

## Uso do ozônio no branqueamento de polpa de eucalipto para dissolução

## Ozone application in the dissolving pulp bleaching

Fernanda Rosa Vieira<sup>1</sup>, Jorge Luiz Colodette<sup>1</sup> e Marcela Freitas Andrade<sup>1\*</sup>**Resumo**

Um estudo detalhado sobre o estágio com ozônio (Z) em diferentes sequências de branqueamento surge como alternativa ao tradicional uso de hipoclorito com o objetivo de investigar sequências diferentes de branqueamento, OZ(EH)P, OZ(EH)D, OZ(EP)P, OZ(EP)D, OZ/D(EH)P, OZ/D(EH)D, OZ/D(EP)P, OZ/D(EP)D e OZP, para a produção de polpa para dissolução de eucalipto, com vista à fabricação de viscosa. Foram utilizados cavacos de eucalipto, os quais foram submetidos ao processo de pré-hidrólise seguido de polpação kraft (PHK) e deslignificação com oxigênio, realizadas em condições padrões para gerar uma amostra de polpa não branqueada, com características típicas de polpa para dissolução. O estágio Z foi investigado em relação à carga de ozônio (3 e 4 kg/tas de O<sub>3</sub>), pH (3,0, 4,0 e 5,0) e temperatura (55 °C e 70 °C). Os estágios subsequentes foram realizados em condições fixas e a sequência OD(EH)DPQ foi utilizada como referência. O estágio Z permitiu o controle da viscosidade na faixa de 450- 550 dm<sup>3</sup>/kg; altos valores de alvura final foram alcançados utilizando o estágio Z (90-93% ISO); as melhores sequências de branqueamento com base na viscosidade, alvura e reversão de alvura (NCP) foram OZ(EP)P e OZ(EP)D, sendo pH 3,0, 55 °C e 3 kg/tas de O<sub>3</sub> a condição ótima do estágio Z. Os parâmetros de qualidade da polpa para dissolução grau viscosa foram alcançados, exceto para o conteúdo de sílica que foi maior que 50 ppm. As sequências OZ(EP)P e OZ(EP)D se mostraram de menor consumo de ClO<sub>2</sub>, com economia de 4,5 kg/tas de ClO<sub>2</sub> em comparação com a sequência referência OD(EH)DPQ.

**Palavras-chave:** polpa solúvel; viscosa; pré-hidrólise kraft

**Abstract**

A detailed study of the ozone stage (Z) in different bleaching sequences is an alternative to the traditional use of hypochlorite in order to investigate different sequences of bleaching, OZ(EH)P, OZ(EH)D, OZ(EP)P, OZ(EP)D, OZ/D(EH)P, OZ/D(EH)D, OZ/D(EP)P, OZ/D(EP)D e OZP, for the production of dissolving pulp for viscose. It was used eucalyptus chips, prehydrolysis process, kraft pulping (PHK) and oxygen delignification were performed under standard conditions to generate a non-bleached pulp sample, with typical characteristics of dissolving pulp. The Z stage was investigated regarding its ozone charge (3 and 4 kg/t of O<sub>3</sub>), pH (3.0, 4.0 and 5.0) and temperature (55 °C and 70 °C). Subsequent stages were made in fixed conditions and the bleaching sequence OD(EH)DP was used as reference. The Z stage allows to viscosity pulp control in the range of 400-550 dm<sup>3</sup>/kg; high brightness gains were achieved using Z stage technology; the best bleaching sequences based on viscosity, brightness and brightness reversion (NCP) were OZ(EP)P and OZ(EP)D, where pH 3.0, 55 °C and 3 kg/tas the optimal condition of the Z stage; the quality parameters of the pulp, dissolving grade viscose has been reached, except for the contents of silica; the sequences OZ(EP)D and OZ(EP)P showed a lower chlorine dioxide consumption, with savings of 4.5 kg/t compared to the reference bleaching sequence, OD(EH)DPQ.

**keywords:** soluble pulp; viscose; pre-hydrolysis kraft

**INTRODUÇÃO**

Para a produção de polpa celulósica para dissolução, os processos de pré-hidrólise kraft (PHK) e branqueamento devem ser realizados de modo que se obtenham polpas com características especiais, como alta pureza, baixo nível de contaminantes inorgânicos, adequadas alvura e viscosidade.

Segundo Sixta (2006), as polpas para a produção de viscosa exigem viscosidade baixa (400-550 dm<sup>3</sup>/kg), pois durante o processo de derivatização e produção dos fios de viscosa são necessárias cadeias

1. Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa – UFV. Viçosa / MG, Brasil.

Autor correspondente: andrade-marcela@hotmail.com

menores de carboidratos. Para obter tais viscosidades são utilizadas sequências de branqueamento que possuem estágios de branqueamento com hipoclorito de sódio.

O hipoclorito de sódio é um agente branqueador não seletivo, ele ataca tanto a lignina como os carboidratos. No branqueamento de polpa para dissolução ele reduz a lignina residual, alveja a polpa, pode controlar a viscosidade e conseqüentemente o grau de polimerização dos carboidratos desejável ao uso final. O controle da viscosidade utilizando o hipoclorito é dependente do pH, normalmente o pH inicial do estágio com hipoclorito é em torno de 11,0. O elevado pH inicial é necessário para não existir a possibilidade do branqueamento ocorrer na presença de ácido hipocloroso (LONGUE JÚNIOR et al., 2015).

Devido a pressões ambientais, o uso de hipoclorito no branqueamento de polpas para dissolução tem diminuído ao longo dos anos, em razão da geração de clorofórmio e de outros compostos organoclorados. Assim sendo, o branqueamento com ozônio (Z) aparece como uma das poucas alternativas disponíveis para o controle da viscosidade de polpas para dissolução, sem efeitos negativos ao meio ambiente. Esse reagente utilizado em condições sábias é capaz de degradar as cadeias de celulose, de forma a reduzir a viscosidade da polpa, além de ser efetivo na purificação da polpa (remoção da lignina residual e dos ácidos hexenurônicos (HexA) (LINO et al., 2015). As propriedades deslignificante e alvejante do ozônio fazem dele um candidato poderoso para substituir ou diminuir o uso de reagentes de branqueamento à base de cloro. No caso do branqueamento convencional de polpas para dissolução, o ozônio pode substituir o hipoclorito (SIXTA et al., 2006).

Hoje em dia a escolha do ozônio ainda pode ser motivada por conferir as propriedades adequadas exigidas pelo mercado de polpas para dissolução, mas é principalmente justificada pela economia de custos, em consequência da redução de produtos químicos utilizados no branqueamento.

Diante desta conjuntura, o branqueamento com ozônio para produção de polpa para dissolução é uma tecnologia promissora e avançada visto que sua adição no branqueamento pode produzir polpas com as seguintes características: altos valores de alvura (92-93%), baixos valores de reversão de alvura, baixo teor de extrativos, controle preciso da viscosidade na produção de polpa para viscosose, (CARRÉ et al., 2005).

A utilização de um estágio de dióxido de cloro (D) imediatamente após um estágio de ozônio, sem lavagem entre os estágios, oxida parte das carbonilas geradas nos carboidratos pela ação do ozônio, melhorando assim a seletividade desse reagente e evitando degradação excessiva da polpa nesta etapa (SONNEMBERG et al., 1996). Desta maneira, a combinação Z/D é também muito atrativa para o branqueamento de polpa para dissolução.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi explorar o uso do ozônio e seu uso combinado com dióxido de cloro, aperfeiçoando as variáveis operacionais do estágio Z como pH, temperatura e carga de ozônio; além do estudo da influência da extração alcalina com peróxido de hidrogênio e com hipoclorito de sódio após o estágio Z na qualidade da polpa. Foram estudadas nove diferentes sequências de branqueamento, OZ(EH)P, OZ(EH)D, OZ(EP)P, OZ(EP)D, OZ/D(EH)P, OZ/D<sub>0</sub>(EH)D<sub>1</sub>, OZ(EP)P, OZ/D<sub>0</sub>(EP)D<sub>1</sub> e OZP a fim de produzir polpas para dissolução de eucalipto para o mercado de viscosose.

## MATERIAIS E MÉTODOS

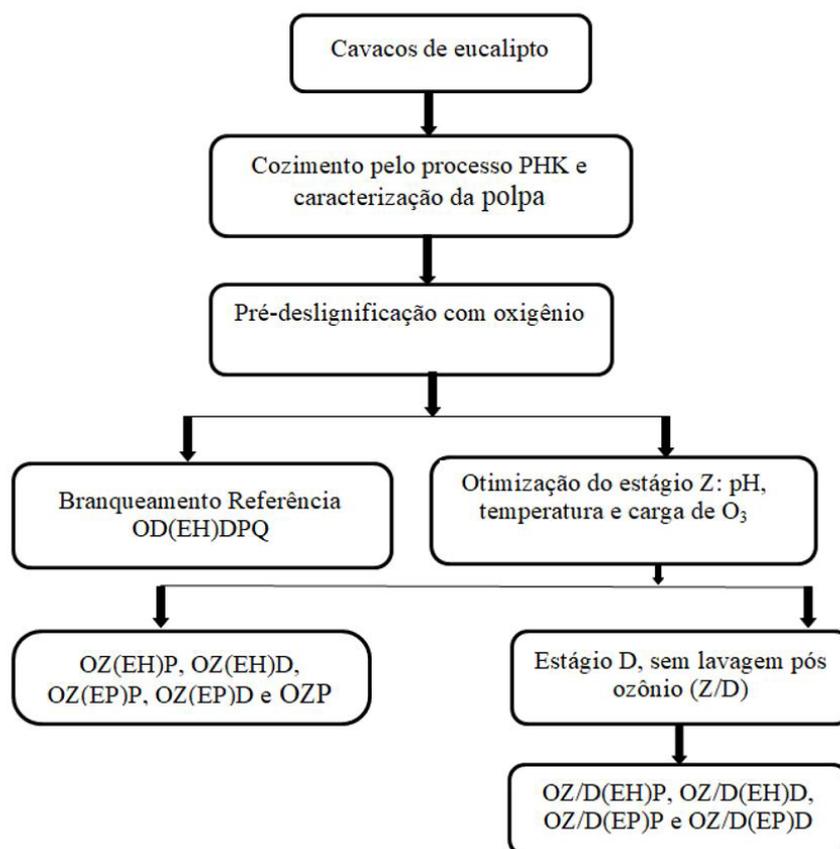
### Material e Plano Experimental

Foram utilizados cavacos industriais de eucalipto cedidos por uma empresa nacional produtora de polpa para dissolução. O fluxograma mostrado na Figura 1 ilustra o plano experimental.

