

# O papel do ozônio na remoção dos ácidos hexenurônicos e na deslignificação durante o branqueamento ECF de polpa kraft de eucalipto

*The role of ozone in removal of hexenuronic acids and delignification during ECF bleaching of kraft eucalyptus pulp*

EL papel de ozonio en la remoción de los ácidos hexenurónicos y en la deslignificación durante el blanqueamiento ECF de pulpa kraft de eucalipto

\* **Prêmio Kvaerner Pulping** – entregue ao melhor trabalho voltado ao desenvolvimento dos processos de cozimento, lavagem e branqueamento de pastas celulósicas, especialmente os que resultarem em redução de custos de produção e de impactos ambientais. Não será concedido a empresas concorrentes.

**Autor:** Marcelo Rodrigues da Silva, Fabrício José da Silva - Votorantim Celulose e Papel, Jacareí – São Paulo

**Palavras-chaves:** Branqueamento ECF, ozônio, consistência, estágio ácido, ácidos hexenurônicos

## Resumo

A melhor eficiência de remoção dos ácidos hexenurônicos no início do branqueamento constitui uma alternativa para a redução da carga de cloro ativo total do branqueamento, tendo em vista que a quantidade de lignina residual após a deslignificação com oxigênio é pequena.

A proposta do presente trabalho foi avaliar os efeitos da consistência do estágio de ozônio na eficiência de deslignificação, após a remoção dos ácidos hexenurônicos, durante o branqueamento ECF de polpa kraft de eucalipto. A inclusão de uma etapa de hidrólise ácida, antes da ozonólise, foi estudada para melhor avaliar a remoção dos ácidos hexenurônicos.

Os resultados obtidos mostram que o estágio de ozonólise obteve uma menor eficiência quando os ácidos hexenurônicos são removidos, no entanto, a ozonólise realizada à alta consistência sofre uma menor influência deste efeito. A redução do número kappa foi 29% superior com ozônio em alta consistência do que em média consistência. A inclusão de uma etapa de hidrólise ácida permitiu uma redução de até 48% na carga de cloro ativo total no branqueamento. A seqüência OAZ<sub>HC</sub>DP<sub>p</sub> com ozônio em alta consistência, mostrou ser a mais eficiente nos consumos de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio.

## ABSTRACT

*The hexenuronic acid removal in the beginning of bleaching is an alternative to reduce chemicals bleaching consumption. This is reinforced by lower residual lignin content in the post-oxygen pulp. This paper's main objective is to evaluate the ozone consistency effects on its delignification efficiency, after the hexenuronic acid removal, during the eucalyptus kraft ECF bleaching. The implementation of acid stage before of ozone stage was used as way to remove hexenuronic acid from pulp. The results shown the ozone stage achieved a low efficiency when the hexenuronic acids are removed, however, the high consistency ozone stage obtained a lower influence of this effect. The kappa number reduction obtained at high consistency ozone stage was around 29% higher in relation to medium consistency ozone stage. The acid stage implementation allowed a reduction around 48% in the total active chlorine charge in the bleaching. The OAZ<sub>HC</sub>DP<sub>p</sub> sequence with high consistency ozone stage, shown be more effective in chemicals bleaching savings.*

**Key-words:** ECF Bleaching, ozone stage, consistency, acid stage, hexenuronic acids

## Introdução

O ozônio é conhecido como sendo um forte oxidante, que reage facilmente com quase todos os compostos orgânicos, incluindo materiais lignocelulósicos. De todos os elementos e íons, o ozônio possui o segundo maior potencial padrão de oxidação, -2,07 elétron-volt, o qual é somente excedido pelo do flúor, -2,87 elétron-volt.

O uso do ozônio como agente alvejante de substâncias fibrosas, inclu-

indo aquelas usadas para fabricação de papel, iniciou-se em 1889, quando se submetiam as fibras a uma mistura de gases de cloro e ozônio (BRIN e BRIN; OSAWA, citados por BYRD JR. et al., 1992).

COURCHENE et al., 2002, reportam que uma substituição parcial da carga de dióxido de cloro pode ser atingida utilizando-se ozônio, o que gera, segundo os autores, economia no custo de reagentes químicos, aumento da

capacidade do gerador de dióxido de cloro e redução na geração de AOX e cor dos efluentes.

PEREIRA et al., 2000, avaliando os fatores que afetam a eficiência do branqueamento com ozônio de uma polpa *kraft* e *kraft-O* de eucalipto, reportam que a eficiência do branqueamento com ozônio (1) melhora com o aumento do teor de lignina residual da polpa, (2) reduz com a adição de metais de transição, sendo o manganês o mais deletério, e (3) não se altera, significativamente, quando a polpa é pré-tratada com algum agente oxidante.

O uso do ozônio como agente de deslignificação pode seguir o mecanismo de "Criegee", onde o ataque do ozônio à lignina é fundamentado na combinação da molécula de ozônio com as duplas ligações do anel aromático da lignina, formando um "ozonídeo", o qual se cliva em dois fragmentos: um composto carbonílico e um composto denominado "zwitterion", figura 1 (GO-

DSAY, 1985). A reação do ozônio com a dupla ligação da lignina elimina a sua característica de aromaticidade, diminuindo sua absorção de luz na faixa visível do espectro eletromagnético.

