

FITORREMEDIAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE NO CONTEXTO DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

Data de submissão: 19/02/2025

Data de aceite: 05/03/2025

Eder Carlos Lopes Coimbra

Departamento de Engenharia Agrícola,
Universidade Federal de Viçosa, Viçosa,
MG, Brasil

Alisson Carraro Borges

Departamento de Engenharia Agrícola,
Universidade Federal de Viçosa, Viçosa,
MG, Brasil

RESUMO: A indústria de celulose e papel gera grandes volumes de efluentes devido ao alto consumo de água. O método kraft, amplamente usado no Brasil, é eficiente na extração da celulose, mas resulta em águas residuárias com altas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos. Entre os principais poluentes presentes nesses efluentes, destacam-se metais pesados como ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn), cádmio (Cd), níquel (Ni), cromo (Cr) e chumbo (Pb), além de organoclorados e derivados da lignina, que podem conferir elevada toxicidade ao meio aquático e apresentar alta recalcitrância. A complexidade química desses efluentes representa um desafio ambiental expressivo, exigindo o desenvolvimento e aprimoramento de estratégias de tratamento

eficazes e sustentáveis. Nesse contexto, a fitorremediação tem sido amplamente investigada como uma abordagem viável e de baixo custo para a remoção de metais pesados e outros contaminantes desses efluentes. A literatura destaca que diversas macrófitas aquáticas possuem potencial para esse fim, incluindo *Eichhornia crassipes*, *Pistia stratiotes*, *Lemna minor*, *Typha angustifolia*, *Phragmites australis*, *Canna indica*, *Chrysopogon zizanioides* e *Centella asiatica*. Estudos apontam que a eficiência do processo varia conforme a espécie utilizada, a composição do efluente e as condições ambientais, como pH, disponibilidade de nutrientes e concentração dos poluentes. As taxas de remoção relatadas na literatura variam entre diferentes metais e espécies vegetais. *Eichhornia crassipes* demonstrou remoção de Fe de até 96,2% em sistemas hidropônicos, enquanto *Erianthus arundinaceus* atingiu remoções de 84,1% para Cu em sistemas alagados construídos de escoamento vertical (SAC-VF). O Zn foi eficientemente removido por *Eichhornia crassipes* (até 97,2%), enquanto *Chrysopogon zizanioides* se mostrou eficaz na remoção de Pb (94,7%) e Cd (95,2%). O Ni atingiu remoção de 73,3%

com *Erianthus arundinaceus*, enquanto *Centella asiatica* removeu 38% de Cr. Já o Hg foi mais eficientemente removido por *Lemna minor*, chegando a 66,7%. Embora promissora, a fitorremediação enfrenta desafios em efluentes de celulose e papel. A alta carga orgânica e a complexidade química podem comprometer o desempenho das macrófitas, exigindo a seleção criteriosa de espécies e condições de cultivo. Compostos tóxicos podem reduzir a eficiência do processo, tornando necessária sua integração com outras tecnologias. A aplicação em larga escala demanda estudos sobre otimização do cultivo, mecanismos de absorção e estratégias combinadas para aumentar a eficiência.

PALAVRAS-CHAVE: Fitorremediação, metais pesados, efluentes industriais, celulose e papel, macrófitas aquáticas, tratamento de água residuária.

ABSTRACT: The pulp and paper industry generates large volumes of effluents due to high water consumption. The kraft process, widely used in Brazil, is efficient in cellulose extraction but produces wastewater with high concentrations of organic and inorganic compounds. Among the main pollutants found in these effluents are heavy metals such as iron (Fe), copper (Cu), zinc (Zn), cadmium (Cd), nickel (Ni), chromium (Cr), and lead (Pb), as well as organochlorine compounds and lignin derivatives, which contribute to high aquatic toxicity and recalcitrance. The chemical complexity of these effluents poses a significant environmental challenge, requiring the development and refinement of effective and sustainable treatment strategies. In this context, phytoremediation has been extensively studied as a viable and cost-effective approach for removing heavy metals and other contaminants from these effluents. Literature reports indicate that several aquatic macrophytes have the potential for this purpose, including *Eichhornia crassipes*, *Pistia stratiotes*, *Lemna minor*, *Typha angustifolia*, *Phragmites australis*, *Canna indica*, *Chrysopogon zizanioides*, and *Centella asiatica*. The efficiency of the process varies according to plant species, effluent composition, and environmental conditions such as pH, nutrient availability, and pollutant concentrations. Reported removal rates in the literature differ among metals and plant species. *Eichhornia crassipes* have shown Fe removal of up to 96.2% in hydroponic systems, while *Erianthus arundinaceus* achieved 84.1% Cu removal in vertical flow-constructed wetlands (VF-CW). Zn was effectively removed by *Eichhornia crassipes* (up to 97.2%), whereas *Chrysopogon zizanioides* demonstrated high efficiency in Pb (94.7%) and Cd (95.2%) removal. Ni reached 73.3% removal with *Erianthus arundinaceus*, while Cr removal by *Centella asiatica* was 38%. Hg removal was most effective with *Lemna minor*, reaching 66.7%. Although promising, phytoremediation faces challenges in treating pulp and paper effluents. High organic loads and chemical complexity can impair macrophyte performance, requiring careful species selection and cultivation conditions. Toxic compounds may reduce process efficiency, necessitating integration with other treatment technologies. Large-scale application requires further research on cultivation optimization, absorption mechanisms, and combined strategies to enhance efficiency.

KEYWORDS: Phytoremediation, heavy metals, industrial wastewater, pulp and paper, aquatic macrophytes, wastewater treatment.

1 | BREVE DESCRIÇÃO DA PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA

A produção de polpa celulósica pode ser feita por processos químicos, como soda, kraft, sulfito e por processos mecânicos. No Brasil, a maior produção ocorre pelo químico, tendo como principal o tipo kraft e se consolidou como maior exportador de celulose do mundo (IBÁ, 2024). Este processo visa separar fibras de celulose e hemicelulose dos demais constituintes da madeira, em especial a lignina e extrativos, conferindo à polpa celulósica uma alta qualidade e resistência a baixo custo (BAJPAI, 2018; BRITT, 1965; COLODETE e GOMES, 2015).

Ademais, a indústria de celulose kraft branqueada é uma grande consumidora de água e, portanto, grande geradora de efluentes líquidos (ASHRAFI; YERUSHALMI; HAGHIGHAT, 2015), dos quais possuem demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), cor, metais pesados, derivados de lignina, extrativos, organoclorados, haletos orgânicos adsorvíveis (AOX) etc. em elevadas quantidades (SHARMA; BHARDWAJ; SINGH, 2020). Este último, por exemplo, com elevada capacidade de causar distúrbios genéticos em animais aquáticos e terrestres (SHARMA et al., 2014). Embora tenha havido, nas últimas décadas, uma diminuição do consumo específico de água, de $50 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$ na década de 1980 (SANTOS et al., 2020), para algo em torno de $20\text{-}30 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$ nas fábricas atuais (COIMBRA et al., 2021), houve, porém, o aumento do volume total de água dado à crescente demanda mundial por subprodutos de celulose (CALDEIRA et al., 2021; IBÁ, 2024; KAMALI; KHODAPARAST, 2015; KAMALI et al., 2019).

Dentre as etapas de produção, o branqueamento é responsável por 50% do consumo de água e por gerar até 80% do volume de efluentes, o que torna o setor a principal fonte de aporte de carga poluidora volumétrica produzida em fábricas de celulose de polpa kraft (COLODETTE; GOMES, 2015; HUBER; BURNET; PETIT-CONIL, 2014). Esse grande consumo de água ocorre pela necessidade da lavagem da polpa nos diferentes estágios do branqueamento, para garantir a retirada de material oxidado, como os grupos cromóforos (BAJPAI, 2018; DENCE e REEVE, 1996; LOUREIRO et al., 2012; SHARMA; BHARDWAJ; SINGH, 2020).