### Métodos

#### Pré-hidrólise aquosa e Cozimento kraft

O tratamento de pré-hidrólise aquosa e cozimento kraft foram realizados em um reator Paar. As condições utilizadas na pré-hidrólise foram: relação licor/madeira (m<sup>3</sup>/t) de 4/1, temperatura de 170 °C, tempo até a temperatura de 90 min, e tempo à temperatura de 15 min. As condições utilizadas no cozimento kraft foram as seguintes: relação licor/madeira (m<sup>3</sup>/t) de 4/1, temperatura de 162 °C, tempo até a temperatura de 60 min, e tempo à temperatura de 45 min, 27% de álcali efetivo como NaOH e 18% de sulfidez. Essas condições foram utilizadas com a finalidade de obter um número kappa entre valores de 8-10, após cozimento.



**Figura 1:** Plano experimental do estudo realizado

**Figure 1:** Experimental plan of the study

### Deslignificação com Oxigênio – (O)

A deslignificação com oxigênio foi efetuada num reator/misturador modelo Mark V (Quantum Technologies Inc). A polpa foi depositada no reator na consistência de 12% e aquecida até a temperatura de 105 °C durante 75 min. Atingida a temperatura, foram injetadas as cargas de 22 kg/tas de NaOH, elevando-se a pressão de reação para 600 kPa, com uma carga de O<sub>2</sub> de 18 kg/tas. A polpa foi lavada com 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca. Todos os procedimentos foram efetuados com duas repetições.

### Branqueamento Referência

Foi realizado um branqueamento referência, utilizado em uma fábrica brasileira de polpa para dissolução pela sequência OD(EH)DPQ com as condições descritas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Condições utilizadas no branqueamento referência

**Table 1.** Conditions used in the reference bleaching

Condições	Estágios de Branqueamento				
	D	(EH)	D	P	Q
Consistência, %	12	12	12	12	12
Tempo, min	50	90	280	180	90
Temperatura, °C	65	70	75	75	75
ClO <sub>2</sub> como Cl <sub>2</sub> , kg/tas	16,0	-	2	-	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/tas	-	-	-	4,0	-
NaClO, kg/tas	-	4,0	-	-	-
NaOH, kg/tas	-	-	-	6,0	-
EDTA, kg/tas	-	-	-	-	2,0
pH inicial	-	-	-	-	5,5
pH final	3,0	7,0	5,5	10,5	-

## Branqueamento com ozônio em média consistência (MC) – (Z)

O branqueamento com ozônio foi efetuado em média consistência, 12%, no sistema Quantum Mark-V/Ozone Cart, a temperatura de 55 °C e 70 °C, pH inicial de 3,0, 4,0 e 5,0 e tempo de reação variável (2-4 min), para cargas de 3 e 4 kg/tas. A amostra foi acidificada com ácido sulfúrico e a dose desejada de ozônio foi comprimida para o reator através do Ozone Cart. A polpa resultante foi lavada com 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca.

### Branqueamento

Os licores de branqueamento contendo ClO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH e H<sub>2</sub>O, dependendo do estágio de branqueamento a ser realizado, foram adicionados à polpa em temperatura ambiente. Após mistura manual, em sacos de polietileno, o material foi transferido para um banho de vapor termostaticado, onde foi mantido pelo tempo pré-estabelecido de cada estágio de branqueamento efetuado.

Para o estudo do estágio Z/D, o estágio Z foi realizado em duas temperaturas (55 °C e 70 °C), três valores de pH (3,0; 4,0 e 5,0) e duas cargas de ozônio (3 e 4 kg O<sub>3</sub>/tas), na consistência fixa de 12%. Após os tratamentos com ozônio (sem lavagem das polpas), as polpas foram branqueadas com dióxido de cloro (D) em condições fixas (5 kg ClO<sub>2</sub>/tas, 15 min, 55 °C para Z realizado a 55 °C e 70 °C para Z realizado a 70 °C).

As condições utilizadas no estágio (EH) foram: 4 kg/tas de NaClO, 55 °C, 90 min, 10% de consistência, pH final 7,0.

As condições utilizadas no estágio (EP) foram: 4 kg/tas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 70 °C, 180 min, 10% de consistência, pH final de 10,5 -11,0.

As condições utilizadas no estágio D final foram: 12% consistência, 180 min, 80 °C, pH final de 5,5 e dosagem de ClO<sub>2</sub> variável.

As condições utilizadas no estágio P final foram: 2 kg/tas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 12% consistência, 180 min, 75 °C, pH final de 11,0. No caso, do branqueamento TCF, OZP, o estágio P final foi realizado nas seguintes condições: 20 kg/tas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10% consistência, 85 °C, 120 min, pH final de 10,5- 11,0.

Terminada a reação de cada estágio, foram extraídas amostras de licor residual para análises de pH e residual de ClO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dependendo do estágio. A polpa foi então lavada com 9 m<sup>3</sup> de água destilada por tonelada de polpa seca. Todos os procedimentos foram realizados em duplicata.

### Procedimentos Analíticos

Os procedimentos analíticos empregados para análises das polpas branqueadas e licores residuais estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2.** Procedimentos analíticos utilizados para análise da polpa e licores residuais do branqueamento

**Table 2.** Analytical procedures used for pulp analysis and residual bleaching liquors

Parâmetros	Norma do procedimento
	<b>Polpa</b>
Formação manual de folhinhas	TAPPI T 218 sp-97
Número kappa	TAPPI T 236 cm-85
Viscosidade	SCAN-CM 15:99
Alvura	TAPPI T 525 om-86
Reversão de alvura	TAPPI UM 200 4h, 105 °C, 0% UR, após acondicionamento das folhas por 4 h em sala climatizada
Teor de ácidos hexenurônicos	TAPPI T 282 pm-07
Teor de carbonilas (número de cobre)	TAPPI T 430 om-94
Teor de xilanas	HPLC – Método Wallis et al. (1996) depois da hidrólise ácida de acordo com TAPPI T 249 cm-00
Teor de pentosanas	ABCP C 8/70
Alfa-celulose	TAPPI T 203 om-93
S10 e S18	TAPPI T 235 cm-85
Metais na polpa	TAPPI T 266 om-94
Sílica	TAPPI T 245 om-94
OX	Scan W 9:89
Titulação de soluções e residuais de branqueamento	kraft, P. In: Pulp & Paper Manufacture, v.1, McDonald, R.G. (editor), 2 <sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1967, p. 628-725.

### Análise estatística

As análises estatísticas dos dados experimentais foram realizadas com auxílio dos softwares Statistica 8 e Microsoft Office Excel 2007. Os dados da otimização do estágio Z e dos branqueamentos foram analisados por meio de análises de regressão linear, conforme metodologia apresentada por Regazzi e Silva (2004).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Processo de pré-hidrólise e cozimento kraft

Os resultados obtidos no processo de pré-hidrólise e cozimento kraft (polpação PHK) estão apresentados na Tabela 3. A caracterização da polpa obtida é apresentada na Tabela 4. A perda de massa do material no tratamento de pré-hidrólise foi de 10,2%, i.e., o rendimento do processo foi de 89,8% e que está relacionado principalmente à perda de carboidratos presente na madeira. O pH final do licor foi de 2,5; no tratamento de pré-hidrólise deve-se a desacetilação das xilanas, com formação de ácido acético. Essa condição ácida do sistema promove a hidrólise das xilanas resultando em perda significativa dos carboidratos de baixa massa molecular e, conseqüentemente, do rendimento (SIXTA et al., 2006).

**Tabela 3.** Resultados dos tratamentos de hidrólise e cozimento kraft para obter um número Kappa entre 8-10  
**Table 3.** Results of kraft hydrolysis and cooking treatments to obtain a Kappa number between 8-10

Parâmetros	Pré-hidrólise	Cozimento kraft
pH final	2,5	13,5
Álcali efetivo residual, g/L	-	18,3
Rendimento, %	89,8	38,8

**Tabela 4.** Características da polpa PHK utilizada nos estudos de branqueamento.  
**Table 4.** Characteristics of PHK pulp used in the bleaching studies.

Parâmetros	Média
Alvura, % ISO	45,9
Número Kappa	8,9
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	1040
Ácidos hexenurônicos, mmol/kg	2,6
Pentosanas, %	2,98
Xilanas, %	2,38
Ca, ppm	35,5
Fe, ppm	8,9
Mg, ppm	15,6
Mn, ppm	1,9
SiO <sub>2</sub> , ppm	157

Vale notar que o rendimento final, incluindo o rendimento da pré-hidrólise mais o rendimento do cozimento kraft foi de 38,8%. Longue Júnior e Colodette (2011), avaliando a remoção de hemiceluloses no processo de PHK, compararam o rendimento da polpação kraft sem o tratamento de pré-hidrólise (50,9%) com valores de rendimento do processo de PHK na faixa de 44,9 - 45,3%. Portanto, verifica-se que a remoção de hemiceluloses da madeira diminui o rendimento da polpação kraft subsequente.

Na Tabela 4 são apresentadas as principais características da polpa após PHK que foi utilizada nos estudos de branqueamento.