Em 1995, descobriu-se que os ácidos hexenurônicos (AHex) eram gerados durante cozimentos alcalinos e que esses possuíam a propriedade de consumir reagentes químicos do branqueamento, entre eles, o ozônio. Desta descoberta, surgiram algumas explicações para os problemas de branqueabilidade de diferentes polpas, além de elucidaciones para os problemas de reversão de alvura e incrustações à base de oxalato de cálcio.

Um tratamento ácido foi indicado como sendo uma forma de remover ácidos hexenurônicos da polpa, devido à sua eficiência em dissolver ligações de éter, existentes entre moléculas de lignina residual e ácidos hexenurônicos, figura 2 (JIANG et al., 2000).

Um tratamento ácido suave da pol-

pa *kraft* marrom ou pré-deslignificada com O<sub>2</sub> remove de 20 a 60 mmol/kg de AHex e leva à redução de 2 a 7 unidades do número kappa, dependendo do tipo de polpa (VUORINEN et al., 1996). Uma experiência industrial na Finlândia mostrou uma redução de número kappa no estágio ácido de 3,5 unidades, em média, correspondendo à remoção de 70% dos AHex (SILTALA et al., 1998). Em outra experiência industrial finlandesa, a utilização do estágio ácido reduziu 2,5 unidades no número kappa, com uma redução de 24,8 mmol/kg de AHex (OLAVI et al., 1999). Em fábrica brasileira de polpa *kraft* de eucalipto, o estágio ácido localizado após a pré-deslignificação com O<sub>2</sub> resultou em redução média de número kappa de 2,4 unidades (RATNIEKS et al., 2000). Neste caso, os autores não reportaram a redução equivalente no teor de AHex.

Os dois principais produtos identificados nos filtrados de um estágio ácido foram o ácido 2-furóico e o 5-for-

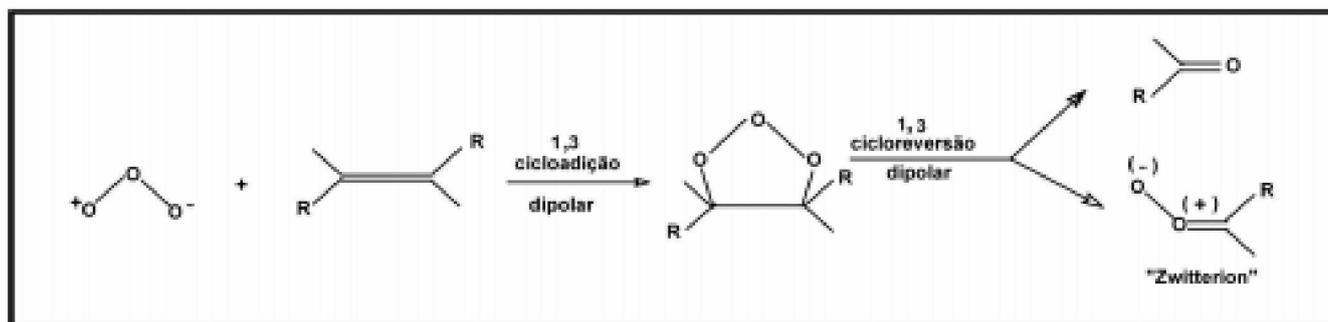


Figura 1 - Ilustração do ataque às estruturas olefínicas da lignina pelo ozônio, segundo o mecanismo de Criegee.

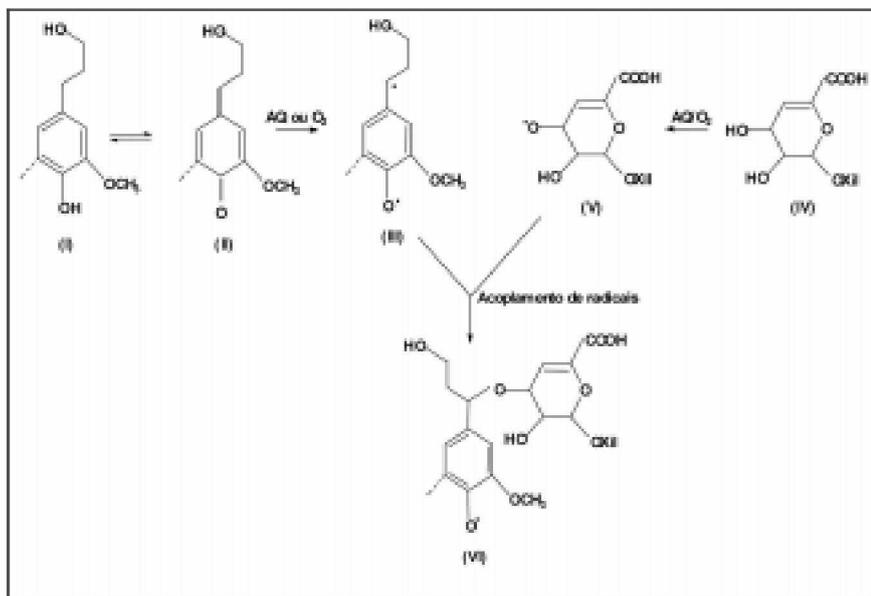


Figura 2 - Formação de ligação covalente entre AHex e a lignina, conforme proposto por JIANG et al. (2000). (I) lignina, (II) quinona metídeo, (III) e (V) radicais intermediários, (IV) AHex e (VI) produto contendo ligação covalente.