Nas últimas décadas, surgiram algumas abordagens de redução de poluentes nas águas residuárias da planta de branqueamento, como o branqueamento sem cloro elementar (ECF – *Elemental Chlorine Free*) e isento de cloro total (TCF – *Total Chlorine Free*). O branqueamento ECF, que substituiu o até então cloro elementar pelo dióxido de cloro (ClO_2), mesmo que ainda produza grandes quantidades de organoclorados, esse sistema foi capaz de reduzir significativamente compostos halogenados em comparação com o antigo sistema convencional (TARKKANEN; ALEN; FISKARI, 2011; SHARMA; BHARDWAJ; SINGH, 2020).

O branqueamento é realizado em múltiplos estágios de caracteres ácidos e alcalinos para que se alcance uma alvura desejada da polpa. A razão para o uso de tratamento em

múltiplos estágios é a incapacidade de combinar, simultaneamente, a oxidação eficaz dos grupos cromóforos e a remoção do material oxidado (COLODETTE; GOMES, 2015). Os reagentes de branqueamento mais comuns são oxigênio (O_2), utilizado, por exemplo, na fase de pré-branqueamento – Pre-O, o dióxido de cloro (ClO_2), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidróxido de sódio (NaOH) que têm como objetivos a oxidação da lignina residual, as remoções dos grupos leucocromóforos oxidados (HexA - hexenurônicos), da lignina oxidada (grupos cromóforos), dos extrativos e de óxidos/hidróxidos metálicos.

Durante o processo de branqueamento, a polpa é tratada em três etapas: mistura da polpa com reagentes químicos e vapor; reação em recipientes apropriados de aço carbono (estágios ácidos) ou de aço inox (estágios alcalinos) e; lavagem da polpa após cada reação, sendo esta necessária para eliminar as substâncias oxidadas e expor novas superfícies da polpa à ação de oxidantes, nos estágios subsequentes (COLODETTE; GOMES, 2015; JÄÄSKELÄINEN et al., 2009). A composição, portanto, dos efluentes gerados de polpa kraft em cada estágio dependerá, além da matéria-prima utilizada, da sequência adotada na planta de branqueamento.

Para tanto, suponha que uma fábrica de produção de celulose kraft opere uma planta no formato $PreO_2(D_{HT})(EP)DP$, uma sequência típica para o branqueamento de polpas de folhosas (eucalipto). Nesse sistema, a polpa deslignificada, no estágio Pre- O_2 , segue para o primeiro estágio ácido D_{HT} , ClO_2 em altas temperaturas, que oxidará, descolorirá e solubilizará a lignina. Esse estágio de hidrólise ácida a quente é atrativo para a polpa de folhosas, devido aos seus elevados teores de ácidos HexA, uma vez que, nessas condições de hidrólise seus grupos funcionais enóis-éter, que garante estabilidade dos HexA, podem ser oxidados.

Em seguida, a polpa lavada é direcionada ao primeiro estágio alcalino (EP), onde uma extração em pH elevado, comumente com hidróxido de sódio (NaOH), hidrolisará e solubilizará a lignina oxidada não removida, na etapa ácida anterior. A extração alcalina é capaz de remover os componentes coloridos da polpa branqueada que se tornam solúveis em soluções alcalinas diluídas, após a ação da hidrólise ácida anterior (COLODETTE; GOMES, 2015).

Essa primeira extração alcalina de polpas de plantas folhosas é reforçada com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), uma vez que, cerca de 80% do número kappa, que avalia a qualidade da polpa quantificando suas estruturas oxidáveis, após o estágio de hidrólise ácida, é constituída de ácidos HexA (COLODETTE; GOMES, 2015). É interessante destacar que, naturalmente, os ácidos HexA não reagem com peróxido de hidrogênio, mas que após às condições severas da etapa de hidrólise ácida anterior, a remoção por H_2O_2 é possível de ocorrer.

Por fim, é usualmente comum a implantação da peroxidação (P) como último estágio de branqueamento desse tipo de polpa (eucalipto). Essas polpas apresentam apenas traços de lignina residual (grupos quinonas) após o segundo estágio de dioxidação (D),

garantindo que tais grupos sejam mais eficientemente removidos com o H_2O_2 (P) do que com o ClO_2 (D).

Dessa forma, após cada estágio de branqueamento da polpa, com sua posterior lavagem, são gerados filtrados ricos em matéria orgânica suspensa (fibras) e dissolvida (alto e baixa peso molecular) que conferem alta toxicidade e cor (COLODETTE; GOMES, 2015). Além disso, nos filtrados também se encontraram compostos minerais, não-processáveis, que podem ser introduzidos pela madeira (60%), por insumos químicos ou impurezas (35%) ou pela água introduzida no processo (5%) (FREDDO et al., 1999).

Particularmente, a composição dos filtrados alcalinos de celulose kraft (FACK) será constituída de compostos orgânicos advindos de reações álcali ou de reações oxidativas com a lignina e com carboidratos (reações indesejáveis) presentes na polpa e de metais originados da madeira ou dos químicos adicionados

Durante essas reações são formados compostos de baixo e alto peso molecular que influenciará a recalcitrância e toxicidade desses efluentes (COIMBRA et al., 2021; ORREGO 2010). Por exemplo, em condições alcalinas, em plantas de estágio EP, ocorre a formação do ânion hidroperóxido (HOO^-) que é capaz de reagir com as estruturas alifáticas e aromáticas da lignina, gerando compostos de menor peso molecular (MÉNDEZ et al., 2009). Além disso, a lignina de alto peso molecular, não removida na hidrólise ácida, é facilmente solubilizada e removida em condições alcalinas.

Outro aspecto importante na composição dos filtrados alcalinos é a presença de quelatos adicionados na polpa, comumente EDTA. Esses compostos são adicionados como forma de diminuir a solubilidade de certos metais de transição (Fe, Mn e Cu) e, assim, evitam que ocorra a decomposição do peróxido, que prejudica a qualidade da polpa (essa decomposição é capaz de gerar radicais hidroxilas $\text{OH}^\bullet$ que podem ser atacar, indesejavelmente, a celulose) (GRANHOLM; HARJU; IVASKA, 2010). Ademais, certos compostos podem ser adicionados ao estágio alcalino de branqueamento como forma de aumentar o potencial de oxidação do peróxido. Nesse sentido, nesses filtrados podem conter substâncias como molibdênio (Mo) e compostos nitrogenados que são usados como ativadores ou catalisados da peroxidação na fase EP (COLODETTE; GOMES, 2015).

Assim, os filtrados alcalinos do branqueamento são caracterizados por possuir uma mistura complexa de compostos organoclorados, derivados da lignina e extrativos dos quais, podem ser biologicamente ativos e causarem diferentes formas de toxicidade (CHOUDHARY; KUMAR; SHARMA, 2015; COLODETTE; GOMES, 2015). Diversos estudos têm demonstrado uma variedade desses efeitos como toxicidade aguda e crônica; atividade estrogênica; mutagenicidade e carcinogenicidade, em organismos aquáticas (ARCISZEWSKI; MCMASTER; MUNKITTRICK, 2021; BALABANIČ et al., 2017; BASU et al., 2009; CHAMORRO et al., 2010; COIMBRA et al., 2021; COSTIGAN et al., 2012; HEWITT et al., 2008; KUMAR et al., 2013; LINDHOLM-LEHTO et al., 2015; LUNDGREN; NOVAK, 2009; ORREGO et al., 2010).

Os compostos tóxicos orgânicos de filtrados de branqueamento, basicamente, são distribuídos em compostos de alto (HMW) e de baixo (LMW) peso molecular. Embora ambas as frações possam contribuir para atividades biológicas do efluente, manifestada pelas diferentes formas de toxicidade, as frações LMW tendem a ser mais tóxicas (GUPTA et al., 2019). Isso ocorre devido à sua maior capacidade de se infiltrarem na parede celular, por proporcionalmente mais hidrofóbicos e lipofílicos (KAMALI et al., 2015).

Os compostos HMW são geralmente inativos biologicamente, possuindo maior contribuição à natureza refratária e, também, pela cor do filtrado, ao passo que as frações LMW são os principais responsáveis pela DBO do efluente (SHARMA; BHARDWAJ; SINGH, 2020). Nos filtrados, as porcentagens dessas frações podem variar do tipo de filtrado, as sequências de branqueamentos adotadas e da matéria-prima. Coimbra et al. (2021) relataram uma razão de distribuição de mais de 60% de fração LMW em relação a HMW de DQO solúvel de filtrados alcalinos de polpa kraft branqueada.

