

MAURO MANFREDI

**PRODUÇÃO DE CELULOSE DE EUCALIPTO ATRAVÉS DE POLPAÇÃO À
BASE DE ETANOL: POLPAÇÃO, BRANQUEAMENTO E RECUPERAÇÃO
DO LICOR**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2014

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

M276p
2014

Manfredi, Mauro, 1983-
Produção de celulose de eucalipto através de polpação à
base de etanol: polpação, branqueamento e recuperação do licor /
Mauro Manfredi. – Viçosa, MG, 2014.
viii, 73f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: José Lívio Gomide.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Polpação. 2. Etanol. 3. Biorrefinaria. 4. Celulose de
eucalipto. 5. Branqueamento. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Engenharia Florestal. Programa de
Pós-graduação em Ciência Florestal. II. Título.

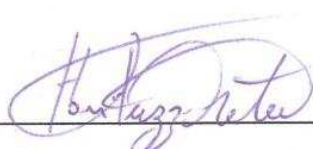
CDD 22. ed. 634.986

MAURO MANFREDI

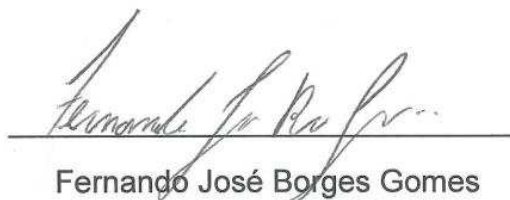
**PRODUÇÃO DE CELULOSE DE EUCALIPTO ATRAVÉS DE POLPAÇÃO À
BASE DE ETANOL: POLPAÇÃO, BRANQUEAMENTO E RECUPERAÇÃO
DO LICOR**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 3 de novembro de 2014.



Humberto Fantuzzi Neto



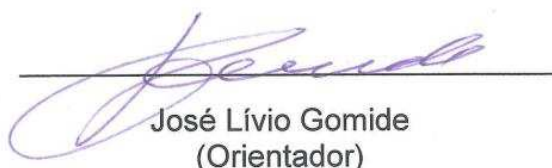
Fernando José Borges Gomes



Cláudio Mudadu Silva



Carolina Marangon Jardim



José Lívio Gomide
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

Em especial à minha mãe Teresa Emilia Trevisan Manfredi e ao meu pai Vail Manfredi. Grandes responsáveis pelas minhas conquistas.

Aos meus irmãos Bruno Manfredi, o Olhy, e Vitor Manfredi, o Gino.

À queridíssima tia Emília.

Àos meus avós, Guido Manfredi e Maria Aparecida Manfredi.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal. Foi uma década de convívio. Até hoje, o local onde mais tempo vivi.

Aos amigos do Departamento de Engenharia Florestal, companheiros de disciplinas ou funcionários.

Aos amigos do Laboratório de Celulose e Papel, local onde passei 9 anos. Vi muitos chegarem e partirem.

Ao meu orientador professor José Lívio Gomide simplesmente pela amizade.

Aos demais professores do Laboratório de Celulose e Papel, professor Jorge Luiz Colodette, orientador do meu programa de iniciação científica. Professor Rubens Chaves de Oliveira, orientador do meu mestrado. Cláudio Mudadu Silva.

BIOGRAFIA

Mauro Manfredi nasceu em 23 de abril de 1983 em Americana, São Paulo. Passou a sua infância em Coqueiral, Aracruz, Espírito Santo. Aos 9 anos morou em São Matheus (ES) e aos 10 se mudou para Mucuri, Bahia. Em Mucuri estudou no Colégio Universitário e na Casa do Estudante. Aos 18 se mudou para Vitória (ES) onde estudou por 2 anos no Colégio Nacional.

Em 2003 ingressou no curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, quando foi bolsista CNPq por 3 anos no programa de iniciação científica, atuando no Laboratório de Celulose e Papel.

Em 2008 entrou no curso de Mestrado do programa Ciência Florestal da Universidade Federal de Viçosa, trabalhando com o professor Rubens Chaves de Oliveira com tecnologia do papel.

Em 2010 iniciou o doutorado em tecnologia da Celulose com o professor José Lívio Gomide, na Universidade Federal de Viçosa, vindo a concluí-lo em 2014.