mil-2-furóico, derivados da degradação dos AHex (VUORINEN et al., 1996). Não foram identificados produtos de degradação provenientes da lignina, o que confirma que a queda do número kappa durante a hidrólise ácida se deve à degradação dos AHex presentes nas xilanas, e não à remoção de lignina.

A reação do ozônio com os ácidos hexenurônicos, ocorre pelo ataque dos sítios de alta densidade eletrônica na estrutura dos AHex. Para as reações com ozônio, existem dois diferentes mecanismos de oxidação dos AHex, que dão origem ao ácido oxálico, à dialdose e aos derivados de ácidos urônicos (Figura 3) (VUORINEN et al., 1997).

O ácido oxálico reage com íons de cálcio, formando sais insolúveis de oxalato de cálcio. Incrustações à base de oxalato de cálcio trazem sérias conse-

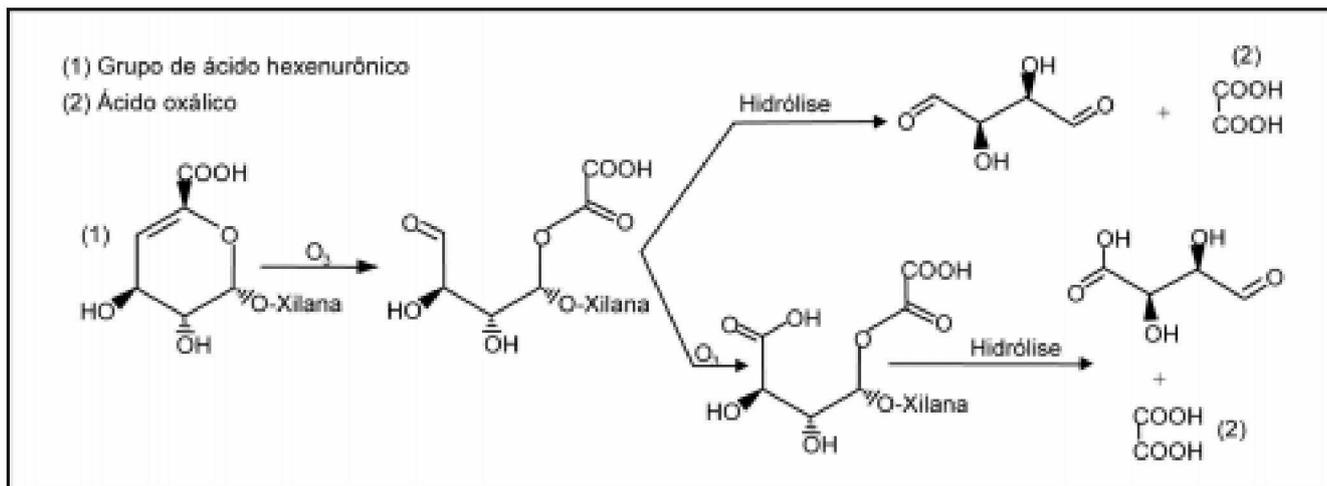


Figura 3 - Formação de ácido oxálico pela degradação de ácidos hexenurônicos com ozônio

qüências aos processos de produção de celulose branqueada, especialmente àqueles com circuitos de água parcialmente fechados. O ácido oxálico é proveniente das reações de oxidação da lignina e dos AHex, mas as reações com a lignina são a principal fonte durante o branqueamento da polpa celulósica (ELSANDER et al., 2000).

O objetivo deste trabalho é mostrar o efeito dos ácidos hexenurônicos sobre a eficiência de um estágio de branqueamento com ozônio.

### Metodologia Dados Industriais

Em setembro do ano 2000 foi implantada a hidrólise ácida na linha de branqueamento B da VCP-Jacareí, originando a seqüência (OO)AZD(Pp).

As condições de operação da hidrólise ácida estão em torno de um pH de 3,5, temperatura de 90°C e tempo de 120 minutos.

O estágio de ozônio opera em média consistência, a uma carga em torno de 5 kg/tsa, temperatura menor do que 50°C e um pH menor/igual a 3,0. O circuito de filtrados da planta operou tanto no modo aberto (10 m<sup>3</sup>/tsa) e fechado (5 m<sup>3</sup>/tsa).

### Dados Laboratoriais

Foi utilizada uma polpa *kraft* industrial de eucalipto, coletada após a pré-

deslignificação com oxigênio. A amostra de polpa foi exaustivamente lavada com água destilada e, posteriormente, caracterizada em termos de número kappa, viscosidade e alvura (Quadro 1).