Em resumo, os principais poluentes orgânicos tóxicos, em filtrados de branqueamento, são os haletos orgânicos adsorvíveis (AOX), os clorofenóis (2-clorofenol, 2, 4, 6-triclorofenol, 6-clorohidroquinol, pentaclorofenol e tetraclorohidroquinona) e outros organoclorados que, via de regra, são de difícil degradação biológica e alta toxicidade aguda à organismos aquáticos, por afetarem a fosforilação oxidativa e impedir a síntese de ATP (MORAIS et al., 2012).

Ademais, dentre esses compostos, algumas substâncias pertencem ao grupo de desreguladores endócrinos que são atribuídos à presença de extrativos da madeira, principalmente os fitoesteróis lipofílicos sendo, nos efluentes de eucalipto, os mais importantes o *β -sitosterol*, o *campesterol* e o *estigmasterol* (BALABANIČ et al., 2017; BARRA et al., 2021; CHAMORRO et al., 2010, ORREGO, 2010). A atividades estrogênicas desses fitosteróis se deve à similaridade de sua estrutura com a do estrógeno natural estradiol (Fig. 1).

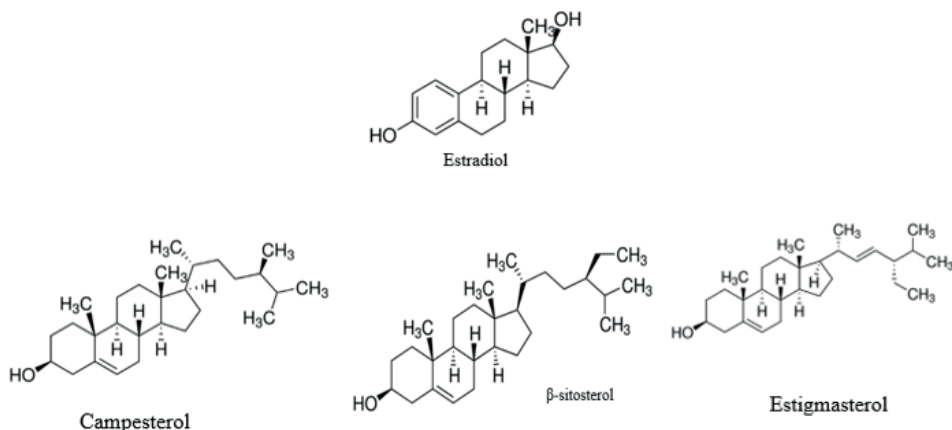


Fig.1: Estrutura do estradiol, um hormônio natural, e dos fitoesteróis lipofílicos da madeira, *Campesterol*, *β -sitosterol*, *Estigmasterol*.

Os compostos metálicos e não metálicos presentes na composição desses filtrados podem conferir diferentes formas de toxicidade à biota aquática. São exemplos, o cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), silício (Si), manganês (Mn), ferro (Fe), alumínio (Al), cobre (Cu) e bário (Ba), a maioria provenientes da matéria-prima. Ademais, cátions e ânions como sódio (Na^+), magnésio (Mg^{2+}), cloretos (Cl^-), sulfetos (S^-), sulfatos (SO_4^-), carbonatos (CO_3^{2-}), nitratos (NO_3^-), fosfatos (PO_4^-) são reconhecidamente responsáveis por incrustações em equipamentos (CALDEIRA et al., 2021; COLODETTE; GOMES, 2015; CHANDRA; YADAV; YADAV, 2017).

Para os metais, a toxicidade ocorre devido à presença de outros metais, de compostos inorgânicos não metálicos e da dureza do efluente (SINGH; CHANDRA, 2019). Esses elementos podem se acumular em organismos aquáticos, como em guelras, trato digestivo e superfícies corporal de peixes, e biomagnificar ao longo da cadeia trófica. Além disso, a formação de radicais livres, nesses organismos, mediada por metais causa várias modificações nas bases do DNA, com efeitos mutagênicos (SEVCIKOVA et al., 2011).

Por fim, a biodegradabilidade (DBO/DQO) de efluentes de branqueamento têm variado de 0,2-0,4 (AGHDAM; KARIMINIA; SAFARI, 2016), o que indica a presença de matéria orgânica biodegradável ou recalcitrante. Em estudo recente realizado com filtrados alcalinos de polpa kraft branqueada foi encontrado um valor de DBO/DQO de 0,46 (COIMBRA et al., 2021), o que indica uma boa tratabilidade biológica desses filtrados. Nas indústrias brasileiras, esses filtrados, assim como todo o efluente de celulose gerado na fábrica, é quase exclusivamente tratado por processos biológicos aeróbios de lodos ativados ou lagoas aeradas, uma vez que, a presença de sulfatos inibiria o uso de tratamento anaeróbios (COLODETTE; GOMES, 2015).

2 | USO DE MACRÓFITAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CELULOSE E PAPEL: ESTADO DA ARTE QUANTO À REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

As características das águas residuárias de indústrias de celulose e papel diferem muito entre si. O efluente gerado numa fábrica integrada, por exemplo, se distinguirá de um efluente gerado numa que produza somente polpa celulósica (TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, 2017). Ademais, da preparação da madeira até a produção do papel, as composições dos efluentes serão determinadas de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada (e.g. *hardwood* ou *softwood*), com o tipo de polpação/cozimento, da sequência de branqueamento adotada e, nas fábricas que produzem papel, dos processos de transformação requeridos (KAMALI,; KHODAPARAST, 2015; SHARMA; BHARDWAJ; SINGH, 2020).

A produção de polpa celulósica é feita por processos químicos (soda, kraft, sulfito) ou por processos (termo)mecânicos. No Brasil, a maior produção ocorre pelo químico, tendo como principal o tipo kraft (IBÁ, 2024). Este processo de cozimento/polpação, em temperatura e pressão adequada, visa a despolimerização, a separação das fibras de celulose e dissolução das moléculas de lignina. Uma vez cozida, a polpa é então lavada e direcionada ao branqueamento para retirada de material oxidado e aumento de alvura desejável (BAJPAI, 2018; BRITT,1965; COLODETE e GOMES, 2015).

Nas fábricas modernas, as sequências de branqueamento sem cloro elementar (ECF – *Elemental Chlorine Free*) ou isento de cloro total (TCF – *Total Chlorine Free*), foram adotadas como forma de reduzir a carga de poluentes tóxicos nas águas residuárias da planta de branqueamento. O branqueamento ECF, que substituiu o até então cloro elementar pelo dióxido de cloro (ClO_2), mesmo que ainda produza grandes quantidades de poluentes, foi capaz de reduzir significativamente compostos organoclorados em comparação com o antigo sistema convencional (SHARMA; TRIPATHI; CHANDRA, 2020).

Das etapas de produção da polpa, o branqueamento é responsável por 50% do consumo de água e por gerar até 80% do volume de efluentes, o que torna o setor a principal fonte de aporte de carga poluidora volumétrica produzida em fábricas de celulose de polpa kraft (COLODETTE; GOMES, 2015; HUBER; BURNET; PETIT-CONIL, 2014). Esse grande consumo de água ocorre pela necessidade da lavagem da polpa nos diferentes estágios, ácidos e alcalinos, do branqueamento a fim de garantir a retirada de materiais oxidados, como os grupos cromóforos (BAJPAI, 2018; SHARMA; BHARDWAJ; SINGH, 2020).

Esse setor, portanto, produz efluentes denominados filtrados ácidos e alcalinos, cuja composição dependerá, além da matéria-prima utilizada, da sequência adotada na planta de branqueamento (Tabela 1). No sistema ECF, os reagentes de branqueamento mais comuns são oxigênio (O_2), utilizado, por exemplo, na fase de pré-branqueamento – Pre-O, o dióxido de cloro (ClO_2), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidróxido de sódio (NaOH) que têm como objetivo principal a oxidação da lignina residual (COLODETTE; GOMES, 2015).