Em 2013 passou a compor a equipe de engenheiros da empresa Klabin Papéis, em Telêmaco Borba, Paraná, sendo responsável pelo desenvolvimento das plantas de fabricação de celulose.

SUMÁRIO

RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
INTRODUÇÃO GERAL	1
ARTIGO 1	
ETHANOL PULPING FROM WOOD: A REVIEW	3
1. ABSTRACT	3
2. INTRODUCTION.....	3
3. ALCELL [®] PROCESS	5
4. DELIGNIFICATION CHEMISTRY.....	9
5. PROCESS CONDITIONS	17
6. RESIDUAL ETHANOL LIQUOR	21
7. PULP QUALITY	24
7.1. CHEMISTRY.....	24
7.2. BLEACHABILITY.....	25
7.3. MECHANICS	27
7.4. ENVIRONMENTAL ISSUES	29
CONCLUSION	30
REFERENCES.....	31
ARTIGO 2	
POLPAÇÃO DO EUCALIPTO PELO PROCESSO ETANOL ADITIVADO NA INDÚSTRIA DE BIORREFINARIA.....	43
RESUMO.....	43
1. INTRODUÇÃO	43
2. METODOLOGIA	48
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4. CONCLUSÕES	53
AGRADECIMENTOS	53
REFERÊNCIAS.....	53
ARTIGO 3	
WASHING, BLEACHING AND CHARACTERIZATION OF EUCALYPTUS PULP FROM ETHANOL PULPING.....	56
1. INTRODUDTION.....	66
2. MATERIALS AND METHODS	58
3. RESULTS.....	59
3.1. ETHANOL WASHING	59
3.2. ALKALINE WASHING	59
3.3. COLD CAUSTIC EXTRACTION.....	60
3.4. BLEACHING.....	60
3.5. EFFLUENT CHARACTERIZATION	61
3.6. CHEMICAL CHARACTERIZATION OF BLEACHED PULP	62
CONCLUSIONS	62
LITERATURE	62
ARTIGO 4	
CARACTERIZAÇÃO E RECUPERAÇÃO DO LICOR RESIDUAL DA POLPAÇÃO ETANOL AUTOCATALIZADA DO EUCALIPTO	64
RESUMO.....	64
1. INTRODUÇÃO	64
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	64
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS.....	71
CONCLUSÕES GERAIS.....	73

RESUMO

MANFREDI, Mauro. D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2014. **Produção de celulose de Eucalipto através de polpação à base de etanol: polpação, branqueamento e recuperação do licor.** Orientador: José Lívio Gomide. Coorientadores: Jorge Luiz Colodette e Rubens Chaves de Oliveira.

Os avanços científicos na área das biorrefinarias têm retomado o interesse pelos processos de polpação organossolve. O etanol é considerado o solvente mais promissor, e os *Eucalyptus spp.* as árvores de destaque no setor Brasileiro. Nesse estudo foi investigada a viabilidade técnica do uso de etanol para como agente de deslignificação, o emprego do ácido fosfínico como catalizador da polpação, a branqueabilidade da polpa obtida e a recuperação da fração madeira solubilizada no licor residual da polpação. O estudo de polpação foi realizado em digestor laboratorial onde diferentes condições do processo foram testadas. Após definir a melhor condição investigou-se o uso do ácido fosfínico em diferentes quantidades. Para a avaliação foi considerado o kappa, o rendimento e a viscosidade da polpa. A polpa produzida foi submetida a diferentes testes de lavagem da polpa para a remoção da lignina residual. Em seguida a polpa foi submetida a sequência de branqueamento $OD_{ht}(EP)DP$. O efluente do branqueamento foi caracterizado quanto à DQO, DBO e AOX. O licor residual da polpação foi caracterizado quanto à teor de sólidos, teor de etanol e pH e submetido a evaporação para a remoção do etanol e precipitação de sólidos. Um balanço de massa completo do processo foi realizado. O material sólido recuperado do licor foi quantificado como lignina, carboidratos e cinzas. Os resultados indicaram que o processo tem baixa seletividade, produzindo polpa de alto kappa e baixa viscosidade. A melhor condição encontrada está dentro de padrões de condições operacionais dos processos industriais convencionais. Embora tenha contribuído para a redução do kappa, o uso do ácido fosfínico intensificou a degradação dos carboidratos, reduzindo expressivamente a viscosidade e o rendimento. A polpa produzida apresentou baixo teor de hemicelulose. Com o branqueamento foi possível produzir polpa com mais de 90% de α -celulose, viscosidade de 550 cm^3/g e alvura de 92% ISO. Com base no teor de etano do licor, a máxima taxa de recuperação de etanol possível seria de 96,6%. Foi possível recuperar 63%