Foram utilizados reagentes químicos grau p.a., à exceção do peróxido de hidrogênio, que foi usado na forma do produto comercial a 50% de concentração, do dióxido de cloro, que foi produzido livre de cloro molecular, na concentração de 6 - 8 g/L, pela acidificação do clorito de sódio, e do ozônio, produzido em laboratório, na concentração de cerca de 5% base oxigênio total.

As seqüências simuladas foram OZ<sub>MC</sub>DP<sub>p</sub>, OAZ<sub>MC</sub>DP<sub>p</sub>, OZ<sub>HC</sub>DP<sub>p</sub> e OA-Z<sub>HC</sub>DP<sub>p</sub>.

### Estágio de hidrólise ácida (A)

A hidrólise ácida foi realizada utilizando um pH de 3,0, temperatura 95 °C e tempo 120 minutos. A consistência da reação foi mantida constante a 12%.

Essa etapa foi realizada em um reator/misturador Mark V, fabricado pela Quantum Technologies, com amostras de 250 g a.s. de polpa. A polpa foi depositada no reator, na consistência adequada, e aquecida até a temperatura desejada. Atingida a temperatura e sob o efeito de agitação constante, foram injetadas as cargas preestabelecidas de ácido sulfúrico, para ajuste do pH. A

mistura foi mantida sob agitação intermitente, pelo tempo desejado, e após completado o tempo de reação, 40 mL de amostra de licor foram retirados da polpa, para análise de pH. A polpa foi lavada com excesso de água destilada, à temperatura ambiente.

### Estágio de ozonólise (Z)

O estágio de ozonólise à alta consistência (Z<sub>HC</sub>) foi realizado em reator de vidro rotatório, com amostras de 25 g a.s., nas condições apresentadas no Quadro 2. A polpa foi acidificada até pH 3,0 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, na consistência de 6%. A mistura foi mantida neste pH por cerca de 5 min e, então, desaguada até a consistência de 45% em centrífuga. Em seguida, a polpa foi afogada em *fluffer* laboratorial e o seu teor de umidade determinado. A amostra afogada foi depositada num balão de vidro de 3.000 mL, o qual foi adaptado a um evaporador rotatório. Um fluxo de ozônio de concentração conhecida foi passado pela amostra, e o ozônio não-consumido foi coletado em solução de KI 5%. Após titulação iodométrica desta solução, o consumo de ozônio foi determinado.

O estágio de ozonólise à média consistência (Z<sub>MC</sub>) foi realizado no sistema Quantum Mark-V/Ozone Cart, com amostras de 220 g a.s. de polpa, à temperatura de 50 °C, em pH inicial de 3,0,

Quadro 1 - Caracterização da polpa

Características da Polpa	
Número kappa	25
Viscosidade, cP	420
Alvura, %ISO	50,7

Quadro 2 – Condições gerais do branqueamento

Condições	Estágios de Branqueamento			
	A	Z	D	Pp
Consistência	12	40/12	12	12
Temperatura, °C	95	Amb./50	80	95
Tempo, min	120	1	60	20+40
pH final	3,0	3,0	4,0	10,5
Pressão, bar	-	4	-	4+0

a 10% de consistência e no tempo de reação de aproximadamente 1 minuto. A amostra foi acidificada com ácido sulfúrico e a dosagem desejada de ozônio foi comprimida para o reator, por meio do Ozone Cart. A concentração do ozônio injetado foi monitorada continuamente, por meio de um sistema que utiliza luz ultravioleta. Após terminada a reação, a pressão do reator foi liberada e os gases foram coletados em solução de KI 5%, para determinação do residual de ozônio. O ozônio consumido pela polpa foi determinado pela diferença entre o ozônio aplicado e o residual. A polpa foi lavada, exaustivamente, com água destilada.

Tanto na ozonólise realizada em alta como em média consistências, foram empregadas dosagens de ozônio de 5 kg/tsa, sendo que as polpas tratadas com ozônio foram imediatamente submetidas a uma extração alcalina convencional.

#### Estágio de dioxidação (D)

A dioxidação foi realizada em sacos de polietileno, com amostras de 15 a 150 g a.s., nas condições apresentadas no Quadro 2. Nesse tratamento, foram adicionados à polpa dióxido de cloro, água, para ajuste de consistência, e ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, para ajuste de pH. Após vigorosamente

misturados, a temperatura do material foi ajustada pelo seu aquecimento em forno de microondas e mantida no valor desejado em banho de vapor termotatizado. Após o tratamento, foram extraídas amostras de licor residual, para análise de pH e residual de dióxido.

#### Estágio de peróxido pressurizado (Pp)

Foi efetuado com amostras de 30 g a.s. de polpa, nas condições apresentadas no Quadro 2. O licor de branqueamento contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH e H<sub>2</sub>O foi adicionado à polpa, à temperatura ambiente. Após mistura manual, o material foi transferido para células de vidro, as quais são fechadas por um tecido de nylon, sendo, posteriormente, inseridas em reatores previamente aquecidos. Esses reatores fazem parte de uma autoclave rotativa, sendo de aço-inox, aquecidos eletricamente, com capacidade para 2 L, dotados de termômetro, manômetro e válvulas para injeção de gases e desgaseificação. O sistema foi então pressurizado, e o tempo de reação contado a partir do momento em que a temperatura de reação foi atingida. Terminada a reação, foram extraídas amostras de licor residual para análise de pH e residual de peróxido de hidrogênio.

