz respeito ao acúmulo de precipitados de carbonato em todas as torneiras reguladoras de vazão, o qual provocou constantes entupimentos nas mesmas, forçando a redução no intervalo entre as visitas para ajustes de vazão. A presença de carbonato no efluente é resultado do sistema de tratamento ativo de neutralização/precipitação. Também a porção anterior das caixas aeróbicas do sistema misto (Figura 74) acumulou precipitados negros, fato este que perdurou ao longo de todo o experimento e será discutido no capítulo 5.



Figura 74. Precipitado de carbonato na entrada das caixas aeróbicas.

5 DISCUSSÃO

A Tabela 20 resume, de forma esquemática, os resultados obtidos no presente trabalho apresentando as alterações significativas entre as médias de entrada e saída (aumento ou redução) mediante a aplicação do teste “t” de Student para um nível de significância 0,05.

Tabela 20 - Tabela comparativa indicando a significância das alterações nos parâmetros de entrada e saída da qualidade do efluente nas condições do experimento

	pH	OD	Eh	Fe	Mn	SO ₄	DQO
Lagoa	=	↑	=	=	=	=	↓
1 dia	pH	OD	Eh	Fe	Mn	SO ₄	DQO
Aeróbico	↓	↑	=	=	=	=	↓
Misto	↓	↓	=	=	=	=	=
10 dias	pH	OD	Eh	Fe	Mn	SO ₄	DQO
Aeróbico	↓	↑	↑	=	=	=	=
Misto	=	=	=	=	↑	↓	↑
20 dias	pH	OD	Eh	Fe	Mn	SO ₄	DQO
Aeróbico	↓	↑	↑	=	↑	↓	↑
Misto	↑	=	=	=	=	↓	↑

(↑ aumento significativo; = ausência de alteração; ↓ redução significativa)

O sistema de tratamento ativo em operação na empresa é capaz de gerar um efluente adequado aos padrões de lançamento estabelecidos, não sendo a lagoa de polimento, portanto, necessária para fins de cumprimento à legislação. No entanto, picos e anomalias ocorrem de forma que a lagoa de polimento cumpre função estratégica como agente equalizador do efluente para que inconformidades, como a chegada de efluente com pH inferior a 5, sejam regularizadas na mesma. Além disto, a lagoa de polimento aumentou a concentração de oxigênio dissolvido (OD) e reduziu da demanda química de oxigênio (DQO) do efluente.

A concentração de oxigênio dissolvido, que é naturalmente baixa por conta do próprio processo de geração da DAM, passou da faixa de 5,0 mg L⁻¹ para 6,7 mg L⁻¹, decorrente do movimento turbilhonar ao qual o efluente é submetido na entrada da lagoa (Figura 75a) e pela presença de vegetação - macrófitas (Figura 75b) e algas as quais, através

da fotossíntese, agregam OD ao meio aquoso e consomem CO_2 . Deve-se enfatizar que, de acordo com Mota (2006), a concentração máxima de oxigênio dissolvido ao nível do mar e temperatura ambiente é da ordem de $9,2 \text{ mg L}^{-1}$ e que os peixes mais exigentes morrem em concentrações de OD entre 4 e 5 mg L^{-1} , enquanto todos os peixes estão mortos quando a concentração de OD é inferior a 2 mg L^{-1} .

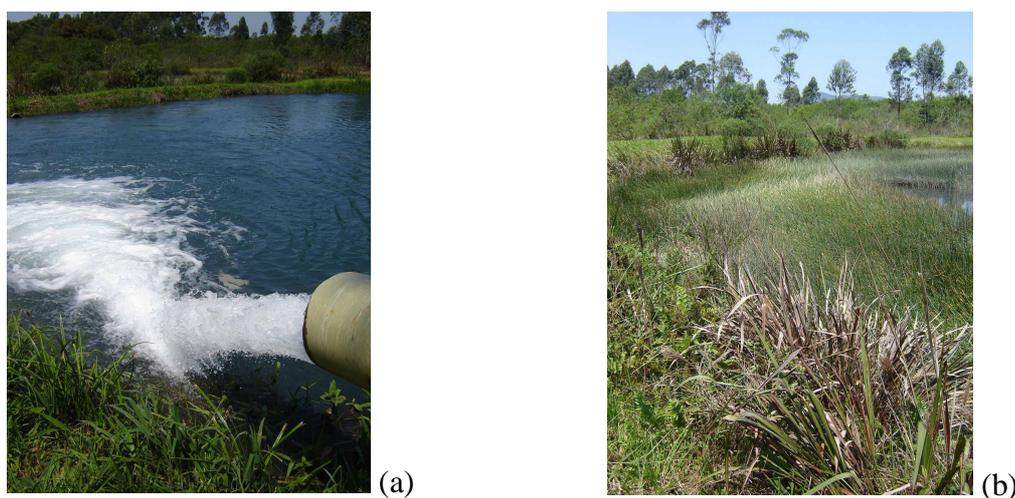


Figura 75. Entrada do efluente na porção anterior (a) e vegetação da porção posterior (b) da lagoa de polimento.

Quanto à DQO, entende-se que o ambiente da lagoa de polimento permite a sedimentação do material orgânico residual em suspensão advindo das lagoas de sedimentação subseqüentes à unidade de beneficiamento do carvão, o que repercute na redução da mesma. A sedimentação é decorrente da redução na velocidade de escoamento do efluente e da ação da vegetação como filtro. Sheoran e Sheoran (2006) e Johnson e Hallberg (2004) apontam a sedimentação e filtragem como importantes mecanismos agindo na descontaminação em banhados vegetados. Isto posto, a lagoa de polimento é importante para que as condições bióticas do meio aquático sejam mantidas, principalmente na situação da Mina do Verdinho que lança altas vazões de seu efluente em um córrego de pequeno porte.