No branqueamento de polpa de folhosas, como o eucalipto, é comum nos estágios alcalinos o uso de extração oxidativa com peróxido de hidrogênio, H_2O_2 -EP seguida de peroxidação (P), ao passo que, na polpa de coníferas (*pinus*), é mais usual o uso de oxigênio – EO ou EPO (COLODETTE; GOMES, 2015). Há, entretanto, fábricas que fazem o uso de extração alcalina com oxigênio no branqueamento de polpa de *eucalipto* (QUEZADA et al., 2014, 2015)

De qualquer forma, em cada estágio, são gerados filtrados ricos em matéria orgânica suspensa (fibras) e dissolvida (orgânica e inorgânica) que conferem elevada toxicidade e cor (AMARAL et al., 2013; COIMBRA et al., 2021; COLODETTE; GOMES, 2015). Em geral, a composição dos filtrados alcalinos de celulose kraft (FACK) será constituída de compostos orgânicos advindos de reações álcali, das reações oxidativas com a lignina e com carboidratos presentes na polpa e de metais originados da madeira ou dos químicos adicionados.

Na literatura científica, não há muito estudos sobre o tratamento de efluentes FACK, sendo mais comum trabalhos que estudaram o tratamento do efluente geral de fábrica. Das tecnologias relatadas no tratamento desse filtrado estão a eletrocoagulação (COIMBRA et al., 2021), adsorção em carvão ativado (AMARAL; LANGE; BORGES, 2015), por membranas em ultrafiltração (QUEZADA et al., 2014, 2015), em biorreator de membranas (AMARAL; LANGE; BORGES, 2012) ou por ozonização (CHAPARRO; PIRES, 2015). Essas tecnologias, embora apresentam boas eficiências de remoção de poluentes, chegando a apresentar aumento da biodegradabilidade de FACK em quase 200% após tratamento (COIMBRA et al., 2021), são caras, geram subprodutos tóxicos e, por vezes, são de complicada operação e manutenção.

Por outro lado, o uso tecnologias de tratamento ecologicamente corretas e de baixo custo, como a biorremediação, tem sido uma alternativa sustentável e eficaz na redução da concentração de poluentes com o auxílio de plantas e de microrganismos (ANSARI et al., 2020).

Parâmetro	Sequência de branqueamento*		Parâmetro	Sequência de branqueamento*	
	PreO ₂ (D _{HT}) (EP)DP	PreO ₂ D(EPO) DD		PreO ₂ (D _{HT}) (EP)DP	PreO ₂ D(EPO) DD
pH	11-11,8 ^{a, b}	10 ^c	Sódio (mg L ⁻¹)	—	707 ^c
DQO _{solúvel} (mg L ⁻¹)	1455-1622 ^{a, b}	1890 ^c	Magnésio (mg L ⁻¹)	—	2,2 ^c
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	739-741 ^{a, b}	—	Potássio (mg L ⁻¹)	—	51,3 ^c
DBO ₅ /DQO	0,26-0,46 ^{a, b}	—	Sulfatos (mg L ⁻¹)	—	250 ^c
COT (mg L ⁻¹)	794 ^a	—	Cobre (mg L ⁻¹)	—	—
Cor real (uH)	357-629 ^{a, b}	850 ^c	Manganês (mg L ⁻¹)	—	0,1 ^c
Alcalinidade (mg L ⁻¹)	1760 ^b	—	Ferro (mg L ⁻¹)	0,11-0,96 ^{a, b}	—
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	5969 ^b	—	Alumínio (mg L ⁻¹)	< 0,006 ^a	0,2 ^c
Sólidos Suspensos Totais (mg L ⁻¹)	107-1027 ^{a, b}	—	Cádmio (mg L ⁻¹)	< 0,005 ^b	—
NT (mg L ⁻¹)	2,7 ^b	—	Zinco (mg L ⁻¹)	0,005 ^b	—
PT (mg L ⁻¹)	11 ^b	—	Chumbo (mg L ⁻¹)	< 0,05 ^b	—
Fenóis (mg L ⁻¹)	423 ^a	—	Cromo (mg L ⁻¹)	< 0,01 ^b	—
Cloretos (mg L ⁻¹)	477 ^b	—	Bário (mg L ⁻¹)	—	0,02 ^c

Tabela 1: Caracterização físico-química de filtrados alcalinos de celulose kraft (FACK) de eucalipto^a Coimbra et al. (2021), ^b Amaral et al. (2013), ^c Quezada et al. (2015). NT: Nitrogênio Total. PT: Fósforo Total. DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio. DQO: Demanda Química de Oxigênio. COT: Carbono Orgânico total. * Filtrado coletado no primeiro estágio alcalino (EP ou EPO).

Nesse sentido, a fitorremediação é interessante, por justamente se escoltar nessas características e vem sendo utilizada no tratamento de águas residuárias reais altamente tóxicas como a de curtume (BHAEGAVA; MISHRA, 2018; CHOWDHARY et al., 2018), de indústria têxtil (KHANDARE; GOVINDWAR, 2015) ou de efluentes de celulose e papel (ARIVOLI; MOHANRAJ; SEENIVASAN, 2015; DAS; MAZUMDAR, 2016; DAVAMANI et al., 2021; KUMAR; CHOPRA, 2016; KUMAR; SINGH; KUMAR, 2019, 2020; MAZUMDAR; DAS, 2021; MD YUSOFF et al., 2019; MISHRA et al., 2013; RANI et al., 2011; SHARMA; TRIPATHI; CHANDRA, 2021; SINGH et al., 2021). Dos poluentes removidos por fitorremediação hidropônica, a remoção de metais pesados tem como um dos principais mecanismos a fitoextração, uma grande responsável pela retirada do meio e acúmulo desses elementos nos tecidos vegetais (ANSARI et al., 2021). Além disso, uma planta é considerada uma

ideal fitoextratora de metal se apresentar uma rápida taxa de crescimento e ser capaz de tolerar, por mecanismos de exclusão e absorção, esses poluentes do ambiente (FRYZOVA et al., 2017).

A fitorremediação, em hidroponia ou por Sistemas Alagados Construídos (SACs), é amplamente empregada no tratamento de águas residuárias contaminadas por metais (ARIVOLI; MOHANRAJ; SEENIVASAN, 2015; CHEN et al., 2020; KUMAR; SINGH; KUMAR, 2019, 2020; MAZUMDAR; DAS, 2021; MISHRA et al., 2013; RANI et al., 2011; SOUZA et al., 2018, 2019). Não há, porém, relatos na literatura do uso de fitorremediação, pelos dois sistemas, que trataram especificamente filtrados de branqueamento de celulose. Os estudos existentes de fitorremediação de efluentes da indústria de celulose e papel foram realizados com efluentes gerais, antes ou após à ETEs das fábricas.

Desses trabalhos, a grande maioria estudaram a fitorremediação em condições hidropônicas (DAS; MAZUMDAR, 2016; DAVAMANI et al., 2021; KUMAR; CHOPRA, 2016; KUMAR; SINGH; KUMAR, 2019, 2020; MAZUMDAR; DAS, 2021; MISHRA et al., 2013; SHARMA; TRIPATHI; CHANDRA, 2021; SINGH et al., 2021), com apenas três estudos que utilizaram o sistema SAC, todos com escoamento subsuperficial, em arranjo vertical- SAC-VF (ARIVOLI; MOHANRAJ; SEENIVASAN, 2015) ou horizontal – SAC-HF (MD YUSOFF et al., 2019; RANI et al., 2011). Ademais, dois destes estudos foram realizados *in-situ*, próximo às fabricas (ARIVOLI; MOHANRAJ; SEENIVASAN, 2015; SHARMA; TRIPATHI; CHANDRA, 2021).

Ao todo, as três classes de macrófitas, quanto ao seu hábitat estrutural em ambientes aquáticos, foram utilizadas nesses estudos, que incluem espécies flutuantes, emergentes ou submersas (EKPERUSI; SIKOKI; NWACHUKWU, 2019). As espécies *Alternanthera philoxeroides*, *Canna indica*, *Centella asiática*, *Chrysopogon zizanioides*, *Eclipta alba*, *Eichhornia crassipes*, *Erianthus arundinaceus*, *Hydrilla verticillata*, *Pistia stratiotes*, *Jussiaea repens*, *Lemna minor*, *Phragmites australis*, *Salvinia cucullata*, *Scirpus grossus*, *Trapa Natans* e *Typha angustifolia*, apresentaram, em todos eles, diferentes eficiências na remoção de metais pesados (Tabela 2). Essas diferenças de comportamentos são esperadas porque, além da influência da composição da água residuária, cada espécie de planta pode apresentar mecanismos próprios de absorção ou exclusão de metais num determinado meio (OLGUÍN; SÁNCHEZ-GALVÁN, 2012; VYMAZAL; BŘEZINOVÁ, 2015).