## Resultados e Discussão

### Dados Industriais

A avaliação dos resultados foi realizada em três períodos de 30 dias, como descrito abaixo.

- 1 – referência, sem hidrólise ácida e circuito fechado (5 m<sup>3</sup>/tsa);
- 2 – com hidrólise ácida e circuito fechado (5 m<sup>3</sup>/tsa);
- 3 – com hidrólise ácida e circuito aberto (10m<sup>3</sup>/tsa).

No Quadro 3, podem ser visualizados os resultados obtidos no estágio industrial de ozonólise, antes e após a inclusão do estágio ácido, nos diferentes períodos.

A eficiência de deslignificação foi calculada pela razão entre a queda do número kappa e a carga de ozônio aplicada no estágio de ozonólise. A carga de ozônio foi de 4,7 kg/tsa para os períodos 1 e 3, e 3,8 kg/tsa para o período 2.

Houve uma queda significativa na eficiência de deslignificação, cerca de 43%, quando se implementou a hidrólise ácida em circuito fechado. A baixa eficiência no estágio de ozonólise produziu um delta kappa de somente 1,6, comparado com um delta kappa de 3,5 no processo-referência. Praticamente, o ozônio não reagiu com a polpa, o que

Quadro 3 - Eficiência de deslignificação durante a ozonólise

Período	Números Kappa				
	Pré-O <sub>2</sub>	Estágio A	Estágio Z	Δ Kappa em Z	E.D.* em Z
1	9,5		6,0	3,5	0,74
2	10,3	7,5	5,9	1,6	0,42
3	10,4	7,7	5,7	2,0	0,43

\*eficiência de deslignificação

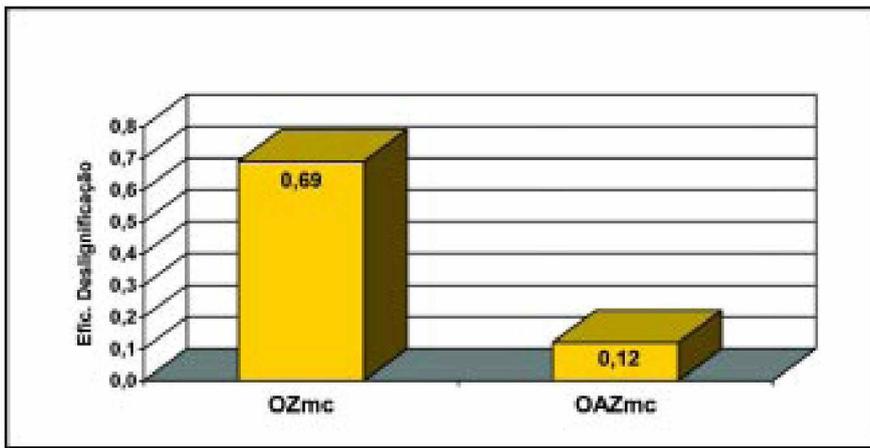


Figura 4 – Resultado laboratorial do efeito da inclusão da hidrólise ácida sobre a eficiência de deslignificação do estágio de ozonólise à média consistência

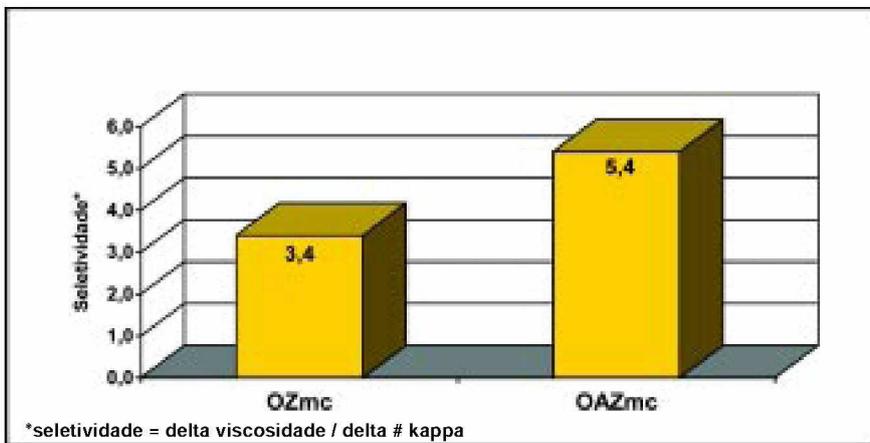


Figura 5 – Resultado laboratorial do efeito da inclusão da hidrólise ácida sobre a seletividade do estágio de ozonólise à média consistência