### Deslignificação com oxigênio

O resultado da deslignificação com oxigênio está apresentado na Tabela 5. O desempenho do estágio de deslignificação com oxigênio foi medido pela eficiência na redução do número kappa e ganho de alvura da polpa. Houve uma grande redução do número kappa (68,5%). Conseqüentemente, houve considerável ganho de alvura (15,9% ISO). Este fato pode ser associado à remoção das hemiceluloses pelo processo PHK, levando a clivagem dos complexos lignina-carboidrato (LCC),

**Tabela 5.** Resultado da deslignificação com oxigênio da polpa PHK**Table 5.** Result of oxygen delignification of PHK pulp

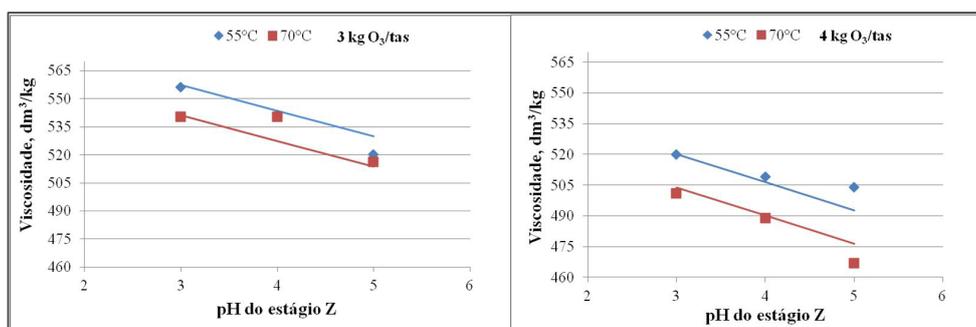
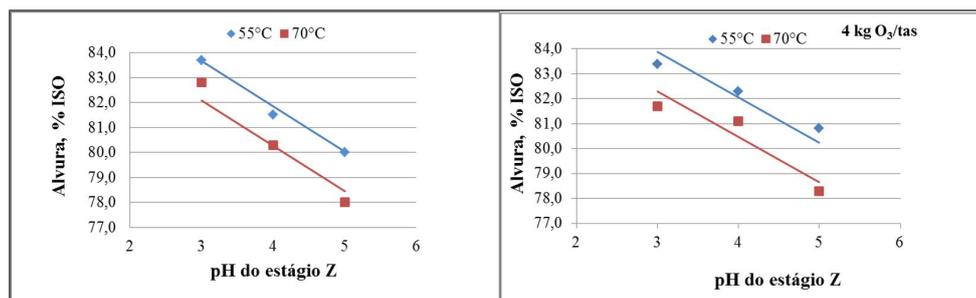
Parâmetros	Média
pH Final	11,7
Alvura, % ISO	61,8
Número Kappa	2,8
Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	763
Queda da Viscosidade, dm <sup>3</sup> /kg	277
Eficiência, %	68,5
Ganho de Alvura, % ISO	15,9

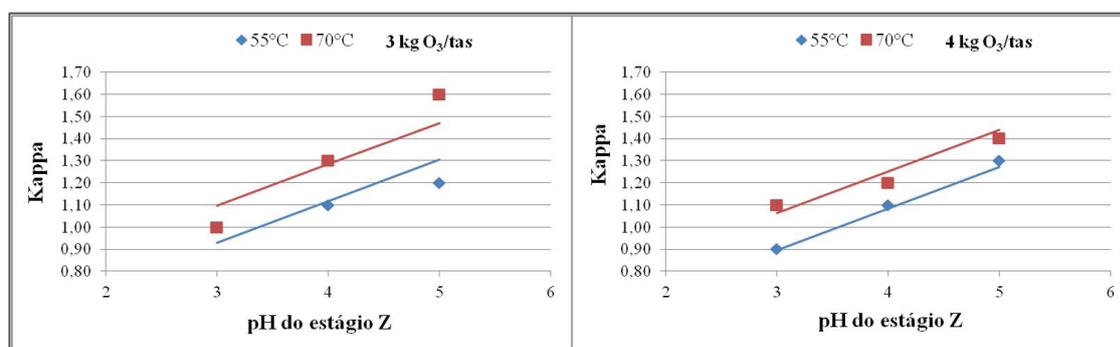
facilitando assim a remoção da lignina na operação subsequente de deslignificação com oxigênio (PEKKALA, 1985). Outra contribuição para essa alta eficiência comparado a deslignificação com oxigênio de polpas kraft convencionais é devido às polpas apresentarem baixo conteúdo de HexA. Visto que a eficiência está relacionada ao número kappa, e este contabiliza a lignina residual e os ácidos hexenurônicos. Durante a deslignificação, o decréscimo do kappa ocorre devido à reação do oxigênio com a lignina, pois os HexAs não reagem com oxigênio e não contribuem para a redução do número kappa (VUORINEN et al., 1996).

Além disso, houve um decréscimo considerável da viscosidade, que pode ser explicada pelo fato de que as hemiceluloses (especialmente xilanas) atuam como protetoras da viscosidade para a celulose, mas como estas foram retiradas no tratamento de pré-hidrólise, as espécies ativas do oxigênio e do NaOH degradam as cadeias de celulose (SIXTA et al., 2006).

### Otimização do estágio com ozônio (Z)

Nas Figuras 2-4 estão apresentados os resultados do desempenho do estágio Z, medido pelos comportamentos da viscosidade, alvura e número kappa da polpa. O aumento da temperatura de reação juntamente com aumento do pH contribuiu para uma viscosidade menor (Figura 2). Isso pode ser explicado pelo fato de que em meio aquoso, os íons hidroxilas catalisam a decomposição do ozônio, promovendo a formação de radicais hidroxila ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) e perhidroxila ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ), responsáveis pela degradação da celulose (STAEHELIN et al., 1984). Além disso, o pH afeta a eficiência da deslignificação, é observado na Figura 4 um aumento do número kappa com o aumento do pH.

**Figura 2.** Efeito da temperatura e do pH do estágio Z na viscosidade da polpa utilizando duas cargas de ozônio, 3 e 4 kg/tas.**Figure 2.** Effect of temperature and pH of the Z stage on the viscosity of the pulp using two ozone loads, 3 and 4 kg/t.**Figura 3.** Efeito da temperatura e do pH do estágio Z na alvura utilizando duas cargas de ozônio, 3 e 4 kg/tas.**Figure 3.** Effect of temperature and pH of Z stage on the brightness using two ozone loads, 3 and 4 kg/t.



**Figura 4.** Efeito da temperatura e do pH do estágio Z no número Kappa utilizando duas cargas de ozônio, 3 e 4 kg/tas.  
**Figure 4.** Effect of temperature and pH of Z stage on the kappa number using two ozone loads, 3 and 4 kg/t.

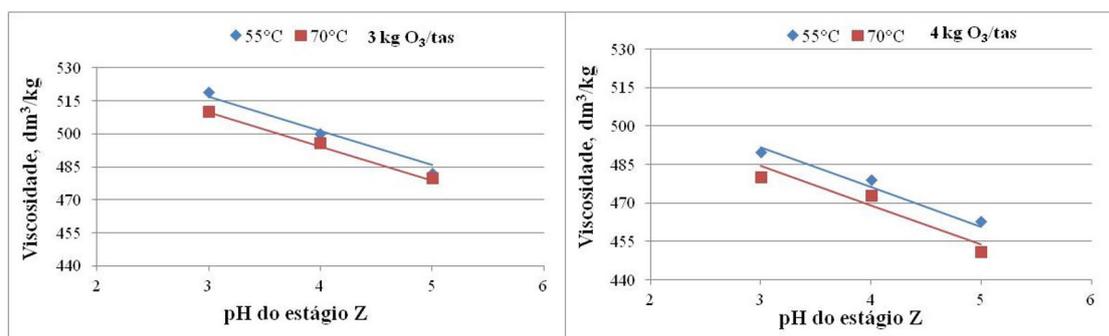
Lindholm (1987) encontrou resultados similares e propôs que a remoção da lignina é maior quando o estágio é realizado em pH menor que 3,0.

Observa-se ainda uma tendência da viscosidade diminuir e aumentar o número kappa com aumento da temperatura de 55 °C para 70 °C. Alguns estudos, dentre eles Chandra e Gratzl (1985), e Pan (1984) concluíram que o aumento da temperatura durante a ozonização prejudica a eficiência e a seletividade da deslignificação.

Na Figura 3 verifica-se uma tendência da alvura diminuir quando se aumenta o pH e a temperatura. Como o aumento da alvura é uma consequência da purificação da polpa (remoção da lignina), Sixta (2006) mostrou que a eficiência da deslignificação diminui quando se aumenta o pH e temperatura, resultando em polpas com alvuras menores. Observa-se também que a carga de 4 kg de O<sub>3</sub>/tas provocou um maior decréscimo da viscosidade e um ligeiro aumento da alvura. Levando em consideração a qualidade do branqueamento da polpa medido pela viscosidade e alvura, foi concluído que a carga de 3 kg de O<sub>3</sub>/tas atende melhor o branqueamento da polpa para dissolução em questão.

### Otimização do estágio Z/D

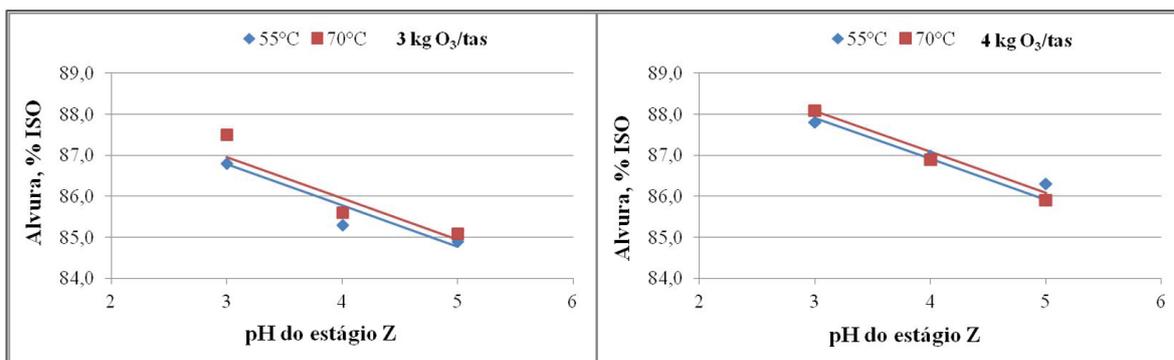
Nas Figuras 5-7 estão apresentados os resultados do desempenho do estágio Z/D. Um dos objetivos deste trabalho foi explorar os efeitos do estágio Z/D no branqueamento de polpa para dissolução. Na Figura 5, observa-se que o aumento da temperatura juntamente com aumento do pH contribui para a queda de viscosidade da polpa após Z/D. A queda da viscosidade foi mais significativa utilizando o estágio Z/D em relação ao Z (Fig. 2 versus Fig. 5). É bem reportado na literatura que no branqueamento com ozônio quando operado em pH maior que 3,0, ocorre significativa decomposição do ozônio, catalisada pelos íons OH<sup>-</sup>, resultando principalmente em perda da seletividade deste reagente (BAJPAI, 2012; COLODETTE et al., 1993).



**Figura 5.** Efeito da temperatura e do pH do estágio Z na viscosidade da polpa medida após Z/D, utilizando duas cargas de O<sub>3</sub>, 3 e 4 kg/tas e D com 5 kg ClO<sub>2</sub>/tas, 55 °C (com Z a 55 °C) e 70 °C (com Z a 70 °C).