Além disso, há estudos que utilizaram efluentes de indústrias de produção de celulose e papel (C&P) e efluentes de indústrias que produziam somente papel, embora em alguns dos estudos que mencionam o uso de efluentes C&P, não fica claro se de fato o efluente é de uma fábrica integrada ou somente de produção de celulose. Em geral, dos sistemas de fitorremediação, o SAC-VF obteve o melhor desempenho com pelo menos 50% de remoção de todos os metais analisados (Tabela 2). Além disso, a *E. crassipes* foi a espécie mais estudada com três trabalhos de fitorremediação hidropônica e, entre as

espécies, as menores remoções de metais ocorreram com a *S. cucullata* em hidroponia, enquanto as máximas variaram de acordo com o metal e a macrófita utilizada.

Efluentes de produção de C&P foram coletados nas saídas dos tratamentos primário (RANI et al., 2011) e secundário (MD YUSOF et al., 2019) das ETEs nas fábricas e, utilizados na avaliação de SAC-HFs quanto à remoção de matéria orgânica, cor e sólidos suspensos. MD Yusof et al. (2019) operando o sistema com a espécie *S. grossus* ao longo de 95 dias e, em um tempo de retenção hidráulica (TRH) de 5 dias, observaram remoções de 66,1, 55,8 e 87,3% para demanda química de oxigênio (DQO), cor e sólidos suspensos (SS), respectivamente, no sistema plantado em comparação com apenas 62,4, 44,4, 84,8% sem a presença da macrófita.

Rani et al. (2011) avaliou a eficácia do sistema com as espécies *T. angustifolia* e *C. indica* plantadas em conjunto num SAC-HF, ao longo de dois anos de operação, no tratamento de efluentes de C&P durante o verão e inverno, monitorados com TRHs consecutivos de 1,5, 3,5 e 6,5 dias. Os autores observaram que a condição hidráulica ideal foi de 3,5 dias para as duas estações e que as duas macrófitas mostraram-se bem adaptadas, em termos de sobrevivência e crescimento nas águas residuárias. A remoção máxima da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), DQO, cor e sólidos totais (ST) foi de 80%, 86,6%, 89,4% e 87,6% durante o verão e de 72,1%, 70,9%, 74,9% e 72,2% durante o inverno, respectivamente.

O desempenho da fitorremediação, em hidroponia, com o uso da alface-d'água (*P. stratiotes*) foi avaliado por Singh et al. (2021) na remoção de poluentes físico-químicos de efluentes de produção de papel. Para tanto, foram conduzidos tratamentos em diluições de 0% (controle), 25%, 50%, 75% e 100% (v/v) de efluente sob luz natural com regime de dia/noite. No geral, os autores observaram que a melhor diluição ocorreu em 75% do efluente tanto nas remoções dos poluentes quanto no maior crescimento em biomassa atingido pela *P. stratiotes*.

Kumar, Singh e Chopra (2018) também utilizaram diluições diferentes de efluentes de produção de papel e avaliaram o uso da *E. crassipes* na remoção de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e cátions metálicos ao longo de 60 dias. A melhor diluição ocorreu em 50% do efluente na qual a espécie atingiu a maior altura (120,73 cm) e crescimento em biomassa (383,54 g kg⁻¹) com remoções de DQO (85,66%), N (89,27%), P (72,39%), Ca²⁺ (51,79%), Mg²⁺ (51,02%), Na⁺ (57,10%) e K⁺ (71,47%).

Outros estudos tiveram como foco principal demonstrar a eficiência de remoção de metais pesados por fitorremediação em sistemas hidropônicos ou por SACs (ARIVOLI; MOHANRAJ; SEENIVASAN, 2015; DAS; MAZUMDAR, 2016; DAVAMANI et al., 2021; KUMAR; CHOPRA, 2016; KUMAR; SINGH; KUMAR, 2019, 2020; MAZUMDAR; DAS, 2021; MISHRA et al., 2013; SHARMA; TRIPATHI; CHANDRA, 2021). Nesses trabalhos, as concentrações dos metais pesados variaram muito de um efluente para outro com intervalos de concentrações de 1,56-98,2 mg L⁻¹; 0,23-57,3 mg L⁻¹; 0,21-251,8 mg L⁻¹; 0,377-5,3 mg

L⁻¹; 0,0128-10,36 mg L⁻¹; 0,06-7,01 mg L⁻¹; 0,32-1,84 mg L⁻¹, 0,03-2,06 mg L⁻¹ e 0,46-2,37 mg L⁻¹ para ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), cádmio (Cd), níquel (Ni), cromo (Cr), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg) respectivamente (Tabela 2). Apenas um estudo avaliou a remoção de arsênio (As) em hidroponia, cuja concentração inicial era 0,59 mg L⁻¹ (SHARMA; TRIPATHI; CHANDRA, 2021).

A máxima remoção de Fe (96,2%) ocorreu com a espécie *E. crassipes* em sistema hidropônico, ao passo que, os metais Mn e Cu foram mais eficientemente removidos pelas espécies *P. stratiotes* (92,7%) e *E. arundinaceus* (84,1%) em hidroponia e SAC-VF, respectivamente. Para os demais metais, as máximas remoções de Zn (97,2 %), Cd (95,2 %), Ni (73,3 %), Cr (38 %), Pb (94,7 %) e Hg (66,7 %) ocorreram com as espécies *E. crassipes*, *C. zizanioides*, *E. arundinaceus*, *S. asiatica*, *C. zizanioides* e *L. minor*.

Efluente (Conc.)	Macrófita	Sistema	Concentração de metal pesado no afluente, em mg L ⁻¹ (Remoção do metal após fitorremediação)									Referência
			Fe	Cu	Mn	Zn	Cd	Ni	Cr	Pb	Hg	
C&P ^a (100 %)	<i>T. angustifolia</i>	SAC-VF 1 ano	(71,2 %)	(83,7 %)	(67,1 %)	(72,7 %)	(76,7 %)	(72,6 %)	—	—	—	Arivoli, Mohanraj, Seenivasan (2015)
	<i>E. arundinaceus</i>		(75,0 %)	(84,1 %)	(57,1 %)	(74,4 %)	(68,8 %)	(73,3 %)	—	—	—	
	<i>P. australis</i>		(71,7 %)	(72,4 %)	(53,8 %)	(64,8 %)	(76,6 %)	(70 %)	—	—	—	
C&P ^b (25 %)	<i>S. cucullata</i>	Hidroponia 28 dias	3,90 (33,8 %)	0,684 (17,7 %)	230 (2,6 %)	0,377 (40 %)	0,596 (12,4 %)	2,98 (24,5 %)	1,43 (0,7 %)	0,032 (37,5 %)	—	Das, Mazumdar, (2016)
Papel ^c EB (100 %)	<i>C. zizanioides</i>	Hidroponia 40 dias c/ aeração	—	—	—	—	(33,1 %)	—	—	(54,2 %)	—	Davamani et al. (2021)
		Hidroponia 40 dias S/ aeração	—	—	—	—	(27,4 %)	—	—	(51,2 %)	—	
		Hidroponia 40 dias c/ aeração	—	—	—	—	(95,2 %)	—	—	(94,7 %)	—	
		Hidroponia 40 dias s/ aeração	—	—	—	—	(80,9 %)	—	—	(90,6 %)	—	
Papel ^b (50 %)	<i>T. natans</i>	Hidroponia 60 dias	5,8 (56,8 %)	4,9 (20,4 %)	—	5,26 (45,1 %)	2,05 (20,5 %)	1,65 (21,8 %)	—	2,06 (29,1 %)	—	Kumar, Chopra, (2016)
Papel (75 %)	<i>P. stratiotes</i>	Hidroponia 40 dias	4,530 (70,5 %)	1,557 (42,8 %)	2,717 (92,7 %)	2,470 (85 %)	0,773 (0,65 %)	—	—	0,360 (s/r)	—	Kumar, Singh, Kumar, (2019)
Papel (50 %)	<i>E. crassipes</i>	Hidroponia 32 dias	3,04 (96,2 %)	0,92 (60 %)	2,56 (91,1 %)	1,36 (97,2 %)	0,25 (4,2 %)	—	0,32 (s/r)	0,17 (s/r)	—	Kumar, Singh, Kumar (2020)
C&P ^{b, c} (25 %)	<i>C. asiatica</i>	Hidroponia 28 dias	4,15 (43,4 %)	1,32 (52,2 %)	251,8 (5,87 %)	—	0,97 (36 %)	3,25 (55,3 %)	1,84 (38 %)	—	—	Mazumdar, Das, (2021)