Buscou-se no presente trabalho agregar vantagens ao sistema de tratamento de efluentes já implantado na empresa. Foram construídos banhados mistos e aeróbicos nos tempos de detenção de 1, 10 e 20 dias os quais mostraram-se influentes sobre os parâmetros condicionantes de qualidade da água: pH, OD e Eh.

No sistema aeróbico, o pH mostrou-se tanto menor quanto maior o tempo de detenção. Houve não só diferença significativa entre o fluxo de entrada e fluxo de saída como, também, entre as mesmas, demonstrando a sensibilidade do sistema ao tempo de detenção. Aos 20 dias

de detenção, a redução do pH foi a mais significativa, tendo o efluente ficado por três ocasiões abaixo do limite inferior do padrão para descarte. Por outro lado, foram obtidos ganhos significativos na concentração de oxigênio dissolvido (OD). No entanto, mesmo nos maiores tempos de detenção (10 e 20 dias), o acréscimo foi inferior ao registrado pela lagoa de polimento. O potencial redox (Eh) mostrou-se sensível à condição de oxigenação do meio e ao tempo de detenção. Não houve ganho no Eh para 1 dia de detenção como tampouco na lagoa de polimento, a qual apresenta tempo de detenção semelhante, porém, houve diferença significativa entre os tratamentos e mesmo ganhos significativos aos 10 e 20 dias de detenção nos banhados aeróbicos.

Quanto aos sistemas construtivos e o tempo de detenção sobre as concentrações de ferro e manganês, observou-se que ambos os metais apresentaram comportamento estável no sistema aeróbico. O ferro, em especial, não apresentou alterações significativas correlacionáveis aos tipos de tratamento e aos tempos de detenção aplicados obtendo-se concentrações finais semelhantes àsquelas iniciais muito embora tenha havido tendência à elevação em sua concentração aos maiores tempos de detenção. A redução do pH deslocou o equilíbrio termodinâmico em direção ao aumento da concentração de Fe^{2+} em detrimento da concentração de Fe^{3+} .

No sistema misto, há de se separar o comportamento das caixas anaeróbicas àsquelas das aeróbicas haja vista que os mecanismos envolvidos diferem entre si: as caixas anaeróbicas foram projetadas para submeter o efluente à condição redutora (baixos OD e Eh) enquanto as caixas aeróbicas, para retorná-lo à condição oxidante (altos OD e Eh). Assim, no que diz respeito ao pH, a passagem do efluente através do substrato da caixa anaeróbica com 1 dia de detenção reduziu-se, porém não significativamente, indicando que as reações de redução em seu interior não ocorreram satisfatoriamente uma vez que estas liberariam alcalinidade (HCO_3^-) ao meio (RIEFLER *et al.*, 2008; KALIN *et al.*, 2006; ZAGURY *et al.*, 2006). Tal condição é ratificada pela queda significativa, porém incipiente para a redução do sulfato, da concentração de OD e Eh. Comportamento diferente foi registrado nas caixas anaeróbicas dos sistemas projetados para 10 e 20 dias de detenção. Nelas o pH do efluente manteve-se inalterado para 10 dias e com leve aumento, porém não significativo, para 20 dias de detenção. O valor do OD reduziu-se a valores médios entre 1,4 e 1,2 e o Eh atingiu valores médios entre -153 e -154 respectivamente não havendo, nas condições do experimento, diferença significativa entre ambos os tempos de detenção. Nas caixas aeróbicas subseqüentes o pH manteve a tendência apresentada nas caixas precedentes, a saber: o tempo de detenção de 1 dia manteve a tendência de queda, o tempo de 10 dias manteve o pH inalterado enquanto

o tempo de 20 dias apresentou aumento significativo do pH. Ainda com relação ao pH, mesmo com variações nos três tempos de detenção analisados, este se manteve sempre dentro dos limites de lançamento. Nas caixas anaeróbicas a redução da concentração de OD (e respectivos valores negativos de Eh), ficou aquém daquela necessária à efetiva redução de sulfatos esperada em -200 mV. Nos experimentos, raramente esse valor foi alcançado, oscilando geralmente na faixa de -50 a -200 mV. Nas caixas aeróbicas subsequentes os níveis de oxigênio dissolvido foram restabelecidos e o Eh voltou a valores positivos corroborando dados obtidos por Whitehead *et al.* (2005). Um agente importante a operar na re-oxigenação do efluente nas caixas aeróbicas foi o desenvolvimento de algas oriundas das caixas anaeróbicas conforme citado. Tal situação implicou na significativa oxigenação do meio (fruto de fotossíntese) com o retorno do OD e do Eh às condições originais na entrada da lagoa de polimento final.

No sistema misto houve aumento bastante significativo da concentração de ferro nas caixas anaeróbicas seguido de diminuição nas aeróbicas subsequentes sem que houvesse, ao final do tratamento, alterações significativas em sua concentração com respeito àquela no início do mesmo. Este comportamento, nas caixas anaeróbicas, se deve pela instabilização do substrato e não por uma suposta solubilização do ferro do efluente, uma vez que as análises sempre se referiram às concentrações totais. O ferro mostrou-se insensível ao tempo de detenção nas caixas anaeróbicas tendo, os três gráficos pH/Eh, indicado o predomínio da condição reduzida (Fe^{+2}). Este comportamento opõe-se ao esperado, qual seja a precipitação do ferro existente (ainda que em pequena concentração) enquanto sulfeto ferroso nas caixas anaeróbicas. Nas caixas aeróbicas do sistema misto houve retorno parcial do ferro à condição oxidada (Fe_2O_3) conforme indicam os gráficos pH/Eh. No entanto o sistema misto/10 dias não foi capaz de remover o ferro previamente solubilizado enquanto os sistemas com 1 e 20 dias sim. Dados de Johnson e Hallberg (2004) indicam que para um pH superior a 4 a taxa de oxidação do ferro é independente do próprio pH, sendo que a oxidação do ferro ferroso ocorrerá rapidamente nestas ocasiões, ou seja, em princípio o tempo de detenção não deveria ser influente, como de fato, não foi.