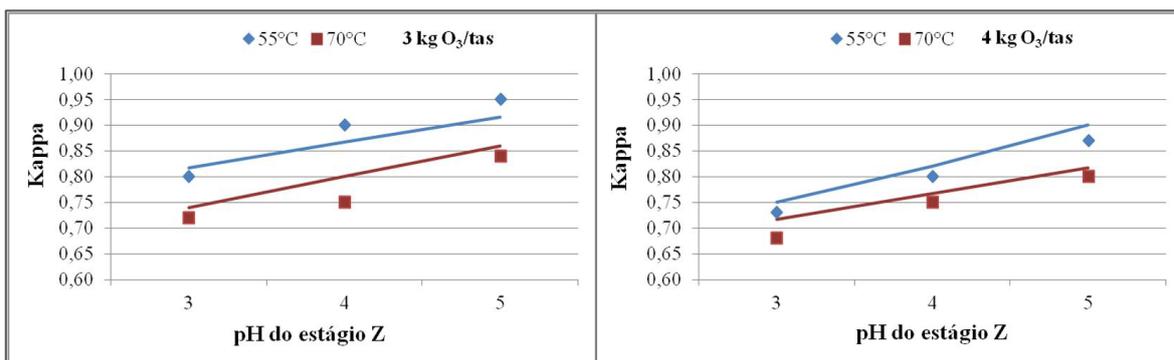
**Figure 5.** Effect of temperature and pH of the Z stage on the viscosity of the pulp measured after Z/D, using two loads of O<sub>3</sub>, 3 and 4 kg/t and D with 5 kg ClO<sub>2</sub>/t, 55 °C (with Z at 55 °C) and 70 °C (with Z at 70 °C).

Maiores alvuras foram obtidas com o branqueamento Z/D, um aumento de 3-5% ISO, comparado com o branqueamento utilizando somente o estágio Z (Fig. 3 versus Fig 6), esse ganho de alvura se deve a eficiente deslignificação pelo uso combinado dos reagentes ozônio e dióxido de cloro.



**Figura 6.** Efeito da temperatura e do pH do estágio Z na alvura, medida após o estágio Z/D, utilizando duas cargas de O<sub>3</sub>, 3 e 4 kg/tas e D com 5 kg ClO<sub>2</sub>/tas, 55°C (com Z a 55°C) e 70°C (com Z a 70°C).

**Figure 6.** Effect of temperature and pH of the Z stage on brightness, measured after the Z/D stage, using two loads of O<sub>3</sub>, 3 and 4 kg/t and D with 5 kg ClO<sub>2</sub>/t, 55°C (with Z at 55°C) and 70°C (with Z at 70°C).



**Figura 7.** Efeito da temperatura e do pH do estágio Z no número Kappa, medido após o estágio Z/D, utilizando duas cargas de O<sub>3</sub>, 3 e 4 kg/tas e D com 5 kg ClO<sub>2</sub>/tas, 55 °C (com Z a 55 °C) e 70 °C (com Z a 70 °C).

**Figure 7.** Effect of temperature and pH of the Z stage on kappa number, measured after the Z/D stage, using two loads of O<sub>3</sub>, 3 and 4 kg/t and D with 5 kg ClO<sub>2</sub>/t, 55 °C (with Z at 55 °C) and 70 °C (with Z at 70 °C).

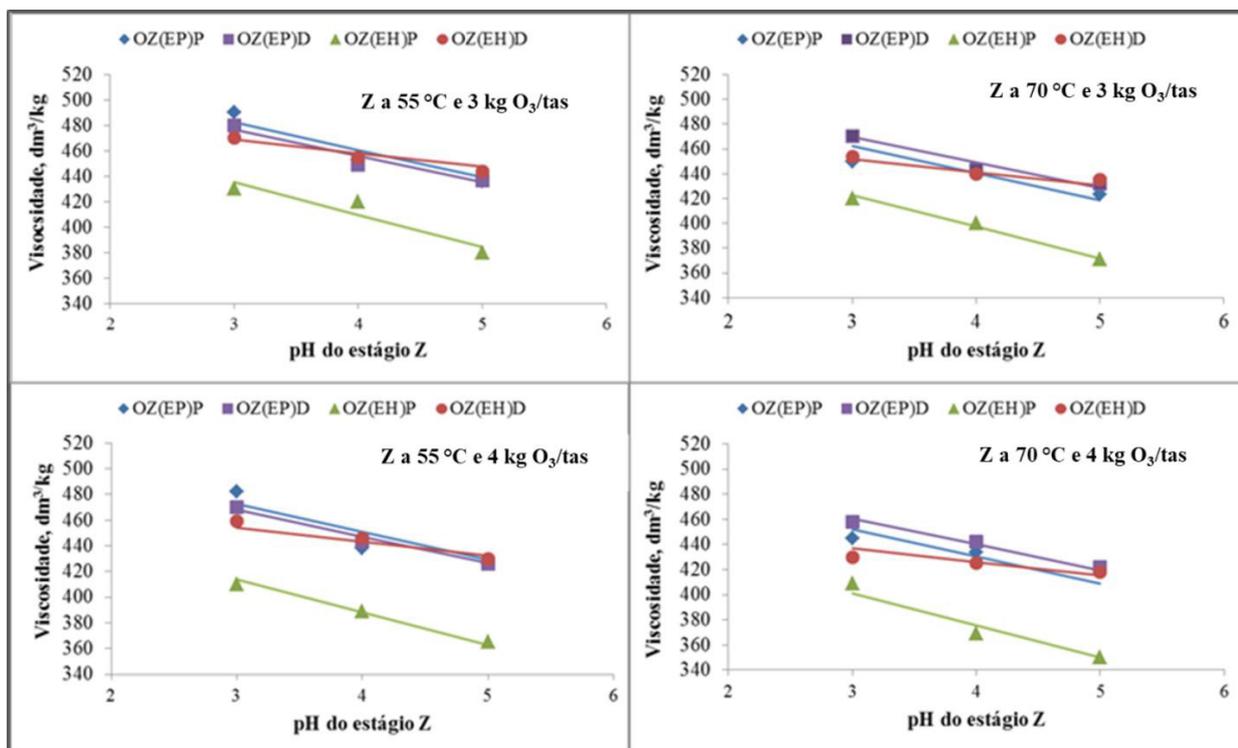
Na Figura 6 verifica-se um decréscimo de alvura quando se aumenta o pH, de forma semelhante ao estágio Z (Figura 3).

Com o aumento da temperatura do estágio D pós Z, teve um efeito positivo no ganho de alvura. A melhoria de alvura causada pelo aumento de temperatura está relacionada ao aumento do consumo de dióxido e às reações do dióxido com a lignina (SIXTA et al., 2006). No caso do estágio do estágio D, o tempo de reação curto juntamente com a temperatura baixa, 55 °C, grande parte do dióxido de cloro aplicado não foi consumido, conseqüentemente este não reagiu com a lignina, resultando em alvuras menores comparado com o estágio realizado a 70 °C.

Observa-se na Figura 7, que os valores do número kappa são menores quando comparado com os resultados do estágio Z puro (Fig. 4 versus Fig. 7). A eficiente deslignificação é devido aos efeitos complementares que o ozônio e o dióxido de cloro têm sobre a lignina, degradando praticamente todas as suas subestruturas durante o branqueamento (TOVEN et al., 2002). Porém, a carga de dióxido de cloro (5 kg/tas) utilizada foi alta para este tratamento, resultando em um grande residual de dióxido de cloro. Sabe-se que um aumento da quantidade de dióxido de cloro acima do desejável não é considerado eficaz, pois tem pouco efeito sobre o número kappa e aumenta a quantidade de residual (BATALHA et al., 2015)

Qualidade da polpa branqueada pelas sequências OZ(EH)P, OZ(EH)D, OZ(EP)P, OZ(EP)D e OZP. Foram utilizadas cinco sequências de branqueamento buscando alcançar alvura de 90% ISO. Observa-se na Figura 8 que o aumento do pH e da temperatura do estágio Z afetou negativamente a viscosidade final das polpas branqueadas por todas as sequências de branqueamento. A carga de 4 kg de O<sub>3</sub>/tas também resulta polpas com menor viscosidade em relação à carga de 3 kg O<sub>3</sub>/tas.

As sequências com o estágio de extração com hipoclorito (EH), OZ(EH)P e OZ(EH)D, apresentaram viscosidades ainda menores comparadas com as sequências OZ(EP)P e OZ(EP)D. O fato das sequências com (EH) apresentarem menores viscosidades que as sequências utilizando a extração com peróxido (EP), se devem ao pH do meio que foi realizado o estágio (EH), pH 7,0. O pH é a



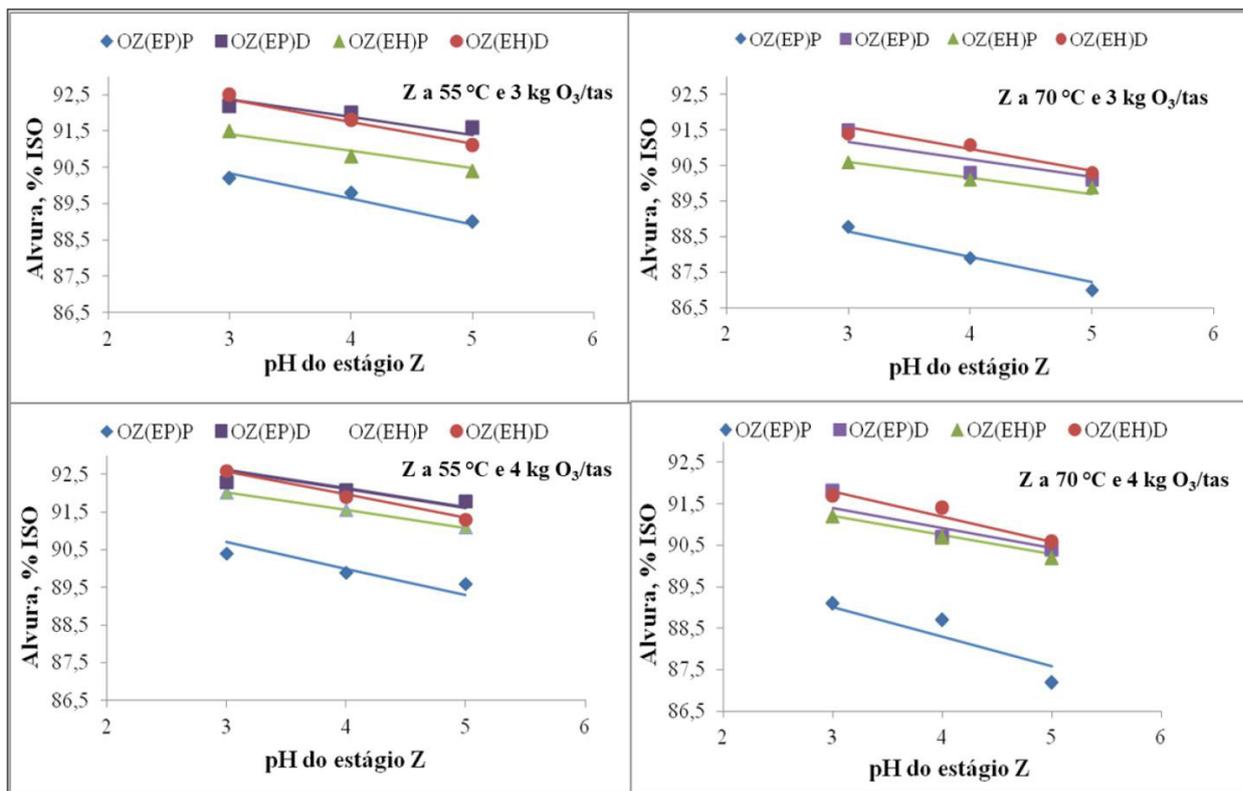
**Figura 8.** Viscosidades finais das polpas branqueadas pelas seqüências OZ(EH)P, OZ(EH)D, OZ(EP)P e OZ(EP)D, variando com pH, temperatura e carga de ozônio no estágio Z.