Papel ^d (100 %)	<i>E. crassipes</i>	Hidroponia 20 dias	–	(63,6 %)	–	–	–	–	–	–	(60,8 %)	Mishra et al. (2013)
	<i>H. verticillata</i>		–	(60,8 %)	–	–	–	–	–	–	(60,8 %)	
	<i>J. repens</i>		–	(60,8 %)	–	–	–	–	–	–	(58,7 %)	
	<i>L. minor</i>		–	(71,4 %)	–	–	–	–	–	–	(66,5 %)	
	<i>P. stratiotes</i>		–	(30,4 %)	–	–	–	–	–	–	(60,8 %)	
	<i>T. natans</i>		–	(21,7 %)	–	–	–	–	–	–	–	
C&P ^{b, c}	<i>E. alba</i> <i>A. philoxe- roide</i>	Hidroponia	98,2 (65,7 %)	57,3 (47,6 %)	29,3 (68,3 %)	5,3 (76,5 %)	10,4 (55,3 %)	7,01 (71 %)	–	1,03 (92,2 %)	2,37 (66,7 %)	Sharma, Tri- pathi, Chandra, (2021)

^a Concentrações iniciais de Fe: 1,56 mg L⁻¹, Cu: 0,246 mg L⁻¹, Mn: 0,21 mg L⁻¹, Zn: 0,39 mg L⁻¹, Cd: 0,0128 mg L⁻¹ e Ni: 0,06 mg L⁻¹. ^b Concentração/diluição do efluente em que os autores reportam o maior crescimento das plantas. ^c Estudo feito com os efluentes brutos (EB) e já tratados (ET) em fábrica, mas que no experimento não foram diluídos (100%) com concentrações iniciais de EB: Cd: 1,9 mg L⁻¹ e Pb: 2,01 mg L⁻¹ e com concentrações iniciais de ET: Cd: 0,42 mg L⁻¹ e Pb: 0,96 mg L⁻¹. ^d Concentrações de Hg: 0,46 mg L⁻¹, Cu: 0,23 mg L⁻¹. s/r: Tratamento sem remoção (0%).

Tabela 2: Comparação de eficiências de remoção, por fitorremediação, de metais pesados em efluentes de celulose e papel

Das e Mazumdar (2016) remediaram efluentes de C&P por 28 dias com *Salvinia cucullata* em diluições de 25%, 50%, 75% e 100% (v/v). A macrófita sobreviveu em todas as concentrações, mas floresceu melhor em 25%, onde resistiu mais aos danos oxidativos. As raízes acumularam mais Cr, Cu, Pb e Zn em todas as diluições, enquanto para Fe o acúmulo foi predominante nas raízes, independentemente da concentração. Os metais acumulados superaram os níveis fitotóxicos, indicando tolerância da espécie.

Mazumdar e Das (2021) observaram que *Centella asiatica* apresentou maior crescimento na diluição de 25%, reduzindo até 55,3% de Ni e 52,2% de Cu. O acúmulo de metais foi maior nas raízes, indicando uma estratégia de exclusão para evitar fitotoxicidade nas partes aéreas. Kumar e Chopra (2016) testaram *T. natans* na remoção de metais pesados de efluentes de papel. Em 60 dias, os teores de Cd, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn reduziram significativamente, com maior eficiência nas diluições de 25% e 50% nos primeiros 45 dias. Nas maiores concentrações (75% e 100%), a remoção foi menor, sugerindo que a espécie tolera melhor os metais em menores diluições e curtos períodos de exposição.

Kumar, Singh e Kumar (2019) avaliaram a absorção de metais pesados por *Pistia stratiotes* em efluentes de fábricas de papel, cultivando a macrófita em hidroponia com diluições de 0% (controle), 25%, 50%, 75% e 100%. A regressão linear múltipla indicou maior acúmulo de Mn em relação a Fe e Cu, sendo que o fator de bioconcentração (FB) do Cu foi inferior a 1, enquanto para Fe e Mn superou 5. A remoção foi mais eficiente em 75% do efluente. Em estudo similar com *Eichhornia crassipes*, os mesmos autores verificaram

que a diluição de 50% em 32 dias foi a mais eficiente, com maior remoção de Fe ($Fe > Mn > Cu$) (Kumar, Singh e Kumar, 2020).

A toxicidade dos efluentes de celulose e papel tem levado a estudos sobre diluições ideais, mas pesquisas com efluentes brutos (100%) também obtiveram bons resultados. Arivoli, Mohanraj e Seenivasan (2015) usaram um SAC vertical (SAC-VF) in situ com *P. australis*, *T. angustifolia* e *E. arundinaceus*, operado por um ano (TRH = 24h), removendo 50%-84% de Fe, Cu, Mn, Zn, Ni e Cd. *P. australis* destacou-se na translocação de Fe, Cd e Mn, enquanto *T. angustifolia* apresentou os maiores FB para Cu (1300) e Mn (1300), e *P. australis* para Fe (510).

Davamani et al. (2021) utilizaram *Chrysopogon zizanioides* (vetiver) em hidroponia com efluentes tratados (ET) e brutos (EB), com e sem aeração. Em 40 dias, a maior remoção de Pb ocorreu no ET aerado (94,79%), seguido pelo ET sem aeração (90,63%), enquanto o EB aerado e não aerado apresentaram remoção de 54,23% e 51,24%, respectivamente. O padrão se repetiu para Cd. Mishra et al. (2013) testaram seis macrófitas em efluente bruto (100%), verificando redução de Cu e Hg em 20 dias. *L. minor* foi mais eficiente na remoção de Hg (66,5%) e Cu (71,4%), enquanto *E. crassipes* destacou-se para Cu (63,6%). *L. minor* também apresentou os maiores FBs (0,73 para Cu e 0,61 para Hg).

Sharma et al. (2021) usaram *Eclipta alba* e *Alternanthera philoxeroides* na fitorremediação terciária de efluentes de papel, reduzindo pelo menos 47% dos poluentes, mas apenas o As atingiu níveis aceitáveis para descarte. Mn e Fe acumularam-se mais nas raízes, enquanto Hg concentrou-se nas partes aéreas. Os estudos destacam o potencial das macrófitas na remoção de metais pesados (Fe, Cu, Mn, Zn), com eficiências variáveis conforme a espécie e as condições do sistema. A complexidade dos efluentes pode influenciar a absorção dos metais devido a interações sinérgicas e antagônicas (Mazumdar & Das, 2021).

A fitorremediação em hidroponia foi amplamente estudada, com diluições de 25%-100%, sendo as intermediárias geralmente mais eficazes. No entanto, a escolha da diluição ideal deve considerar não apenas o crescimento vegetal, mas também a eficiência na remoção dos poluentes. A absorção de metais é um processo ativo que exige energia, e o maior crescimento nem sempre implica na maior remoção de contaminantes (Olguín & Sánchez-Galván, 2012).

3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os efluentes da indústria de celulose e papel contêm metais pesados, compostos organoclorados e derivados da lignina, apresentando alta toxicidade e persistência ambiental. O tratamento adequado é essencial para minimizar impactos nos ecossistemas aquáticos e atender às regulamentações. A fitorremediação se destaca como alternativa sustentável e de baixo custo, utilizando macrófitas aquáticas para remover poluentes.