Quanto ao manganês, deve-se considerar a influência do Fe^{2+} sobre sua dinâmica: a presença de Fe^{2+} em concentrações superiores a 1 mg L^{-1} impede a oxidação biológica do manganês impossibilitando sua (HALLBERG; JOHNSON, 2005; SHEORAN; SHEORAN, 2006). Desta forma, considerando-se que a concentração de Fe^{2+} em solução foi superior nos maiores tempos de detenção (Figura 37), a influência do Fe^{2+} sobre a dinâmica do manganês e ainda a solubilização do manganês em baixos valores de pH (fato ocorrido aos maiores

tempos de detenção), entende-se a ausência de remoção e mesmo o aumento de sua concentração aos 20 dias de detenção no sistema aeróbico. Hallberg e Johnson (2006) também obtiveram aumento da concentração média de manganês em efluentes quando da redução de seu pH com resultados de grande amplitude entre valores máximos e mínimos para todas as situações, o que dificultou a comparação entre resultados. Vale lembrar que o manganês pode co-precipitar com óxidos de ferro, porém este processo de remoção não é importante a longo prazo já que óxidos são Eh dependentes e alterações no meio re-solubilizam-no (Sheoran e Sheoran, 2006).

No sistema misto houve aumento na concentração do manganês nas caixas anaeróbicas e diminuição parcial nas aeróbicas. Tal comportamento é reflexo da influência da presença de Fe^{+2} em solução conforme dito anteriormente. No sistema misto projetado para 20 dias de detenção, mesmo após o aumento na concentração do manganês na caixa anaeróbica, observou-se redução da ordem de 30%. Cabe ressaltar que as concentrações tanto do ferro quanto do manganês são bastante baixas o que colabora para as pequenas taxas de remoção. Os sistemas operando com 1 e 10 dias de detenção apresentaram aumento na concentração do manganês em seus efluentes com picos de concentração acima do limite máximo legal de lançamento. Ainda assim, os índices de remoção de ferro e manganês aos 20 dias de detenção no sistema misto são coerentes a demais resultados levantados. Woulds e Ngwenya (2004) obtiveram remoção da ordem de 25 a 30% para o ferro e de 18 a 19% para o manganês em banhado aeróbico construído com substrato orgânico na Escócia, CL:AIRE (2002) obteve eficiências de remoção maiores: 90,65 % para o ferro e 41,8% para o manganês 41,8%. Mueller e Goswami (2003) removeram de 80 – 90 % de ferro em drenagens ácidas.

MEND (1999) na Fabius Coal Preparation Plant (Alabama, Estados Unidos) relata a avaliação do desempenho de 14 sistemas aeróbicos. A configuração básica dos mesmos correspondeu a um pré-tratamento (dreno anóxico de calcário e/ou bacia de oxidação) seguido por banhados aeróbicos vegetadas com *Thypha sp.* Alguns dos sistemas foram finalizados por bacias de polimento. Os banhados receberam cargas hidráulicas de 0,02 a 0,24 $L m^{-2} dia^{-1}$ com máximas de 0,06 a 1,47 $L m^{-2} dia^{-1}$. Os resultados apontaram aumento no pH dos sistemas na maioria dos casos (de 3,5 para 6,8). Partindo-se de concentrações iniciais de 69,0 $mg Fe L^{-1}$ e 9,3 $mg Mn L^{-1}$ chegou-se à taxas de remoção de 0 a 99% para o ferro (taxa de remoção 0,0 a 21,3 $g m^{-2} dia^{-1}$) e de 0 a 96% (taxa de remoção 0,15 a 1,87 $g m^{-2} dia^{-1}$) para o manganês. Não houve correlação entre a carga de ferro e a alcalinidade e tampouco com a carga hidráulica. Não houve correlação entre a remoção de manganês e o tamanho dos

banhados e tampouco com a carga hidráulica, mas houve correlação com o incremento da alcalinidade.

No que diz respeito aos gráficos pH/Eh empregados para o bom entendimento dos resultados, entende-se que os mesmos são importantes quando da determinação das formas termodinâmicas mais estáveis para um dado elemento (ferro, manganês e sulfato neste caso) sob condições ambientais específicas. No entanto, Sheoran e Shearon (2006) lembram que a formação de precipitados metálicos insolúveis (ou co-precipitação) também depende do K_{sp} do metal e da concentração de íons e ânions relevantes (concentrações que excedam o K_{sp} levam à precipitação), além disto, Johnson e Hallberg (2004) ressaltam que não só aspectos abióticos controlam a cinética das reações, mas também o comportamento microbiano.