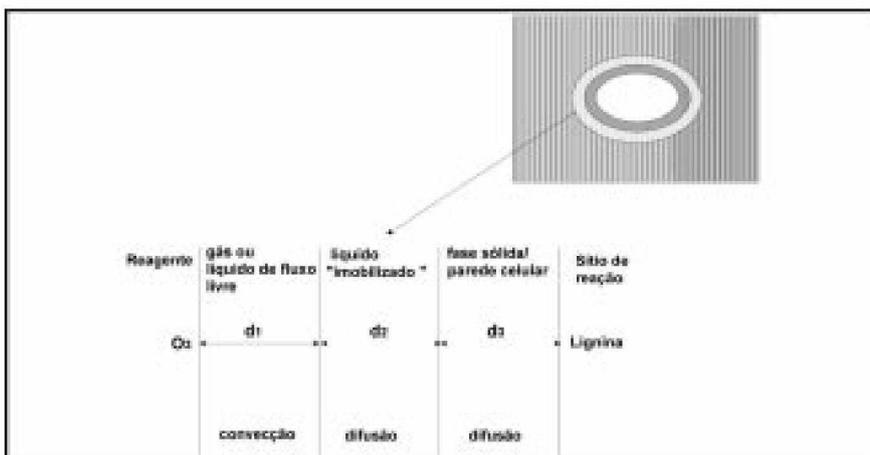


Figura 6 - Transporte do ozônio para o sítio de reação na parede celular

levou à redução da carga aplicada desse reagente de 4,7 para 3,8 kg/tsa. Esta redução na carga de ozônio aplicada objetivou diminuir o risco de desarme da planta de produção de ozônio, provocada por alto residual de ozônio.

A abertura do circuito de filtrados não promoveu qualquer aumento no desempenho do estágio de ozonólise,

cujas eficiência de deslignificação ficou em torno de 0,43.

A grande queda na eficiência da ozonólise, provocada pela hidrólise ácida, é de difícil análise.

No entanto, pode-se levantar a seguinte hipótese: "O gás ozônio reage mais rapidamente com os AHex da polpa do que com a lignina, por razões to-

poquímicas". Esta hipótese é fundamentada no fato de os AHex estarem ligados à cadeia das xilanas, devendo ser ressaltado que estas se encontram nas regiões mais externas da parede celular da fibra, sendo assim mais acessíveis ao ozônio. Por sua vez, neste estágio do processo, a lignina se encontra em sítios de baixa acessibilidade no interior da parede celular.

A fim de suportar esta hipótese, algumas simulações laboratoriais foram realizadas.

### Dados Laboratoriais

A figura 4 comprova, laboratorialmente, os resultados obtidos na planta industrial, ou seja, uma má performance do estágio de ozonólise com a inclusão da etapa de hidrólise ácida. No entanto, a seletividade é significativamente melhorada (figura 5).

Com o estágio de hidrólise ácida, para a remoção de ácidos hexenurônicos da polpa, a seletividade da ozonólise realizada à média consistência é incrementada em cerca de 60%. Neste caso, a maior seletividade é consequência direta da menor taxa de deslignificação. A ozonólise à média consistência sofreu uma redução na taxa das reações de deslignificação, chegando a ser 83% inferior em relação ao tratamento sem a hidrólise ácida.

Mas, por quê? Foi descrita acima a hipótese do ozônio não estar conseguindo acessar a fração de lignina no interior da parede celular, quando se removem os ácidos hexenurônicos. Uma das formas de tentar confirmar esta hipótese seria aumentar a consistência da reação do ozônio com a polpa celulósica.

Segundo um modelo simplificado (Figura 6), proposto por OSAWA e SCHUERCH, citados por LINDHOLM (1991), a molécula de ozônio estaria separada do sítio de reação na parede celular da fibra por uma distância que pode ser subdividida em três barreiras: a primeira gás ou líquido de "fluxo livre", onde o ozônio é transportado rapidamente por convecção. Na segunda (líquido "imobilizado") e terceira barreiras (fase sólida - parede celular) ele se move por difusão. A segunda barreira é o fator que limita a eficiência das reações entre o ozônio e as fibras da polpa, mas ela é facilmente manipulável, variando-se a quantidade de água "livre" no sistema; isto é, a consistên-

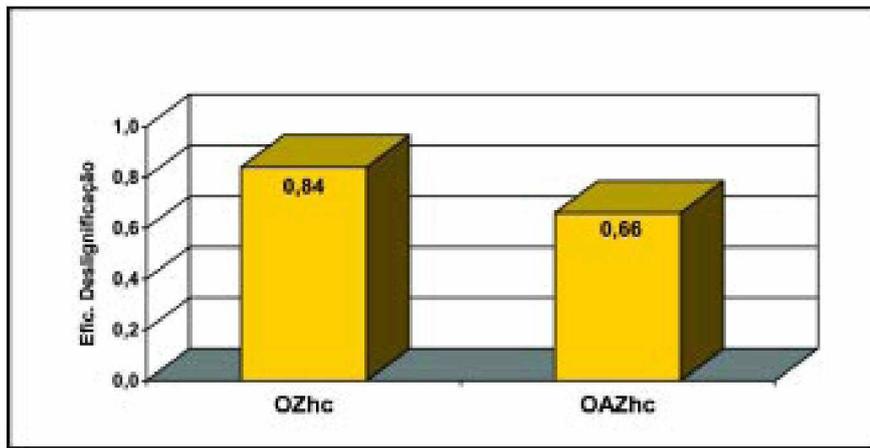


Figura 7 – Resultado laboratorial do efeito da inclusão da hidrólise ácida sobre a eficiência de deslignificação do estágio de ozonólise à alta consistência