Espécies como *Eichhornia crassipes*, *Pistia stratiotes*, *Lemna minor*, *Typha angustifolia* e *Chrysopogon zizanioides* demonstraram eficiência superior a 90% na remoção de metais como Fe, Cu, Zn, Cd e Pb. A eficácia depende da carga orgânica do efluente, biodisponibilidade dos metais e resistência das plantas ao ambiente contaminado. Desafios incluem a alta carga orgânica, que pode limitar o crescimento vegetal e a remoção de metais, e a interação entre contaminantes, que afeta a eficiência do tratamento. A integração com outras tecnologias e a escolha de espécies adaptadas podem otimizar o processo. Aliada a estratégias híbridas, a fitorremediação é uma solução viável e sustentável para mitigar os impactos da indústria de celulose.

REFERÊNCIAS

- AGHDAM, M.; KARIMINIA, H.R.; SAFARI, S. Removal of lignin, COD, and color from pulp and paper wastewater using electrocoagulation. *Desalination Water Treatment*, v. 57, p. 9698–9704, 2016.
- AMARAL, M. C.; LANGE, L. C.; BORGES, C. P. Treatment of Bleach Pulp Mill Effluent by MF-MBR. *Water Environment Research*, v. 84, n. 7, p. 547–553, 2012.
- AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C.; BORGES, C. P. Evaluation of the Use of Powdered Activated Carbon in Membrane Bioreactor for the Treatment of Bleach Pulp Mill Effluent. *Water Environment Research*, v. 86, n. 9, p. 788–799, 2015.
- ARCISZEWSKI, T. J.; MCMASTER, M. E.; MUNKITTRICK, K. R. Long-Term Studies of Fish Health before and after the Closure of a Bleached Kraft Pulp Mill in Northern Ontario, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 40, n. 1, p. 162-176, 2021.
- ARIVOLI, A.; MOHANRAJ, R.; SEENIVASAN, R. Application of vertical flow constructed wetland in treatment of heavy metals from pulp and paper industry wastewater. *Environmental science and pollution research international*, v. 22, n. 17, p. 13336–13343, set. 2015.
- ASHRAFI, O.; YERUSHALMI, L.; HAGHIGHAT, F. Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. *Journal of Environmental Management*, v. 158, p. 146–157, 2015.
- ASHRAFI, O.; YERUSHALMI, L.; HAGHIGHAT, F. Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. *Journal of Environmental Management*, v. 158, p. 146–157, 2015.
- BAJPAI, P. Pulp Bleaching. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, p.465–491, 2018.
- BALABANIČ, D. et al. Raw and biologically treated paper mill wastewater effluents and the recipient surface waters: Cytotoxic and genotoxic activity and the presence of endocrine disrupting compounds. *Science of the Total Environment*, v. 574, p. 78–89, 2017.
- BARRA, R. O. et al. Endocrine Disruptor Impacts on Fish From Chile: The Influence of Wastewaters. *Frontiers in Endocrinology*, v. 12, n. March, p. 1–16, 2021.

- BASU, N. et al. Pulp and paper mill effluents contain neuroactive substances that potentially disrupt neuroendocrine control of fish reproduction. *Environmental Science & Technology*, v. 43, n. 5, p. 1635-1641, 2009.
- BHAEAGAVA, R. N.; MISHRA, S. Hexavalent chromium reduction potential of *Cellulosimicrobium* sp. isolated from common effluent treatment plant of tannery industries. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.147, p.102-109, 2018.
- BONANNO, G.; VYMAZAL, J. Compartmentalization of potentially hazardous elements in macrophytes: Insights into capacity and efficiency of accumulation. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 181, n. November 2016, p. 22–30, 2017.
- BRITT, K. H. *Handbook of pulp and paper technology*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1965, 537 p.
- CALDEIRA, D. C. D et al. A case study on the treatment and recycling of the effluent generated from a thermo-mechanical pulp mill in Brazil after the installation of a new bleaching process. *Science of The Total Environment*, v. 763, p. 142996, 2021.
- CHAMORRO, S. et al. Detection of estrogenic activity from kraft mill effluents by the yeast estrogen screen. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 84, n. 2, p. 165-169, 2010.
- CHANDRA, R.; YADAV, S.; YADAV, S. Phytoextraction potential of heavy metals by native wetland plants growing on chlorolignin containing sludge of pulp and paper industry. *Ecological Engineering*, v. 98, p. 134-145, 2017.
- CHAPARRO, T. R.; PIRES, E. C. Post-treatment of anaerobic effluent by ozone and ozone/UV of a kraft cellulose pulp mill. *Water Science and Technology*, v. 71, n. 3, p. 382–389, 2015.
- CHOUDHARY, A. K.; KUMAR, S.; SHARMA, C. Removal of chloro-organics and color from pulp and paper mill wastewater by polyaluminium chloride as coagulant. *Desalination and Water Treatment*, v.53, n.3, p.697-708, 2015.
- CHOWDHARY, P. et al. Stress response of *Triticum aestivum* L. and *Brassica juncea* L. against heavy metals growing at distillery and tannery wastewater contaminated site. *Chemosphere*, v.206, p.122-131, 2018.
- COIMBRA, E. C. L. et al. Electrocoagulation of kraft pulp bleaching filtrates to improve biotreatability. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 147, p. 346–355, 2021.
- COLODETTE, J.; GOMES, F.J. Branqueamento de polpa celulósica: Da produção da polpa marrom ao produto acabado. Editora UFV, Viçosa-MG, Brasil, 2015.
- COSTIGAN, S.L. et al. Expression profiling and gene ontology analysis in fathead minnow (*Pimephales promelas*) liver following exposure to pulp and paper mill effluents. *Aquatic Toxicology*, v. 122–123, p. 44–55, 2012.
- DAS, S.; MAZUMDAR, K. Phytoremediation potential of a novel fern, *Salvinia cucullata*, Roxb. Ex Bory, to pulp and paper mill effluent: Physiological and anatomical response. *Chemosphere*, v. 163, p. 62–72, 2016.

DAVAMANI, V. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Hydroponic phytoremediation of paperboard mill wastewater by using vetiver (*Chrysopogon zizanioides*). Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 4, p. 105528, 2021.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. Pulp bleaching – Principles and practice. Atlanta, Georgia: Tappi Press, 1996.

EKPERUSI, A. O.; SIKOKI, F. D.; NWACHUKWU, E. O. Application of common duckweed (*Lemna minor*) in phytoremediation of chemicals in the environment: State and future perspective. Chemosphere, v. 223, p. 285–309, 2019.

FREDDO, A. et al. Elementos minerais em madeiras de eucaliptos e acácia negra e sua influência na indústria de celulose kraft branqueada. Ciência Florestal, v. 9, n. 1, p. 193-209, 1999.

GRANHOLM, K.; HARJU, L.; IVASKA, A. Desorption of metal ions from kraft pulps. Part 1. Chelation of hardwood and softwood kraft pulp with EDTA. BioResources, v. 5, n. 1, p. 206-226, 2010.

GUPTA, G. et al. Pulp and paper industry–based pollutants, their health hazards and environmental risks. Current Opinion in Environmental Science & Health, v. 12, p. 48-56, 2019.

HEWITT, L.M. et al. Altered reproduction in fish exposed to pulp and paper mills effluents: roles of individual compounds and mil operating conditions. Environ.Toxicol.Chem. v.27, p.682–697, 2008.

HUANG, Q. NA et al. Effects of Mn-Cd antagonistic interaction on Cd accumulation and major agronomic traits in rice genotypes by different Mn forms. Plant Growth Regulation, v. 82, n. 2, p. 317–331, 2017.

HUBER, P.; BURNET, A.; PETIT-CONIL, M. Scale deposits in kraft pulp bleach plants with reduced water consumption: A review. Journal of Environmental Management, v.141, p.36-50, 2014.

INDÚSTRIABRASILEIRADE ÁRVORES. IBÁ Relatório 2024. Disponível em: <https://iba.org/relatorio2024.pdf>. Acessado em 08/01/2024.

JÄÄSKELÄINEN, A. et al. Reactions of aromatic structures in brightness reversion of fully-bleached eucalyptus kraft pulps. Holzforschung, v.63, n.3, p.278–281, 2009.

KAMALI, M. et al. Additive and additive-free treatment technologies for pulp and paper mill effluents: Advances, challenges and opportunities. Water Resources and Industry, v. 21, p. 100109, 2019.

KAMALI, M.; KHODAPARAST, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. Ecotoxicology and Environmental Safety, v.114, p.326–342, jun. 2015.