Quanto ao comportamento do sulfato tem-se que as taxas de remoção demonstraram-se sensíveis ao tempo de detenção e também aos sistemas aplicados. No sistema misto, as caixas anaeróbicas obtiveram – 4%, 10% e 10% de remoção enquanto a passagem do efluente através das caixas aeróbicas resultou em taxas finais de remoção na ordem de -3%, 21%, 11% para 1, 10 e 20 dias de detenção. As causas exatas do aumento na concentração do sulfato para o sistema com 1 dia de detenção não são claramente conhecidas. Christensen *et al.* (1996) sugeriu que a possível co-precipitação de sulfato em ferri(oxy)hidróxido seja revertida por sua dissolução quando em condições redutoras o que resulta no aumento da concentração de sulfato. Como a concentração de OD e o Eh não se reduziram a valores capazes de reduzir o sulfato a sulfeto de maneira efetiva houve, apenas, solubilização do sulfato presente no substrato, aumentando sua concentração em solução. Já o efluente das caixas anaeróbicas com 10 e 20 dias de detenção apresentou, continuamente, forte odor de gás sulfídrico (H_2S). A chegada deste efluente em condições de redução nas caixas aeróbicas subsequentes repercutiu na formação de ambiente anaeróbico em sua porção anterior onde houve sedimentação de precipitado escuro e também forte odor de H_2S . Ali, a exposição do efluente à atmosfera tornou possível a liberação de H_2S . CL:AIRE (2002) também identificou a formação de depósitos negros de monossulfeto de ferro consistente com a liberação de H_2S identificado pelo aparecimento de pequenas bolhas vindas do substrato.

Cabe ressaltar que os sistemas passivos de tratamento cedo ou tarde sofrerão perdas de rendimento a menos que a produção de sulfetos continue indefinidamente enquanto houver sulfato na drenagem ácida e o crescimento vegetal, que fornece substrato orgânico às bactérias, for continuado e equilibrado. Assume-se, comumente, que o acréscimo anual de matéria orgânica via deposição de detritos das plantas do banhado irá assegurar a continuidade da taxa de redução de sulfato. (BATTY; YOUNGER, 2006). É improvável que

remoções por sorção e co-precipitação, ao serem dependentes de pH e Eh, sejam viáveis a longo prazo em banhados construídos (SOBOLEWSKI, 1996).

Nas caixas aeróbicas do sistema misto houve discrepância entre os resultados. Enquanto aos 10 dias de detenção ferro e manganês permaneceram em solução e a concentração de sulfato continuou em queda (redução de 12% totalizando 21% ao longo deste tratamento), aos 20 dias houve redução na concentração de ferro e de manganês e a concentração de sulfato permaneceu praticamente inalterada (redução de 1% totalizando 11% ao longo deste tratamento). Esperava-se que os maiores tempos de detenção obtivessem as maiores taxas de remoção para ferro, manganês e sulfato pelo maior tempo de contato entre o efluente e a atmosfera e o sistema radicular das macrófitas. A importância das macrófitas reside não só no incremento da matéria orgânica do sedimento, mas também na absorção de nutrientes através da evapotranspiração. A evapotranspiração, além do mais, durante a estação de crescimento (há variação sazonal) mostrou ser importante mecanismo de controle da concentração de sulfato no sedimento ao deslocá-lo a maiores profundidades e reduzindo-o em ambiente redutor e reoxidando-o quando em contato com o ambiente óxico da rizosfera (CHOI *et al.*, 2006).

O sistema aeróbico apresentou alterações médias de sulfato -2%, 3% e 14% para 1, 10 e 20 dias de detenção respectivamente. Neste sistema, a maior taxa de remoção do sulfato coincidiu com leve aumento da concentração de ferro e grande aumento da concentração do manganês tanto quanto no sistema misto/10 dias. É válido salientar que mesmo estando o efluente exposto a uma condição óxica na superfície do banhado o interior do sedimento é tanto anóxico quanto óxico. Woulds e Ngwenya (2004) encontraram acúmulo de sulfatos, sulfetos e metais no sedimento de banhado construído com picos máximos em profundidades variáveis de acordo com a estação do ano enquanto houve decréscimo da concentração de sulfato e metais na água superficial no sentido da saída do banhado mostrando sua retenção mesmo em banhado aeróbico.

Outrossim, Sheoran e Sheoran (2006) estimam que durante o período inicial da implantação do banhado a adsorção de metais dissolvidos em sítios de adsorção da matéria orgânica é um processo importante, mas com o passar do tempo a precipitação destes como sulfeto passa a ser o processo dominante.

É importante ressaltar que a alta variabilidade na metodologia dos testes aplicados na literatura consultada (escala e tempo de operação do experimento, substratos, uso de fontes de carbono e nitrogênio suplementares, tempo de residência, vazão, concentração inicial do poluente, etc.) e mesmo a falta de informações executivas dificultam a comparação entre os

resultados levantados para remoção passiva de sulfato e metais. Ainda assim, os resultados obtidos no sistema misto aos 10 e 20 dias de detenção e no sistema aeróbico aos 20 dias de detenção encontram-se dentro da taxa de remoção de sulfato esperada para drenagem ácida de mina em banhados construídos. MUELLER; GOSWAMI (2003) levantou eficiências de remoção de sulfato entre 10 e 30% e Woulds e Ngwenya (2004) reportam valores entre 17 e 18% em banhados construídos na Escócia. CL:AIRE (2002) obteve redução de apenas 4,12% na concentração de sulfato após passar o efluente por banhado anaeróbico (de 801 para 768 mg SO₄ L⁻¹) e de 5,11% ao final do sistema tendo passado o efluente por banhado aeróbico (de 801 para 760 mg L⁻¹). McIntire (MEND, 1999) obteve em sistema de banhados construídos taxas de redução de sulfato em substrato orgânico variando de 2 a 600 mmol cm⁻³ dia⁻¹ em função do fluxo do efluente no substrato orgânico, do tempo de uso do material orgânico e da temperatura externa, indicando o quão amplos podem vir a ser os resultados obtidos.