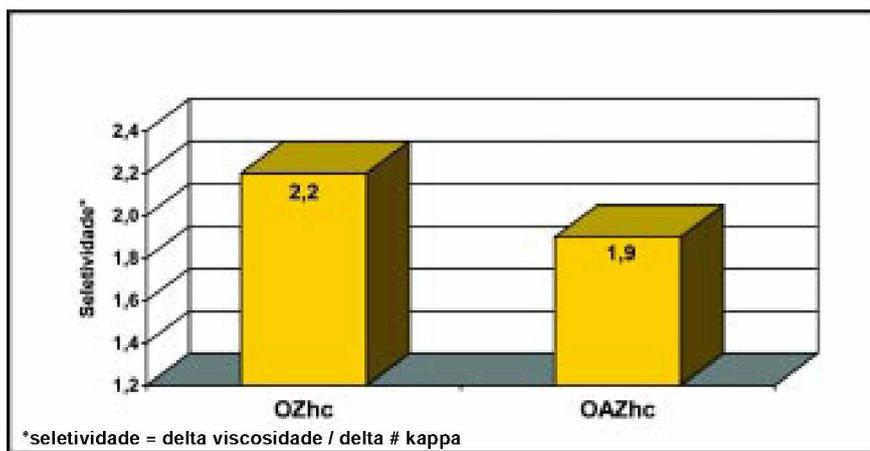


Figura 8 – Resultado laboratorial do efeito da inclusão da hidrólise ácida sobre a seletividade do estágio de ozonólise à alta consistência

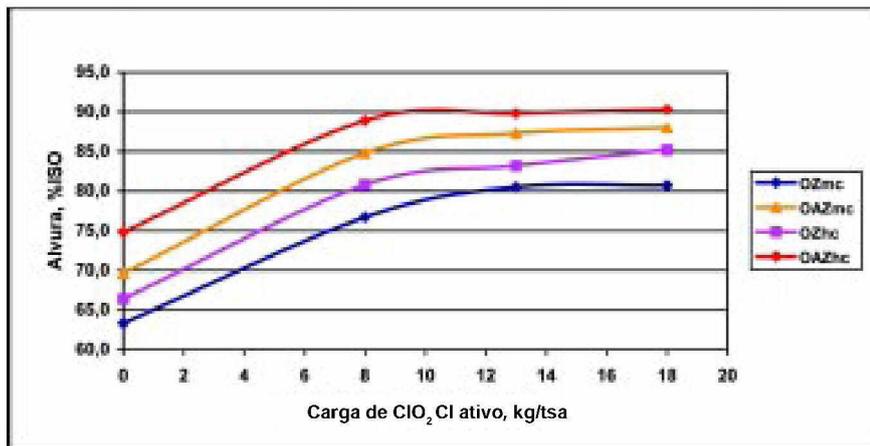


Figura 9 – Desenvolvimento da alvura da polpa no estágio de dioxidação

cia de reação (LINDHOLM, 1991).

Em consistências entre 30 e 40%, a segunda barreira é mínima, sendo, portanto, curto o tempo de difusão do ozônio. Nessa faixa de consistência, a parede celular está saturada, havendo somente uma fina camada de água "imobilizada" envolvendo as fibras. Reduzindo-se a consistência, a camada de líquido "imobilizado" cresce, aumen-

tando-se a resistência à difusão. Isso reduz rapidamente a reatividade, se os outros parâmetros de reação forem mantidos constantes. Os resultados da figura 7, mostram que mesmo reduzindo o efeito das camadas prejudiciais à difusão do ozônio no seu caminho até à lignina, aumentando-se a consistência, a eficiência da ozonólise é reduzida com a inclusão da etapa de hidrólise ácida.

No entanto, é uma redução de somente 26% comparada com aquela de 83%, resultante na ozonólise realizada à média consistência.

A inclusão da hidrólise ácida não teve efeito sobre a seletividade neste caso (figura 8), no entanto, comparada com a ozonólise realizada à média consistência, a realizada à alta consistência possui uma menor seletividade. O que é explicado pela sua maior taxa de deslignificação.

Na figura 9 é mostrada a performance do estágio de dioxidação, através do desenvolvimento da alvura durante este estágio. Observa-se que o ganho de alvura é independente do processo utilizado, ou seja, com ou sem a etapa de hidrólise ácida, e com ozonólise à média ou alta consistência.

O emprego da etapa de hidrólise ácida resultou nas maiores alvuras após o estágio de dioxidação. A explicação deste fato é a redução da intensidade das reações do dióxido de cloro com os ácidos hexenurônicos, já que os últimos foram parcialmente hidrolisados na etapa de hidrólise ácida. Desta forma, o uso desta etapa na seqüência de branqueamento faz com que, para uma mesma carga de dióxido de cloro aplicada, seja atingida uma maior alvura da polpa. Este resultado é maximizado quando se conjuga numa mesma seqüência, a etapa de hidrólise ácida e um estágio de ozônio à alta consistência, com ganhos de alvura que atingiram a faixa de 90% ISO, sem a necessidade de um estágio posterior com peróxido de hidrogênio.