**Figure 8.** Final viscosities of the pulps bleached by the OZ(EH)P, OZ(EH)D, OZ (EP)P and OZ(EP)D sequences, varying with pH, temperature and ozone load in the Z stage.

variável de maior importância no estágio de hipocloração. Na região de pH próximo do neutro ocorre aumento da concentração de ácido hipocloroso que provoca a degradação da celulose (NAVARRO, 2004). Além disso, constatou-se que estágio de extração com hipoclorito influencia no desempenho do estágio final de dioxidação e peroxidação sobre a viscosidade. A seqüência com estágio (EH) terminada em P final apresentou menor viscosidade que a seqüência terminada em D final, sendo a seqüência OZ(EH)P a que resultou polpa de menor viscosidade em relação a todas as outras. É bem conhecido que os grupos carbonílicos (exceto os terminais redutores) ligados à celulose são a origem da despolimerização da celulose em meio alcalino via  $\beta$ - eliminação (AHN et al., 2012), isso reflete em uma redução substancial do grau médio de polimerização deste polímero e conseqüentemente queda da viscosidade.

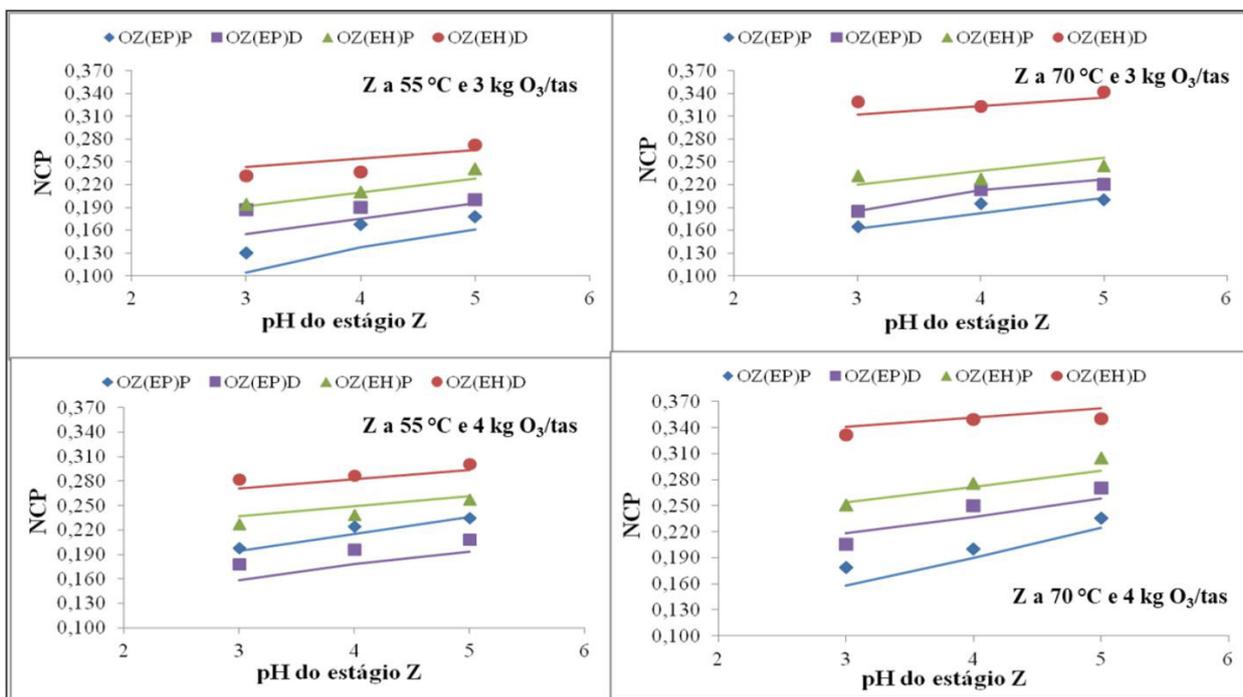
Na Figura 9 observa-se a influência do estágio final de branqueamento na alvura das polpas utilizando estágios de dioxidação e peroxidação, onde as cargas de dióxido de cloro e de peróxido de hidrogênio utilizadas foram equivalentes entre elas em termos de cloro ativo total (CAT). Seqüências terminadas em D final, OZ(EH)D e OZ(EP)D, apresentaram maiores valores de alvura comparado com as seqüências OZ(EH)P e OZ(EP)P, este resultado se deve ao fato de ainda ter lignina remanescente pós-estágio Z. O branqueamento com dióxido de cloro remove mais lignina em comparação com peróxido de hidrogênio, gerando polpas de maiores alvuras (NAVARRO, 2004).

Na Figura 10 estão apresentados os resultados de instabilidade de alvura das polpas branqueadas (NCP). Nota-se que as seqüências com estágio (EH) apresentaram maior instabilidade de alvura. Em branqueamento de polpas, grupos HexA e grupos carbonílicos são os principais responsáveis pela reversão de alvura (WENNERSTRÖM, 2005). Como as polpas branqueadas apresentam apenas traços de HexAs, suspeita-se que a instabilidade de alvura é devido a formação de grupos carbonílicos no estágio de extração com hipoclorito. Segundo Navarro (2004), a formação de grupos carbonílicos é típica quando o estágio de hipocloração é efetuado em valores de pH próximos do neutro, pois próximo de pH neutro, o branqueamento ocorre na presença de ácido hipocloroso, nestas condições as ligações glicosídicas se tornam instáveis em álcali, resultando em alvura baixas e instáveis, pela formação de carbonilas vizinhas em unidades de anidroglicose (LONGUE JÚNIOR et al., 2015).



**Figura 9.** Alvuras finais das polpas branqueadas pelas seqüências OZ(EH)P, OZ(EH)D, OZ(EP)P e OZ(EP)D, variando com pH, temperatura e carga de ozônio no estágio Z.

**Figure 9.** Final brightness of the pulps bleached by the OZ(EH)P, OZ(EH)D, OZ(EP)P and OZ(EP)D sequences, varying with pH, temperature and ozone load in the Z stage.



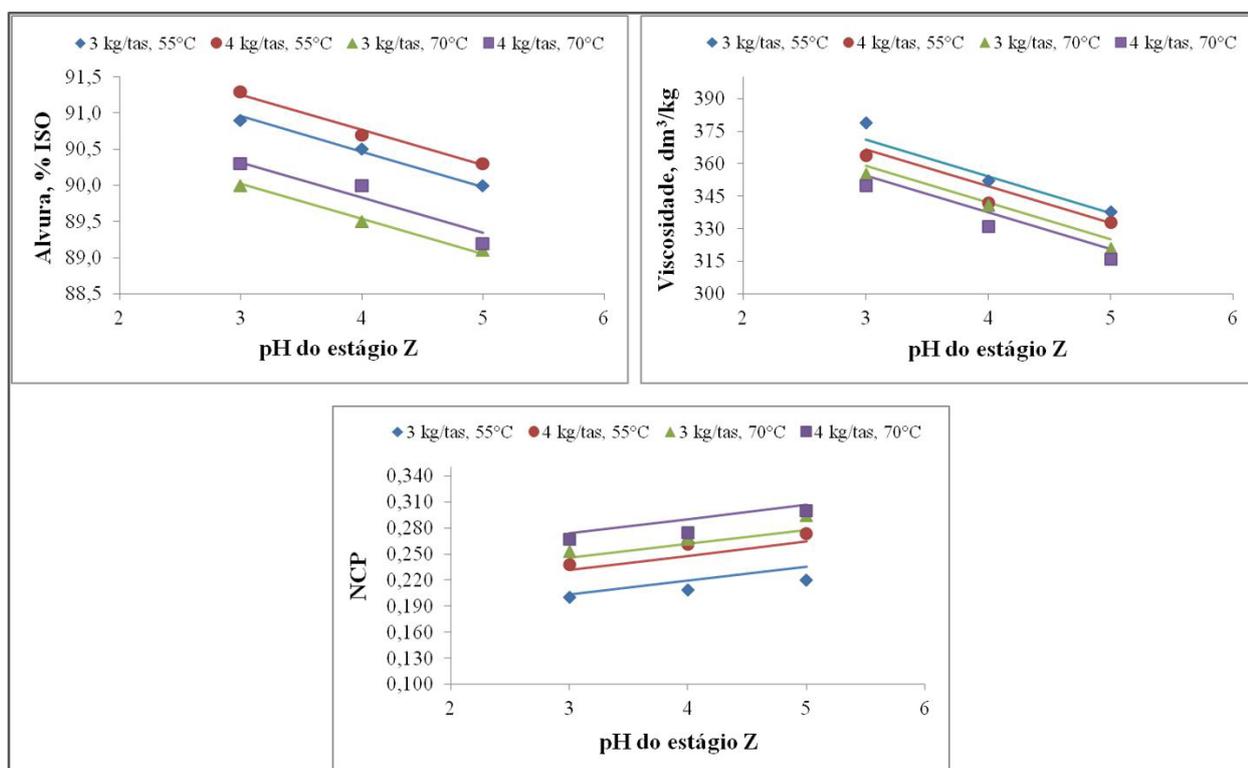
**Figura 10.** Instabilidade de alvura medido pelo número de cor posterior (NCP) das polpas branqueadas pelas seqüências OZ(EH)P, OZ(EH)D, OZ(EP)P e OZ(EP)D, variando com pH, temperatura e carga de ozônio no estágio Z.