INAP (2003) relata que na Mina The Big Five, Idaho Springs - Estados Unidos, partindo-se de concentração inicial média da ordem de 1700 mg SO₄ L⁻¹ houve taxas de remoção de 1,2%; 9,4%, 7,6% e 8,2% para banhado em escala piloto de fluxos horizontal, ascendente e descendente (ambos antecedidos por bacia de decantação) respectivamente em 11 a 15 campanhas amostrais realizadas entre abril e setembro de 1999. Extrações sequenciais do sedimento e análises mineralógicas demonstraram que a remoção de sulfato via redução e precipitação na forma de sulfetos metálicos foi pequena, mas significativa. Partindo-se de 17,7 mmol L⁻¹ de sulfato total no afluente chegou-se a 0,92 mmol L⁻¹ de sulfetos metálicos retidos; 16,2 mmol L⁻¹ de sulfato em solução, 0,15 mmol L⁻¹ de sulfeto em solução e 0,03 mmol L⁻¹ de H₂S liberado à atmosfera.

MEND (1999) descreve um sistema passivo composto por 4 banhados aeróbicos sequenciais em Near Coshocoton (Ohio, Estados Unidos) separadas por pequenos tanques. Os banhados, vegetados com *Typha sp*, foram construídos colocando-se um lastro de 15 cm de calcário coberto por 45 cm de composto orgânico de fungo totalizando 4.138 m². A vazão de entrada variou entre 114 e 1.116 L min⁻¹. Após três anos de funcionamento, não houve variação sensível no pH da DAM nem na concentração do sulfato que passou de 1146 para 1067 mg L⁻¹ representando uma pequena redução de 7%.

Whitehead *et al.* (2005) e CL:AIRE (2004) relatam o caso da mina Wheal Jane (Cornwall, Reino Unido), um experimento em escala piloto com três configurações cuja diferença dá-se no tratamento prévio da DAM: dreno anóxico de calcário, dosador de calcário e sem tratamento prévio. Os sistemas e obtiveram resultados insignificantes do ponto de vista

da remoção do sulfato enquanto o tratamento, que operou com o dreno anóxico, removeu 30% do sulfato baixando sua concentração de $1.650 \text{ mg SO}_4^{-1}$ para $1.150 \text{ mg SO}_4^{-1}$. Neste sistema, os bons resultados estão relacionados ao fechamento do dreno por um ano para reparos o que permitiu o desenvolvimento e adaptação de bactérias redutoras em seu interior reforçando que os cuidados que há de se ter para com as mesmas são de suma importância.

Ainda assim, os resultados de métodos passivos contrastam com aqueles obtidos por métodos ativos de tratamento. Estudo de Cadorin (2007), para citar um exemplo, indicam taxas de remoção de sulfato da ordem de 77% em escala piloto utilizando-se sais de alumínio (PAC e Alupan K) e hidróxido de cálcio em meio alcalino via precipitação química e subsequente separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido (FAD). O Guia INAP cita, ainda, que a utilização de agentes alcalinos como calcário ou cal têm boa remoção, mas esbarram no limite de solubilidade do gesso (entre 1500 e 2000 mg L^{-1}).

Com base no exposto até o presente momento, entende-se que, em termos de banhados construídos, o sistema misto dimensionado para operar com tempo de detenção de 10 dias seja o mais adequado ao levar-se em consideração a queda na concentração do sulfato. Porém, ajustes devam ser realizados de forma a eliminar-se as não conformidades apresentadas pelo manganês. No entanto, o elevado volume lançado diariamente pela empresa inviabiliza esse sistema, uma vez que exige a construção de um banhado com 440.000 m^2 de área (220.000 m^2 operando em regime anaeróbico e outros 220.000 m^2 em regime aeróbico) onde a grande área ocupada e os custos envolvidos inviabilizam essa opção.

Sendo assim, talvez a melhor alternativa seja o uso de lagoa de polimento. Considerando-se que ensaios de ecotoxicidade realizados com o efluente final da Mina Verdinho têm mostrado a importância do aumento da concentração de oxigênio dissolvido na lagoa de polimento ora em funcionamento, em especial para peixes. Esse sistema requer um menor tempo de detenção, uma menor área e um menor custo de implantação.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados encontrados no presente trabalho, pode-se concluir que:

- a) o tratamento ativo aplicado na Mina do Verdinho da Carbonífera Criciúma permite atender os parâmetros de qualidade da água exigidos para o descarte do efluente. Os valores médios de descarte foram: pH 6,7, Eh de 90 mV, OD de 6,7 mg de O₂ L⁻¹, concentração de Fe de 0,6 mg L⁻¹, concentração de Mn de 0,5 mg L⁻¹ e concentração de sulfatos de 1300 mg L⁻¹;
- b) o tratamento secundário na lagoa de polimento com tempo de detenção de 1 dia mostrou-se, em média, indiferente para o pH e Eh, porém aumentou de maneira significativa a concentração de OD. Não foi eficiente na remoção de Fe, Mn e sulfato. Porém, o acréscimo no parâmetro OD foi substancial, sendo importante para a biota aquática antes do descarte final do efluente no corpo receptor;
- c) banhados construídos aeróbios e anaeróbios podem ser executados com insumos locais existentes na região. O controle do processo pode ser realizado baseado em parâmetros como a vazão, pH, Eh e OD. Os sistemas necessitam pelo menos 3 meses para que ocorra estabilização em seu funcionamento e problemas operacionais de produção de algas e formação de precipitados foram detectados;
- d) o tratamento do efluente em banhados construídos aeróbicos proporcionou uma redução do pH e um pequeno aumento no Eh e OD. Esse comportamento foi dependente do tempo de detenção. O sistema aeróbico mostrou-se ineficiente na remoção de ferro e manganês para os três tempos de detenção estudados (1, 10 e 20 dias). O aumento do tempo residência permitiu um acréscimo na redução de sulfatos, que chegou a 14% para o tempo de detenção de 20 dias, mas repercutiu em aumento no número de não conformidades para o manganês;
- e) o tratamento da DAM em banhado construído composto por leito anaeróbico seguido por um aeróbico (sistema misto) manteve, ao final do processo, os valores de saída de pH, Eh e OD similares àqueles da entrada, para os três tempos de detenção estudados. O sistema não foi eficiente na remoção de ferro e de manganês tendo, inclusive, o manganês apresentado não conformidades. Em relação aos sulfatos, obteve-se uma média de remoção de 21% para o tempo de detenção de 10 dias de detenção e de 11% para o tempo de detenção de 20 dias;