KAUR, D.; BHARDWAJ, N.K.; LOHCHAB, R.K. Effect of incorporation of ozone prior to ECF bleaching on pulp, paper and effluent quality. Journal of environmental management, v. 236, p. 134-145, 2019.

KHANDARE, R. V.; GOVINDWAR, S.P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. Biotechnology Advances, v. 33, n. 8, p. 1697-1714, 2015.

KRYLOVA, E. G.; GARIN, E. V. The effect of the combined action of nickel and copper ions on the initial stages of ontogenesis of *Alisma plantago-aquatica*. Regulatory Mechanisms in Biosystems, v. 11, n. 3, p. 367–371, 2020.

- KUMAR, A., DHALL, P., e KUMAR, R. Biological AOX removal of pulp mill plant effluent by *Pseudomonas Aeruginosa* – Bench study. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, v.21, n.4, p. 296–304, 2013.
- KUMAR, V.; CHOPRA, A. K. Reduction of pollution load of paper mill effluent by phytoremediation technique using water caltrop (*Trapa natans* L.). *Cogent Environmental Science*, v. 2, n. 1, p. 1–12, 2016.
- KUMAR, V.; SINGH, J.; KUMAR, P. Heavy metal uptake by water lettuce (*Pistia stratiotes* L.) from paper mill effluent (PME): experimental and prediction modeling studies. *Environmental science and pollution research international*, v. 26, n. 14, p. 14400–14413, maio 2019.
- KUMAR, V.; SINGH, J.; KUMAR, P. Regression models for removal of heavy metals by water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) from wastewater of pulp and paper processing industry. *Environmental Sustainability*, v. 3, n. 1, p. 35–44, 2020.
- LINDHOLM-LEHTO, P. et al. Refractory organic pollutants and toxicity in pulp and paper mill wastewaters. *Environmental Engineering Management*, v.20, n.5, p.293-297, 2015.
- LOUREIRO, P.E.G. et al. Discriminating the brightness stability of cellulosic pulp in relation to the final bleaching stage. *Carbohydrate Polymers*, v.88, p.726–733, 2012.
- LUNDGREN, M. S.; NOVAK, P.J. Quantification of phytoestrogens in industrial waste streams. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, v. 28, n. 11, p. 2318-2323, 2009.
- MARTINEZ, S. et al. Comparative ecotoxicity of single and binary mixtures exposures of cadmium and nickel on growth and biomarkers of *Lemna gibba*. *ECOTOXICOLOGY*, v. 30, n. 1, p. 91–103, jan. 2021.
- MAZUMDAR, K.; DAS, S. Multi-metal effluent removal by *Centella asiatica* (L) Urban: Prospects in phytoremediation. *Environmental Technology and Innovation*, v. 22, p. 101511, 2021.
- MD YUSOFF, M. F. et al. Performance of continuous pilot subsurface constructed wetland using *Scirpus grossus* for removal of COD, colour and suspended solid in recycled pulp and paper effluent. *Environmental Technology and Innovation*, v. 13, p. 346–352, 2019.
- MÉNDEZ, C.M.; ÁREA, M. C. Cinética do estágio EP no branqueamento ECF de polpas kraft. *O Papel*, v.70, n.6, p.48-56, 2009.
- MISHRA, S. et al. Physico-chemical assessment of paper mill effluent and its heavy metal remediation using aquatic macrophytes - A case study at JK Paper mill, Rayagada, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 185, n. 5, p. 4347–4359, 2013.
- MORAIS, P. et al. Extraction and preconcentration techniques for chromatographic determination of chlorophenols in environmental and food samples. *Talanta*, v. 89, p. 1-11, 2012.
- OLGUÍN, E. J.; SÁNCHEZ-GALVÁN, G. Heavy metal removal in phytofiltration and phycoremediation: the need to differentiate between bioadsorption and bioaccumulation. *New biotechnology*, v. 30, n. 1, p. 3–8, nov. 2012.
- ORREGO, R. et al. Estrogenic and anti-estrogenic effects of wood extractives present in pulp and paper mill effluents on rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, v. 99, p. 160–167, 2010.

QUEZADA, R. et al. Membrane treatment of the bleaching plant (EPO) filtrate of a kraft pulp mill. *Water Science and Technology*, v. 70, n. 5, p. 843–850, 2014.

QUEZADA, R. et al. Reuse of ultrafiltration membrane permeate and retentate of (EPO) filtrates from a kraft pulp mill bleaching plant. *Appita Journal: Journal of the Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry*, v. 68, n. 4, p. 338, 2015.

RAI, S. et al. Iron homeostasis in plants and its crosstalk with copper, zinc, and manganese. *Plant Stress*, v. 1, n. March, p. 100008, 2021.

RANI, N. et al. Purification of pulp and paper mill effluent through Typha and Canna using constructed wetlands technology. *Journal of Water Reuse and Desalination*, v. 1, n. 4, p. 237–242, 2011.

SEVCIKOVA, M. et al. Metals as a cause of oxidative stress in fish: a review. *Vet Med*, v. 56, n. 11, p. 537–546, 2011.

SHARMA, A. et al. Xylanase and laccase based enzymatic kraft pulp bleaching reduces adsorbable organic halogen (AOX) in bleach effluents: A pilot scale study. *Bioresource Technology*, v.169, p.96–102, 2014.

SHARMA, N.; BHARDWAJ, N. K.; SINGH, R. B. P. Environmental issues of pulp bleaching and prospects of peracetic acid pulp bleaching: A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 256, p. 120338, 2020.

SHARMA, N.; BHARDWAJ, N. K.; SINGH, R. B. P. Environmental issues of pulp bleaching and prospects of peracetic acid pulp bleaching: A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 256, p. 120338, 2020.

SHARMA, P. et al. Role of microbial community and metal-binding proteins in phytoremediation of heavy metals from industrial wastewater. *Bioresource Technology*, v. 326, n. November 2020, p. 124750, 2021.

SHARMA, P.; TRIPATHI, S.; CHANDRA, R. Highly efficient phytoremediation potential of metal and metalloids from the pulp paper industry waste employing *Eclipta alba* (L) and *Alternanthera philoxeroides* (L): Biosorption and pollution reduction. *Bioresource Technology*, v. 319, n. August 2020, p. 124147, 2021.

SHARMA, P.; TRIPATHI, S.; CHANDRA, R. Highly efficient phytoremediation potential of metal and metalloids from the pulp paper industry waste employing *Eclipta alba* (L) and *Alternanthera philoxeroides* (L): Biosorption and pollution reduction. *Bioresource Technology*, v. 319, n. August 2020, p. 124147, 2021.

SHARMA, P.; TRIPATHI, S.; CHANDRA, R. Phytoremediation potential of heavy metal accumulator plants for waste management in the pulp and paper industry. *Heliyon*, v. 6, n. 7, p. e04559, 2020.

SHARMA, P.; TRIPATHI, S.; CHANDRA, R. Phytoremediation potential of heavy metal accumulator plants for waste management in the pulp and paper industry. *Heliyon*, v. 6, n. 7, p. e04559, 2020.

SINGH, A. K.; CHANDRA, R. Pollutants released from the pulp paper industry: Aquatic toxicity and their health hazards. *Aquatic toxicology*, 211, 202–216, 2019.

SINGH, J. et al. An experimental investigation on phytoremediation performance of water lettuce (*Pistia stratiotes* L.) for pollutants removal from paper mill effluent. *Water Environment Research*, 2021.

TARKKANEN, S., ALLEN, R.; FISKARI, J. Oxidative degradation of AOX in softwood-based kraft mill effluents from ECF bleaching. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, v.27, n4, p.707–713, 2012.

TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, R. Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 78, n. May, p. 764–772, 2017.

VYMAZAL, J. Concentration is not enough to evaluate accumulation of heavy metals and nutrients in plants. *Science of the Total Environment*, v. 544, p. 495–498, 2016.

YIN, Y. et al. The influence of light intensity and photoperiod on duckweed biomass and starch accumulation for bioethanol production. *Bioresource Technology*, v. 187, p. 84–90, 2015.

ZHAO, H. et al. Cooperative decomposition of hydrogen peroxide by lignin-combined transition metals in pulp bleaching. *BioResources*, v. 13, n. 2, p. 3922-3931, 2018.