**Figure 10.** Brightness instability measured by the posterior color number (NCP) of the pulps bleached by the OZ(EH)P, OZ(EH)D, OZ(EP)P and OZ(EP)D sequences varying with pH, temperature and ozone load in the Z stage.

Na Figura 10, constata-se que para uma mesma seqüência, o estágio final de peroxidação apresenta menor instabilidade de alvura comparada com o estágio de dioxidação, isso pode ser explicado pelo fato de que certas substâncias cromóforas são solubilizadas pelo álcali presente na etapa de branqueamento com peróxido (EIRAS et al., 2005; FORSSKAHL, 2000).

Constata-se ainda que as sequências de branqueamento em que o estágio Z foi realizado em pH 5,0, 70°C e dosagem de O<sub>3</sub> 4 kg/tas apresentaram maior instabilidade de alvura. Sabe-se que as condições em que é realizado o estágio de branqueamento com ozônio, influencia na formação de grupos carbonílicos (CHANDRA; GRATZL, 1985; GODSAY; PEARCE, 1984). Esses grupos são formados pela decomposição do ozônio em radicais, como hidroxila, sendo que a formação destes radicais é influenciada por diversos fatores como pH e temperatura (SIXTA et al., 2006). Segundo Hoigné e Bader (1976), citado por Pouyet et al., (2014) a formação destes radicais é significativa quando se aumenta o pH do estágio Z, portanto a tendência observada é coerente com a literatura.

Os resultados do branqueamento com a sequência curta, OZP, estão apresentados na Figura 11. O estágio Z influenciou fortemente na viscosidade, alvura e instabilidade de alvura da polpa. Conclui-se que o aumento do pH diminui a viscosidade, assim como o aumento da temperatura contribui para a queda da viscosidade. Observa-se que a viscosidade das polpas branqueadas pela sequência OZP foram menores em relação às outras sequências de branqueamento utilizadas no estudo. Este resultado é devido às condições em que foi realizado o estágio P final. Foi utilizada uma alta carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20 kg/tas) e NaOH (13 kg/tas) comparada às cargas destes químicos utilizados nas outras sequências de branqueamento. Segundo Lachenal (1993), a seletividade do ozônio na sequência OZP é menor devido à significativa degradação alcalina que pode ocorrer durante o estágio P pela quebra das ligações glicosídicas em cadeias de celulose oxidadas pelo ozônio, especialmente quando são usadas cargas elevadas de peróxido no estágio P.



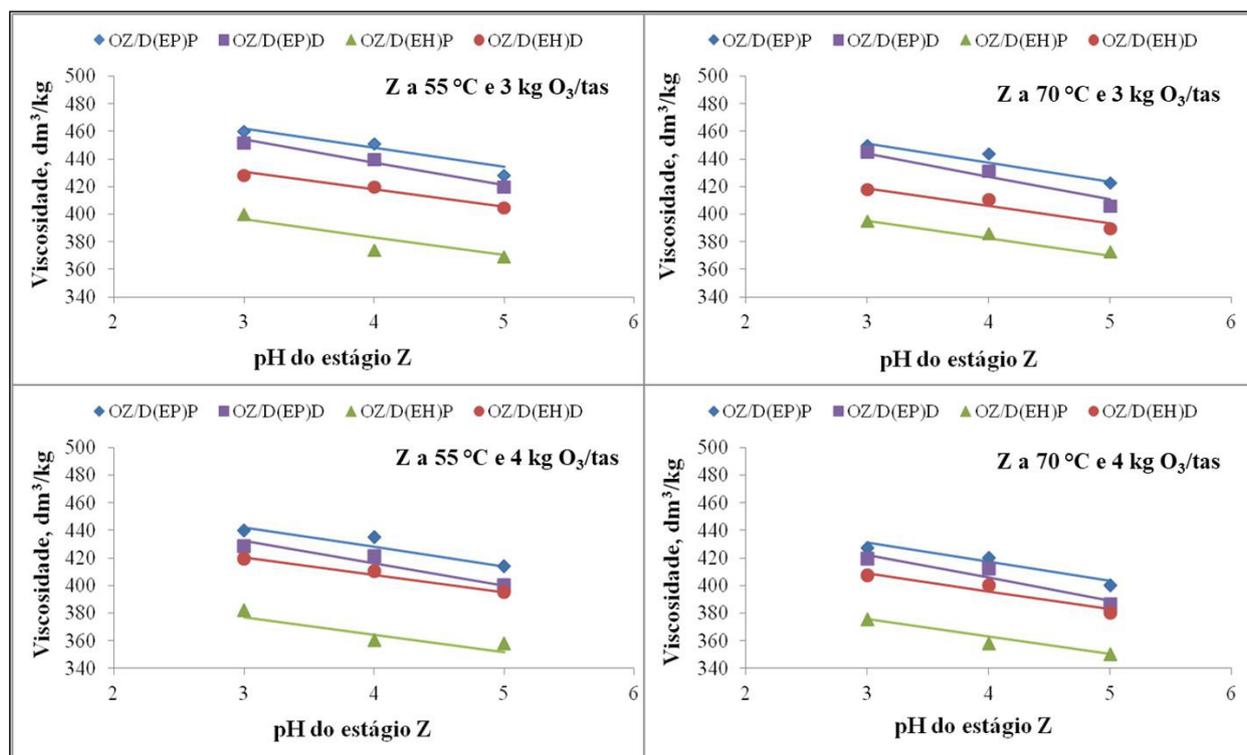
**Figura 11.** Desempenho do branqueamento OZP, medido pela viscosidade, alvura e NCP.  
**Figure 11.** Performance of OZP bleaching, measured by viscosity, brightness and NCP.

A alvura diminuiu e a instabilidade de alvura (NCP) aumentou com o aumento do pH e temperatura do estágio Z. Este resultado pode ser explicado pela formação de grupos carbonílicos (SIXTA et al., 2006).

### Qualidade da polpa branqueada pelas sequências OZ/D(EH)P, OZ/D(EH)D, OZ/D(EP)P, OZ/D(EP)D

Na Figura 12, estão apresentadas as viscosidades finais das polpas branqueadas pelas sequências de branqueamento OZ/D(EH)P, OZ/D(EH)D, OZ/D(EP)P e OZ/D(EP)D. Observaram-se as mesmas tendências dos branqueamentos utilizando somente ozônio, ou seja, o aumento do pH e da temperatura

resultam decréscimo da viscosidade. Constatou-se ainda que as sequências de branqueamento com o estágio de hipoclorito, OZ/D(EH)P e OZ/D(EH)D, levou a um decréscimo maior da viscosidade comparado com as sequências OZ/D(EP)P e OZ/D(EP)D; o estágio final de peroxidação da sequência OZ/D(EH)P também afetou negativamente a viscosidade em relação ao estágio final de dioxidação da sequência OZ/D(EP)D. A explicação para tais tendências é a mesma da tecnologia Z (Figura 8).



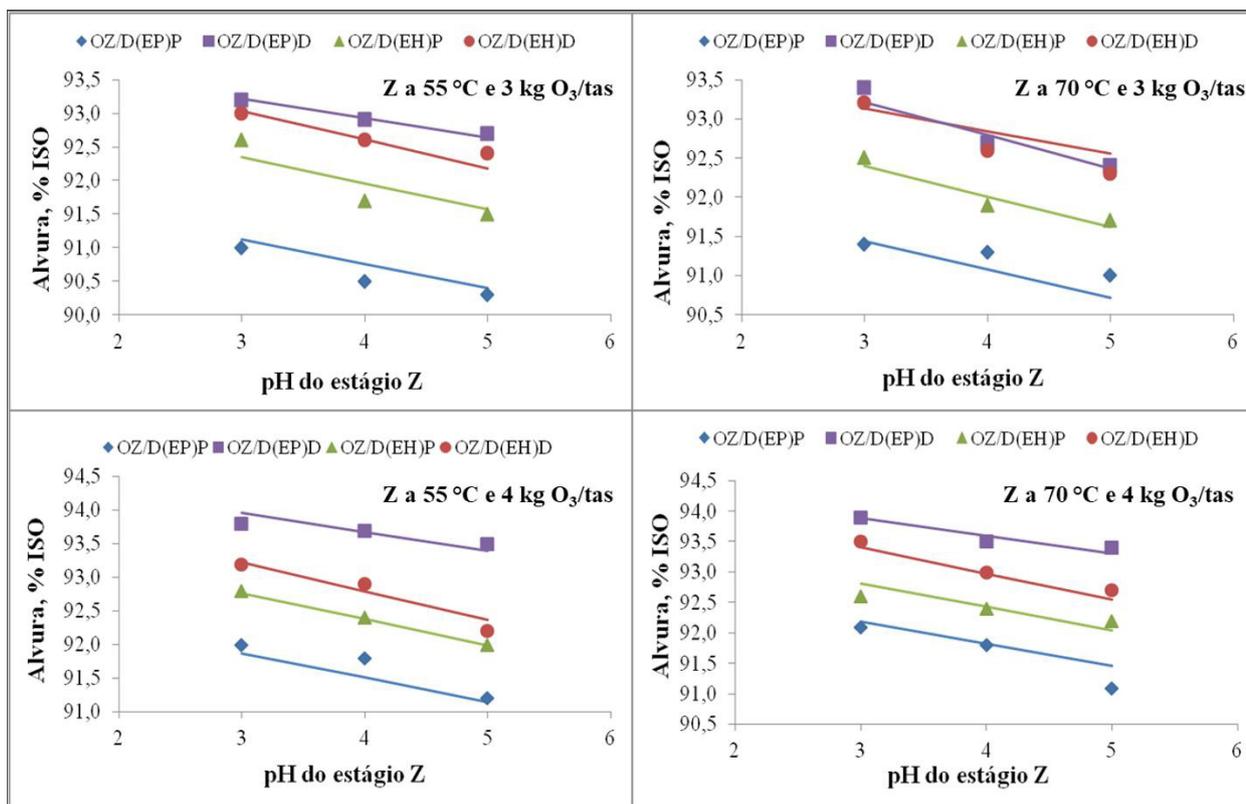
**Figura 12.** Viscosidades finais das polpas branqueadas pelas sequências OZ/D(EH)P, OZ/D(EH)D, OZ/D(EP)P e OZ/D(EP)D, variando com pH, temperatura e carga de ozônio no estágio Z.