- f) devido a grande vazão de DAM na Mina do Verdinho, a área requerida para a construção de banhados construídos, considerando tempos de detenção de 10 e 20 dias, é demasiadamente elevada. Nas condições locais, a melhor opção para o polimento final ainda é a lagoa de estabilização.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir deste trabalho, sugere-se os seguintes trabalhos futuros:

- g) estudos de tratamento de DAM em banhados construído em locais de baixa vazão;
- h) pesquisa de novos materiais para a construção de banhados construídos;
- i) pesquisa de condicionantes (lactato, fósforo, etc);
- j) pesquisar bactérias redutoras espécies e condições de vida;
- k) estudos de remoção de sulfatos de DAM em reatores biológicos de alta taxa;
- l) estudos paisagísticos para integração de sistemas de tratamento de efluentes e o meio natural;
- m) implementar a sistemática de trabalho desenvolvida a drenagem ácida de mina não tratada (“bruta”) nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina.

7 REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, N. Z.; KREBS, A. S. J. **Qualidade das águas superficiais do município de Criciúma, SC**. Porto Alegre: CPRM Relatório Final Programa de Informações Básicas para a Gestão Territorial de Santa Catarina (Série Recursos Hídricos, v. 6) 1995.

AMBIENTE BRASIL. **Recuperação de áreas degradadas**. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./gestao/index.html&conteudo=./gestao/areas.html>> Acesso em: 15/9/2006.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th Edition. Washington D.C: APHA-AWWA-WEF, 2005.

ARA, A.B.; MUNETTI, A.V.; SCHNEIDERMAN, B. **Introdução à estatística**. Rio de Janeiro: Edgar Blucher Ltda, 2003.

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

BATTY, L. C.; YOUNGER, P. L. The effect of pH on plant litter decomposition. **Chemosphere**, Oxford, n. 66, p.158-164, 2007.

BEHUM, P., KIM, K. Passive treatment of acid mine drainage in the mid-continental U.S.: Construction problems and possible solutions. In: ANNUAL MEETINGS OF THE AMERICAN SOCIETY OF MINING AND RECLAMATION, 21, 2004. Morgantown. **Annual Conference Proceedings ...** Lexington: ASMR, 2004, p.128-154.

BORBA, R. F. **Balanco Mineral Brasileiro 2001**. Rio Grande do Sul: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2001.

BRASIL. Decreto-Lei n. 6.938, de 31 de agosto de 1981. Art. 2º Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação. **Diário Oficial República Federativa do Brasil**, Brasília, 1981.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 001**. Brasília, 1986.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 357**. Brasília, 2005.

CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J.A.; SOUZA, L.S. Avaliação de três áreas de solo construído após mineração de carvão a céu aberto em Lauro Muller. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Santa Catarina, v. 27, p.1123-1137, 2003.

CADORIN, L.M. **Desenvolvimento de técnicas para o tratamento de efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido**. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM. Projeto conceitual para recuperação ambiental da bacia carbonífera sul catarinense. **Relatório Técnico**. Santa Catarina: SIECESC. v.1, 2001.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM. Drenagem Ácida de Minas. In: **Tratamento de minérios**. 4. ed. Rio de Janeiro: CETEM: 2004.

CHANG, I. S. et al. Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste as substrate. **Water Research**, Great Britain, v.34, n. 4, p. 1269-1277, 2000.

CHOCKALINGAM, E.; SUBRAMANIAN, S. Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and *Desulfotomaculum nigrificans* with respect to remediation of acid mine drainage. **Chemosphere**, Oxford, v. 62, p. 699-708, 2006.

CHOI, J. H.; PARK, S. S.; JAFFÉ, P. R. The effect of emergent macrophytes on the dynamics of sulfur species and trace metals in wetland sediments. **Environmental Pollution**, Inglaterra, n. 140, p. 286-293, Mar. 2006.

CONTAMINATED LAND: APPLICATIONS IN REAL ENVIRONMENT - CL:AIRE. A Constructed wetland to treat acid mine drainage from colliery spoils at quaking houses, County Durham. **Case Study Bulletin 2**. London: CL:AIRE, 2002.

CONTAMINATED LAND: APPLICATIONS IN REAL ENVIRONMENT - CL:AIRE. Mine water treatment at Wheal Jane Tin Mine, Cornwall. **Case Study Bulletin 4**. London: CL:AIRE, 2004.

COLORADO DIVISION OF MINERALS AND GEOLOGY. Best Practices in Abandoned Mine Land Reclamation: the remediation of past mining activities. Estate of Colorado. **Department of Natural Resources**. 2002.