A alvura final objetivo de 90±0,5% ISO foi alcançada em todas as seqüências avaliadas, utilizando o estágio com peróxido de hidrogênio. No Quadro 4, podem ser visualizadas as necessidades das cargas de cloro ativo total para se obter a alvura final objetivo. Para este gráfico, foi considerado que cada kg de ozônio e peróxido aplicado corresponderia a 2 kg de cloro ativo total. Podemos constatar a melhor eficiência da seqüência de branqueamento OAZ<sub>HC</sub>DP<sub>p</sub>, com um consumo de cloro ativo total 48% inferior em relação à seqüência OZ<sub>HC</sub>DP<sub>p</sub>, e 27% inferior à seqüência OAZ<sub>MC</sub>DP<sub>p</sub>. O grande responsável por este resultado é o fato do ozônio ter trabalhado à alta consistência, obtendo uma maior eficiência de deslignificação.

Quadro 4 – Consumos de reagentes de branqueamento

Seqüências de Branqueamento Avaliadas	Consumo de Reagentes de Branqueamento, kg/tsa				Alvura, %ISO	Viscosidade, mPa.s
	O <sub>3</sub>	ClO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C.A.T.*		
OZ <sub>100</sub> DPp	6,5	18	13	57	90,1	13,3
OAZ <sub>100</sub> DPp	6,5	13	4	34	90,5	13,2
OZ <sub>100</sub> DPp	6,5	13	10	46	90,0	14,9
OAZ <sub>100</sub> DPp	6,5	8	1,5	24	89,9	13,1

\*C.A.T. – Cloro Ativo Total

Observa-se, ainda, que a inclusão de uma etapa de hidrólise ácida não afeta, significativamente, a viscosidade da polpa branqueada.

### Conclusões

O estágio de ozônio é prejudicado pela inclusão de uma etapa de hidrólise ácida para a remoção de ácidos hexenurônicos, independente da consistência em que é realizado.

A ozonólise realizada à alta consistência comparada com aquela realizada à média consistência, resultou numa maior eficiência de deslignificação, com ou sem a etapa de hidrólise ácida.

A combinação de uma etapa de hidrólise ácida e uma ozonólise realizada à alta consistência resultou no menor consumo de cloro ativo total, quando comparada com as demais seqüências avaliadas.

A ozonólise realizada à média consistência comparada com aquela realizada à alta consistência, resultou numa maior seletividade, com ou sem a etapa de hidrólise ácida.

### Bibliografia

BYRD JR., M.V. GRATZL, J.S., SINGH, R.P. Delignification and bleaching of chemical pulps with ozone: a literature review. *Tappi Journal*, V. 75, n. 3, p. 207 - 213, 1992.

COURCHENE, C.F., McDONOUGH, T.J., TURNER, M.K., Rapid D/Z and Z/D stages for delignification of southern pine kraft pulp. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2002, Portland. Anais... Portland: Tappi, 2002, p. 253-264

ELSANDER, A., EK, M., GELLERSTEDT, G. Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. *Tappi Journal*, V. 83, n. 2, p. 73-77, 2000.

GODSAY, M.P. Ozone-cellulose studies: Physico-chemical properties of ozone oxidized cellulose

and lignocellulosic materials. New York: University Microfilms International, 1985. 239 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Polímeros) - Polytechnic Institute of New York, 1985.

JIANG, Z., LIEROP, B.V., BERRY, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching chemistry. *Tappi Journal*, V. 83, n. 1, p. 167-175, 2000.

LINDHOLM, C. Some effects of treatment consistency in ozone bleaching. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1991, Stockholm. Anais... Stockholm: SPCI, 1991. p. 1 - 17.

PEREIRA, E.R., COLODETTE, J.L., BRITO, A.C.H. Fatores que afetam a eficiência e a seletividade do branqueamento com ozônio. In: 33º CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 2000, São Paulo. Anais... São Paulo: ABTCP, 2002, p.

SILTALA, M., WINBERG, K., ALENIUS, M., HENRICSON, K., LONNBERG, B., KESKINEN, N. Mill scale application for selective hydrolysis of hexenuronic acid groups in TCFz bleaching of kraft pulp. In: International Pulp Bleaching Conference, 1998, Helsinki Proc... Helsinki, Finnish Pulp and Paper Research Institute, 1998, p. 279-287.

VUORINEN, T., BUCHERT, J., TELEMANN, A., TENKANEN, M., FAGERSTROM, P. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: International Pulp Bleaching Conference, 1996, Washington, DC. Proc... Washington, DC.: Tappi, 1996, p. 43-51.

VUORINEN, T., FAGERSTROM, P., RASANEN, E., VIKKULA, A., HENRICSON, K., TELEMANN, A. In: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 9, 1997, Montreal. Proc... Montreal, CPPA, 1997, p. M4-1 - M4-4.

VIVENDI