**Figure 12.** Final viscosities of the pulps bleached by the OZ/D(EH)P, OZ/D(EH)D, OZ/D(EP)P and OZ/D(EP)D sequences varying with pH, temperature and ozone load in the Z stage.

Polpas com estágio final de dioxidação utilizando a tecnologia Z/D apresentaram alvura maior comparada com as sequências em que utilizou o estágio Z puro e estágio final de dioxidação (Fig. 13 versus. Fig. 9). A explicação para este resultado está relacionada ao fato que o uso do estágio Z/D degrada diferentes estruturas de lignina, onde o dióxido de cloro ataca preferencialmente estruturas de ligninas fenólicas e o ozônio estruturas de ligninas não fenólicas (TOVEN, et al., 2002). Além disso, observam-se na Figura 13 que as sequências com o estágio final de dioxidação apresentaram alvuras maiores quando comparado às sequências com o estágio final de peroxidação, onde as cargas de dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio foram equivalentes em termos de CAT. Como bem documentado na literatura, o estágio D final favorece valores de alvura maiores que as polpas branqueadas com o P final (ANDRADE; COLODETTE, 2010).

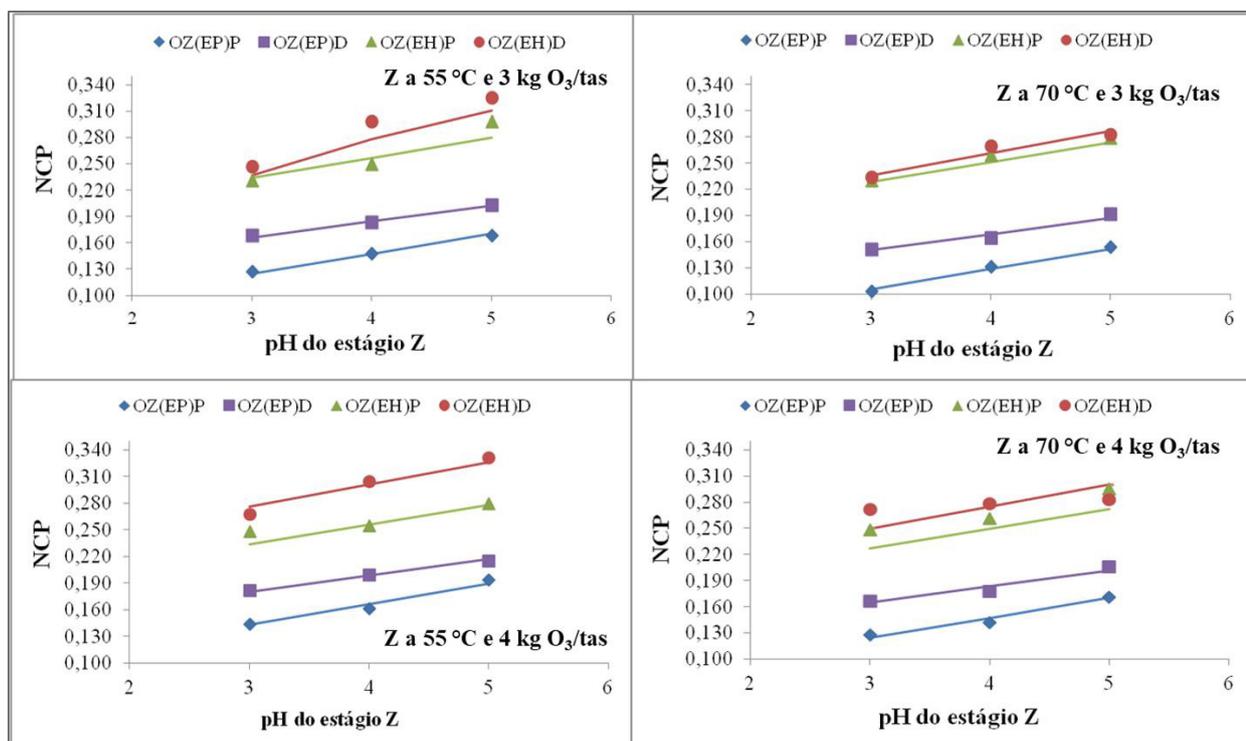
A instabilidade de alvura das polpas branqueadas utilizando sequências com o estágio Z/D está apresentada na Figura 14 medida pelo número posterior de cor (NCP). Os valores de NCP das sequências utilizando a tecnologia Z/D também apresentaram a mesma tendência que os branqueamentos com o estágio Z seguindo a mesma explicação.

Para o branqueamento de polpas para dissolução, visando à produção de viscose, a degradação da celulose tem um importante papel no processamento químico; esta degradação é controlada pela viscosidade. Dessa forma, decidiu-se que as melhores sequências de branqueamento de polpas para dissolução são OZ(EP)P e OZ(EP)D, com estágio Z realizado a 55 °C, pH 3,0 e 3 kg O<sub>3</sub>/tas, pois as polpas resultantes apresentaram viscosidades requeridas pelo mercado (400-550 dm<sup>3</sup>/kg). Adicionalmente, essas sequências resultaram em polpas com melhor estabilidade de alvura em razão dos seus menores teores de grupos carbonilas. Segundo Sixta (2006), grupos carbonílicos são uma das principais razões para a perda de resistência dos fios de viscose.



**Figura 13.** Alvuras finais das polpas branqueadas pelas seqüências OZ/D(EH)P, OZ/D(EH)D, OZ/D(EP)P e OZ/D(EP)D, variando com pH, temperatura e carga de ozônio no estágio Z.

**Figure 13.** Final brightness of the pulps bleached by the OZ/D(EH)P, OZ/D(EH)D, OZ/D(EP)P and OZ/D(EP)D sequences varying with pH, temperature and ozone load in the Z stage.



**Figura 14.** Instabilidade de alvura medido pelo número de cor posterior (NCP) das polpas branqueadas pelas seqüências OZ/D(EH)P, OZ/D(EH)D, OZ/D(EP)P e OZ/D(EP)D, variando com pH, temperatura e carga de ozônio no estágio Z.

**Figure 14.** Brightness instability measured by the posterior color number (NCP) of the pulps bleached by the OZ/D(EH)P, OZ/D(EH)D, OZ/D(EP)P and OZ/D(EP)D, varying with pH, temperature and ozone load in the Z stage.

As sequências otimizadas resultaram em polpas com as viscosidades maiores, além disso, houve uma redução no consumo de dióxido de cloro. No melhor cenário, foi possível economizar 4,5 kg de  $\text{ClO}_2$ /tas em comparação com a referência.

### Qualidade das polpas para dissolução

Na Tabela 6 mostra a caracterização das polpas com as sequências otimizadas e da polpa referência. A sequência OD(EH)DPQ é uma sequência típica de branqueamento de polpas para dissolução utilizado na indústria. Observa-se que a qualidade da polpa para dissolução é afetada negativamente pela presença de hemiceluloses e metais em sua composição, além disso, um teor mínimo de pureza exigido, medido pelo teor de  $\alpha$ -celulose (> 92%) é requerida para a produção de polpa para viscoso.

**Tabela 6.** Caracterização das polpas branqueadas pelas sequências otimizadas e pela sequência referência e especificações de polpa solúvel, grau viscoso.

**Table 6.** Characterization of the bleached pulps by the optimized sequences and by the reference sequence and specifications of soluble pulp, grade viscoso.

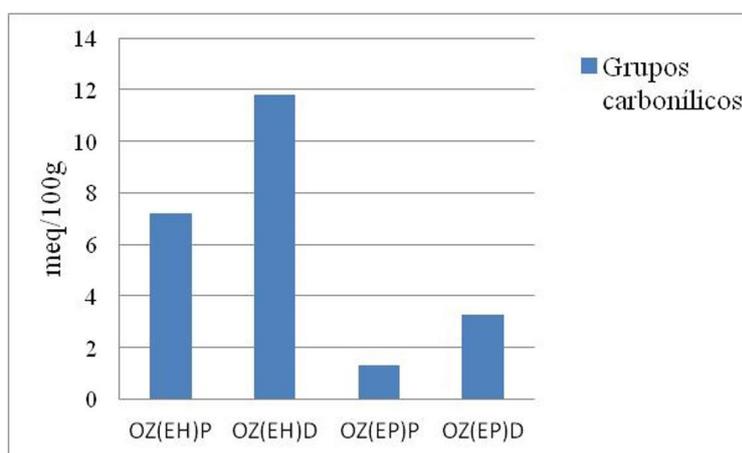
Parâmetros	Amostras			Valores ideais
	Referência OD(EH)DPQ	OZ(EP)P	OZ(EP)D	
Xilanas, %	2,72	2,58	2,82	-
Alfacelulose, %	95,8	95,8	95,9	-
R10, %	94,6	95,3	95,2	≥ 90.0
R18, %	97,2	96,4	96,6	≥ 95.0
Cinzas, %	0,11	0,11	0,07	< 0.10
$\text{SiO}_2$ , ppm	127	150	180	< 50
Ca, ppm	11,5	25,8	26,1	< 50
Fe, ppm	4,9	1,0	0,80	< 5
Mg, ppm	7,9	12,6	6,0	< 70
Mn, ppm	0,13	0,20	0,27	< 0.5
OX, mg Cl/kg	82,0	3,1	13,2	-

Observa-se que as polpas obtidas tiveram baixo teor de hemiceluloses e alta pureza, isto indica que as sequências utilizando ozônio são altamente eficientes na purificação da polpa. Medidas de resistência à solubilização por álcali são tradicionalmente utilizadas na indústria de polpa para dissolução como indicador de xilana residual e teor de celulose degradada na polpa (TESTOVA et al., 2014). As hemiceluloses são dissolvidas em solução de soda cáustica 18% (S18%), ao passo que a celulose degradada juntamente com as hemiceluloses são dissolvidas em solução de soda cáustica 10% (S10%). As porções de polpa celulósica resistentes, não solubilizados pelo tratamento da polpa para dissolução com NaOH 18% e NaOH 10% é chamado de R18 e R10. Constata-se que as sequências OZ(EP)P e OZ(EP)D tem valores de R10% ligeiramente maior do que a amostra referência, indicando que o estágio Z degrada menos a celulose comparado com estágio (EH). Os valores de R18% das amostras otimizadas são similares entre elas e ligeiramente menores que a referência, isto indica que a operação de branqueamento não teve grande influência no valor de R18%. Na verdade, a maior parte das hemiceluloses foi removida durante os processos de pré-hidrólise e polpação kraft.