CONROY, M. **Acid mine drainage remediation**. Pensilvania: U.S. Stockholm Junior Water Prize: 2005, 21p.

CHRISTENSEN, B.; LAAKE, M.; LIEN, T. Treatment of acid mine water by sulfate reducing bacteria: Results from a bench scale experiment. **Water Reserch**, n. 30, p. 1617 – 1624, 1996.

DEPARTAMENT OF ENVIRONMENTAL PROTECTION BUREAU OF ABANDONED MINE RECLAMATION. **The science of acid mine drainage and passive treatment** Disponível em: < http://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/minres/bamr/amd/science_of_amd.htm>. Acesso em: 20 mar. 2007.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - CPRM. **Geologia aplicada ao meio ambiente**. Relatório anual 2004. Rio de Janeiro: 2004.

DEMCHAK, J., MORROW, T., SKOUSEN, J. Treatment of acid mine drainage by four vertical flow wetlands in Pennsylvania. **Geochemistry: exploration, environment, analisys**, v. 1, n. 1, p. 71-80, Feb. 2001.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL - DNPM. **Anuário mineral brasileiro 2005**: parte III: estatística por substâncias. Brasília: DNPM, 2005.

DRURY, W. J. Modeling of sulfate reduction in anaerobic solid substrate bioreactor for mine drainage treatment. **Mine Water and the Environment**, v. 19, n. 1, p. 19-29, mar. 2000.

EGER, P., WAGNER, J. Wetland Treatment Systems – how long will they really work ? In: MINING AND THE ENVIRONMENT CONFERENCE, 2003, Sudbury, Ontario. **Proceedings ...** Sudbury, Ontario: Canadian Land Reclamation Association, 2003. Session 6A, #38.

EGER, P., WAGNER, J. Sulfate reduction for the treatment of acid mine drainage: Long term solution or short term fix? In: ENVIRONMENTAL MANAGEMENT FOR MINING, 1995, Saskatoon, Saskatchewan. **Proceedings ...** Saskatoon, Saskatchewan: Canadian Land Reclamation Association, 1995. p. 515-524.

FARIAS, C. **Mineração e meio ambiente**: relatório para companhia geradora de energia elétrica. PNUD, 2002.

FENNESSY, M.S.; MITTSH, W.J. Design and use of wetlands for renovation of drainage from coal mines. In: ECOLOGICAL ENGINEERING. New York: Willes, 1989, p.231-253.

FRIPP, J; ZIEMKIEWICZ, P.F; CHARKAVORK, H. Acid mine drainage treatment. **EMRRP Technical Notes Collection**: ERDC TN-EMRRPSR-14, Vicksburg, May 2000.

GAZEA, B.; ADAM, K.; KONTOPOULOS, A. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 9. n. 1, p. 23-44, 1996.

GLUFKE, Clarice. **Espécies florestais recomendadas para recuperação de áreas degradadas**. Porto Alegre: Fundação Zoobotânica do Rio Grande do Sul, 1999.

GUSEK, J. **Why do some passive treatment systems fail?** Disponível em: <[http:// www.dartmouth.edu/~cehs/CAGsite/treatment.html](http://www.dartmouth.edu/~cehs/CAGsite/treatment.html)> Acesso em: 25 out. 2005.

HALLBERG, K. B.; JOHNSON, D. B. Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors. **Science of the Total Environment**, v. 338, n. 1-2, p.115–124, Feb. 2005.

HALVERSON, N. V. **Review of constructed subsurface flow vs. surface flow wetlands**. Oak Ridge: Westinghouse Savannah River Company, 2004.

HEDIN, R. S.; NAIERN, R. W.; KLEINMANN, R. L. P. **Passive treatment of coal mine drainage**: Information Circular (IC 9389). Pittsburgh: USDI Bureau of Mines, 1994.

HIGGINS, J. P.; HARD, B. C.; MATTES, A. **Bioremediation of rock drainage using sulphate reducing bacteria**. Sudbury, 2003.

INTERNATIONAL NETWORK FOR ACID PREVENTION - INAP. **Treatment of sulfate in mine effluents**. Melbourne, 2003.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: a review. **Science of the Total Environment**, v. 338, p.3-14, 2004.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 5 ed. Boca Raton, Florida: CRC Press Inc, 2000.

KALIN, M. Passive mine water treatment: the correct approach? **Ecological Engineering**, Oxford, v. 22, p. 299-304, 2004.

KALIN, M.; FYSON, A.; WHEELER, W. N. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. **Science of the Total Environment**, v. 366, p. 395-408, 2006.

KONTOPOULOS, A. Acid mine drainage control. In: CASTRO, S.H.; VERGARA, F.; SÁNCHEZ, M.A. (Eds.). **Effluent treatment in the mining industry**. Concepción: University of Concepción, 1998, p. 57-118.

MARTINS, C. R.; LEITE, L. L. Fenologia reprodutiva de gramíneas colonizadoras de áreas degradadas no parque nacional de Brasília-DF. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 3., 1997, Ouro Preto, Minas Gerais. **Anais ...** Viçosa, Minas Gerais: SOBRADE; UFV/DPS/DEF, 1997, p. 317-323.

MATAGI, S.V.; SWAID, D.; MUGABE, R. A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. **African Journal Tropical Hydrobiology Fish**, v. 8, p. 23 – 35, 1998.

McBRIDE, **Environmental chemistry of soils**. Oxford: Oxford University Press, 1994.

MINE ENVIRONMENTAL NEUTRAL DRAINAGE PROGRAM - MEND. **Review of passive systems for treatment of acid mine drainage**: Project Report 3.14.1. Ottawa, 1999.

MONTEIRO, K. V. (coord.) **Carvão: o combustível de ontem**. Porto Alegre: Núcleo Amigos da Terra Brasil, 2004.

MUELLER, B.; GOSWAMI, D. (Coord.) **Technical and regulatory guidance document for constructed treatment wetlands**. Washington: The Interstate Technology & Regulatory Council Wetland Team – ITRC, 2003.

ODUM, E.P. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1988.

ORTIZ, L.; TEIXEIRA, E.C. Influência das atividades de processamento do carvão sobre a qualidade dos recursos hídricos superficiais. In: TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M. J. R. (Coord.). **Meio ambiente e carvão: impactos da exploração e utilização**. Porto Alegre: FEPAM/SEMA, 2002, p. 301-340.

REINHARD, C. H. Acid mine drainage in Pennsylvania streams: "ironing out" the problem. **Restoration and Reclamation Review**. v. 5, n. 1, p. 9, 1999.

RIEFLER, R. G. et al. Role of sulfur-reducing bacteria in a wetland system treating acid mine drainage. **Science of the total environment**, v. 394, n. 2-3, p. 222-229, May 2008.

SCHNEIDER, C. H. **Controle da drenagem ácida de mina na mineração de carvão de Santa Catarina**. 2007. Dissertação (mestrado) - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SILVEIRA, A. N.; SILVA, R. D. R. ; RUBIO, J. Técnicas para tratamento e aproveitamento de águas ácidas residuais da mineração de carvão. In: WORKSHOP GESTÃO E REUSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA, 3., 2007, Florianópolis. **Anais ...** 2007. v. 1.

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

SINGER, P. C., STRUMM, W. Acid mine drainage: the rate-determining step. **Science**, v. 167, n. 3921, p. 1121-1123, feb. 1997.

SKOUSEN, J. *et al.* **A handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage**. Morgantown, West Virginia: West Virginia University: National Mine Land Reclamation Center, 1998.

SKOUSEN, J.; FAULKNER, B.; STERNER, P. Wetlands for treating acid mine drainage. In: ACID mine drainage control and treatment. 2.ed. Morgantown, West Virginia: West Virginia University: National Mine Land Reclamation Center, 1996a.

SKOUSEN, J.; FAULKNER, B.; STERNER, P. Passive treatment systems and improvement of water quality. In: ACID mine drainage control and treatment. 2.ed. Morgantown, West Virginia: West Virginia University: National Mine Land Reclamation Center, 1996b, p 331 - 343.

SOARES, E. R.; MELLO, J. W. V. Marcha de oxidação da pirita proveniente de área de mineração de carvão. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS, 3., 1997, Ouro Preto, Minas Gerais. **Anais ...** Viçosa, Minas Gerais: SOBRAD; UFV/DPS/DEF, 1997, p. 245 – 248.

SOBEK, A.; SKOUSEN, J.; FISHER JR., S. Chemical and physical properties of overburdens and minesoils. In: ACID mine drainage control and treatment. 2.ed. Morgantown, West Virginia: West Virginia University: National Mine Land Reclamation Center, 1996.

SOBOLEWSKI, A. Metal species indicate the potential of constructed wetlands for long-term treatment of metal mine drainage. **Ecological Engineering**, Vancouver, v. 6, p. 259-271, 1996.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford, 1986.

STARK, L. R.; WILLIAMS, F. M. Assessing the performance indices and design parameters of treatment wetlands for H⁺, Fe and Mn retention. **Ecological Engineering**, v. 5, p. 433 – 444. 1995.

TAKENO, N. **Atlas of Eh-pH diagrams**: intercomparison of thermodynamic databases: Geological Survey of Japan Open File Report No.419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments, 2005.

THOMAS, R.C. et. al. Field results from an anaerobic constructed-wetland system used to demonstrate remediation of ARD from a coal storage facility. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ACID ROCK DRAINAGE (ICARD), 5., 2000, Denver, Colorado. **Proceedings ...** Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., 2000, v.2, 1177-1184.

UNTEN, L.; WILDEMAN, T.R.; GUSEK, J.J. Effluent Treatment in the Mining Industry In: CASTRO, S.H.; VERGARA, F.; SÁNCHEZ, M.A. (Eds.). **Passive treatment for contaminants in mine waters**. Concepción: University of Concepción, 1998.

URS CORPORATION. **Passive and semi-active treatment of acid rock drainage from metal mines**. Portland, 2003.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Office of Water. **A handbook of constructed wetlands: a guide to creating wetlands for agricultural wastewater, domestic wastewater, coal mine drainage, stormwater in the mid-atlantic region**. Cincinnati, Ohio: National Environmental Publications Information System, 1994a.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Office of Water. **Wetlands overview**. Cincinnati, Ohio: National Environmental Publications Information System, 1994b.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Technical document: acid mine drainage prediction**. Washington, DC, 1994c.

WALTON-DAY, K. Passive and active treatment of mine drainage. In: ENVIRONMENTAL aspects of mine wastes. Vancouver: Mineralogical Association of Canada, 2003. v. 31, p. 335-359.

WHITEHEAD, P.G. et al. Chemical behaviour of the Wheal Jane bioremediation system. **Science of the Total Environment**, v. 338, p. 41- 51, 2005.

WOULDS, C.; NGWENYA, B.T. Geochemical processes governing the performance of constructed wetland treating acid mine drainage, Central Scotland. **Applied Geochemistry**, v. 19, p.1773-1783, 2004.

ZAGURY, G. J.; KULNIEKS, V. I.; NECULITA, C. M. Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate reducing bacteria in acid mine drainage treatment. **Chemosphere**, v. 64, p. 944 – 954, 2006.