Sobre o conteúdo de metais, o processo de pré-hidrólise e o branqueamento foram eficientes na remoção destes, principalmente na remoção de íons de ferro, porém não foi eficiente na remoção da sílica, o que já era esperado, uma vez que a solubilização deste mineral depende de condições alcalinas (SONG et al., 2011).

Observa-se também que o teor de compostos orgânicos halogenados na polpa (OX) é extremamente baixo comparado com a referência, este é um resultado esperado, já que as sequências OZ(EP)P e OZ(EP)D não utilizam ou utilizam muito pouco dióxido de cloro.

Na Figura 15 está apresentado o resultado da quantificação dos grupos carbonílicos das sequências de branqueamento, OZ(EH)P, OZ(EH)D, OZ(EP)P e OZ(EP)D em que o estágio Z foi realizado nas seguintes condições: pH 3,0, 55 °C e 3 kg  $\text{O}_3$ /tas. Observou-se que as sequências com o estágio de extração com hipoclorito apresentaram maiores teores de carbonilas e sequências com estágio final de peroxidação apresentaram menores teores de carbonilas. Segundo Wennerstrom (2000), os



**Figura 15.** Teor de grupos carbonílicos (meq/100g de polpa) de polpas branqueadas por quatro diferentes sequências de branqueamento.

**Figure 15.** Carbonyl group content (meq/100g pulp) of pulps bleached by four different bleaching sequences.

grupos carbonílicos são formados em estágios com ozônio e hipoclorito, mas podem ser removidos em grande parte com tratamento alcalino com peróxido de hidrogênio.

É reconhecido na literatura que os grupos carbonílicos diminuem a estabilidade de alvura das polpas branqueadas (WENNERSTROM, 2000). Além disso, a celulose oxidada é facilmente degradada em meio alcalino. Isso reflete numa redução substancial do grau de polimerização (GP) e consequentemente redução da viscosidade da polpa quando a celulose oxidada é exposta ao meio alcalino. Os branqueamentos em que o estágio final foi de peroxidação resultaram em polpas com viscosidades menores comparado com as polpas em que o estágio final de dioxidação (Figura 8). Grupos carbonílicos diminuem em um estágio P, no entanto, o grau de polimerização diminui (PERRIN et al., 2014). Exatamente porque ao destruir carbonilas, a condição alcalina do estágio de peroxidação causa clivagem da cadeia de celulose, consequentemente diminui a viscosidade, trata-se de um efeito indireto.

## CONCLUSÕES

- O estágio com ozônio favoreceu o controle da viscosidade da polpa para dissolução e resultou em altos ganhos de alvura;
- As condições ótimas estudadas para o estágio Z foram: 55 °C, pH 3,0 e 3 kg O<sub>3</sub>/tas. As sequências de branqueamento OZ(EH)P, OZ(EH)D, OZ(EP)P, OZ(EP)D, OZ/D(EP)P e OZ/D(EP)D são sequências com potencial para a produção de polpa para dissolução, grau viscoso.
- A faixa de viscosidade desejada foi alcançada por todas as sequências contendo o ozônio, exceto pela sequência OZP;
- As melhores sequências de branqueamento para polpas dissolução foram OZ(EP)P e OZ(EP)D, sendo que a sequência OZ(EP)P apresentou menor teor de carbonila.
- Os valores de  $\alpha$ -celulose, R18% e R10% das polpas branqueadas pelas sequências OZ(EP)P e OZ(EP)D foram similares.
- As sequências OZ(EP)P e OZ(EP)D tiveram uma redução no consumo de ClO<sub>2</sub>, em comparação com o branqueamento OD(EH)DPQ. A utilização do ozônio no branqueamento mostrou ser uma opção para produzir polpa para dissolução.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, K.; HENNNIGES, U.; BANIK, G.; POTTHAST, A. Is cellulose degradation due to  $\beta$ -elimination process a threat in mass deacidification of library books. **Cellulose**, v. 19, n. 4, p. 1149-1159, 2012.

ANDRADE, M.; COLODETTE J. L. Influência do último estágio de branqueamento ECF, na branqueabilidade, no refino e nas propriedades da polpa. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 86, p.135-146, 2010.

- BAJPAL, P. **Environmentally benign approaches for pulp bleaching**. 2 ed. Mumbai: Elsevier; 2012, 416 p.
- BATALHA, L. R.; COLODETTE, J. L.; ANDRADE, M. F.; MOUNTEER, A. H. Deslignificação e branqueamento com dióxido de cloro. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B (Ed.), **Branqueamento de polpa celulósica, da produção da polpa marrom ao acabamento**. Viçosa: Editora UFV, 2015. p.379-395.
- CARRÉ, G.; WENNERSTRÖM, M. Ozone bleaching – an established technology. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 2005, Stockholm. **Proceedings...** Stockholm: IBPC, 2005.
- CHANDRA, S.; GRATZL, J. S. Kinetics of carbohydrate and lignin degradation and formation of carbonyl and carboxyl groups in low consistency ozonation of softwood pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1985, Quebec. **Proceedings...** Quebec: TAPPI, 1985. p.25-35.
- COLODETTE, J. L.; SINGH, U. P.; GHOSH, A. K.; SINGH, R. P. Ozone bleaching research focuses on reducing high cost, poor selectivity. **Pulp and Paper Journal**, v. 67, p. 139-147, 1993
- EIRAS, K. M.M.; COLODETTE, J. L.; CARVALHO, A.M.M.L. Estudo das causas de reversão de alvura de polpas kraft de eucalipto. **Cerne**, v. 11, n. 4, p. 354-368, 2005.
- FORSSKÅHL, I. Papermaking science and technology. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. (Ed). **TAPPI Proceedings**. Atlanta: Tappi Press, 2000. p. 277-350
- GODSAY, M. P.; PEARCE, E. M. Physico-chemical properties of ozone oxidized kraft pulps. In: TAPPI SYMPOSIUM-OXYGEN DELIGNIFICATION, 1984, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI Press, 1984.
- LACHENAL, D. Chemistry of ozone bleaching. In: WORKSHOP ON EMERGING PULPING AND CHLORINE-FREE BLEACHING TECHNOLOGY, 1993, Raleigh. **Proceedings...** Raleigh: TAPPI Press, 1993.
- LINDHOLM, C. A. Effect of pulp consistency and pH in ozone bleaching, Part 2: Lignin removal and carbohydrate degradation. In: TAPPI INTERNACIONAL OXYGEN DELIGNIFICATION CONFERENCE. 1987, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI, 1987.
- LINO, A. G.; OLIVEIRA, F. N.; COLODETTE, J. L. Branqueamento com ozônio. Por: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B (Ed.), **Branqueamento de polpa celulósica, da produção da polpa marrom ao acabamento**. Viçosa: Editora UFV, 2015. 607 p.
- LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L. Remoção de hemiceluloses da madeira por tratamento de auto-hidrólise. **Ciência Florestal**, v.21, n.3, p. 541-550, 2011.
- LONGUE JÚNIOR, D. L.; VIEIRA, F. R.; RESENDE, J.; COLODETTE, J. L. Branqueamento de polpas para dissolução. In: COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J.B (Ed.), **Branqueamento de polpa celulósica, da produção da polpa marrom ao acabamento**. Viçosa: Editora UFV, 2015.
- NAVARRO, R. M. S. **Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes**. 2004. 92p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- PAN, G. Y. Studies on ozone bleaching. In: The effect of pH, temperature, buffer systems and heavy metal-ions stability of ozone in aqueous solution. **Journal Wood Chemistry Technology**, v. 4, n. 3, p. 367-387, 1984
- PEKKALA, O. Some effects of extended delignification on lignin in kraft cooking. **Paper Puu**, v. 67, n. 11, p. 673- 688, 1985.
- PERRIN, J.; POUYET, F.; CHIRAT, C.; LACHENAL, D. Formation of carbonyl and carboxyl groups on cellulosic pulps: Effect on alkali resistance. **Bioresources**, v. 9, n. 4, p.7299-7310, 2014.
- POUYET, F.; CHIRAT, C.; POTTHAST, A.; LACHENAL, D. Formation of carbonyl groups on cellulose during ozone treatment of pulp: Consequences for pulp bleaching. Journal Elsevier. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, p. 85-91, 2014.
- REGAZZI, A.; SILVA, C. H. O. Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não-linear. I. Dados no delineamento inteiramente casualizado. **Revista Matemática Estatística**, v. 22, n. 3, p. 33 – 45, 2004.

SIXTA, H. Dissolving Grade Pulp. In: SIXTA, H (Ed.) **Handbook of Pulp**. Berlin: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, v.2 p. 1009- 1067, 2006.

SIXTA, H.; SUSS, H.; POTTHAST, A.; SCHWANNINGER, M.; KROTSCHHECK, A.W. Pulp Bleaching. In: SIXTA, H (Ed) **Handbook of Pulp**. Berlin: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006. v.2 p. 609- 932.

SONNEMBERG, L. B. **Overview of ozone bleaching**. Atlanta: Institute of Paper Science and Technology, 1996.

SONG, S.; ZHANG, M.; LI, P.; ZHAO, L. **Research on silicon removal with oxides addition in kraft pulping of bamboo In:** INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD, FIBER AND PULPING CHEMISTRY, 16., 2011, Atlanta. Proceedings... Atlanta: TAPPI Press, 2011. p. 617-620.

STAEHELIN, J.; R. E, BUHLER, J.; HOINGNÉ, J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. Hydroxyl and hydrogen tetroxide (HO<sub>4</sub>) as chain intermediates. **Journal Physical Chemistry**, v. 88, n. 24, p. 5999-6004, 1984.

TESTOVA, L.; BORREGA, M.; TOLONEN, L.K.; PENTTILA P. A.; SERIMAA, R.; LARSSON, P.T.; SIXTA, H. Dissolving-grade birch pulps produced under various prehydrolysis intensities: quality, structure and applications. **Cellulose**, v. 21, p. 2007-2021, 2014.

TOVEN, K.; GELLERSTEDT, G.; KLEPPE, P.; MOE, S. Use of chlorine dioxide and ozone in combination in prebleaching. **Journal of pulp and paper Science**, v. 28, n. 9, p. 305-310, 2002.

VUORINEN, T. Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. In: INTERNATIONAL PULP BLEACHING CONFERENCE, 1996, Atlanta. **Proceedings...** Atlanta: TAPPI PRESS, 1996. p. 43-51.

WENNERSTRÖM, M. Decreasing brightness reversion with powerful ozone bleaching. **Pulp & Paper Canada**, v. 106, n. 1, p. 1-44, 2005.

Recebido em: 24/01/2018

Aceito em: 29/10/2018