dos sólidos dissolvidos no licor. Essa fração representa 31% da massa madeira usada na polpação com rendimento de 51%. Considerando a polpa e o subproduto sólido recuperado, o rendimento global do processo foi de 82%. O subproduto sólido recuperado do licor residual apresentou um teor de lignina de 60,2% e 29,2% de carboidratos. Os sólidos dissolvidos no filtrado da etapa de lavagem com água não foi recuperado, sendo considerado nesse estudo como perda. Foi concluído que o processo tem pouca aplicação na indústria papelreira, mas apresenta um potencial atraente para a produção de polpa solúvel. A alta taxa de recuperação de subproduto sólido do licor residual torna o processo bastante atraente para a indústria de biorrefinaria.

ABSTRACT

MANFREDI, Mauro. D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2014. **Eucalyptus pulp production by ethanol base pulping: pulping, bleaching and liquor recovery.** Adviser: José Lívio Gomide. Co-advisers: Jorge Luiz Colodette and Rubens Chaves de Oliveira.

The recent scientific advances in the field of biorefinery are motivating the resurgence of studies with organosolv process. The ethanol is considered the most promising solvent and the Eucalyptus spp are the most important species for Brazilian pulping mills. This study investigated the technical feasibility of the use of ethanol as a pulping agent and the phosphinic acid as a pulping catalyst, the bleachability of the Eucalyptus ethanol pulp and the recovery of organics of the waste liquor. The trials were performed in a laboratorial digester and different pulping conditions were evaluated. After the definitions of the best conditions the use of phosphinic acid was investigated. The evaluation considered the kappa number, the yield and the viscosity. Different washing strategies were tested for residual lignin removal. The pulp was bleached using the sequência OD_{ht}(EP)DP. The effluent from the bleaching was characterized regarding COD, BOD and AOX. The waste liquor from the pulping was characterized regarding solid content, ethanol content pH and recovered by evaporation and solids precipitation. A complete process mass balance was determined. The solids recovered from waste liquor was characterized regarding the content of lignin, carbohydrates and ash. The results indicated low delignification selectivity producing high kappa and low viscosity pulp. The best pulping condition was similar to conditions used in the kraft process. Although it helped to decrease the kappa number the phosphinic acid increase the carbohydrate degradation reducing expressively the viscosity and the yield. The pulp had low content of hemicellulose. After bleaching the pulp had 90% of α -cellulose, viscosity 550 cm³/g and brightness 92% ISO. Based on the ethanol content in the liquor, the maximum recovery rate possible for the ethanol is 96,6%. 63% of the solids dissolved in the waste liquor was recovered. This fraction represents 31% of the wood used in a pulping with the yield of 51%. Considering the pulp and the solid by-product recovered, the overall yield was 82%. The solid by-product recovered from the waste liquor was 60.2% lignin and 29.2% carbohydrate. The solid dissolved in the filtrate from the washing

step with water was not recovered and is considered as loss in this study. It was concluded that the process has low potential for paper industry, but is very attractive for dissolving pulp industry. The high rate of recovery of the solid by-product from waste liquor make this technology very attractive for the biorefinery industry.

INTRODUÇÃO GERAL

A mais de 100 anos os cientistas estudam o uso do etanol no processamento de biomassa. Algumas publicações nessa área datam do século XIX, quando o sueco Johar Peter Klason propôs uma metodologia utilizando o etanol para isolar os constituintes da madeira. Em 1932, Kleinert e Tayenthal patentearam o uso de alcoóis como agente deslignificante para materiais lignocelulósicos, dando inicio ao desenvolvimento dos processos organossolves.

O conceito de organossolve consiste da utilização de solventes orgânicos para a polpação da biomassa. Com tais solventes é possível reduzir os impactos ambientes, simplificar os sistemas de recuperação dos reagentes e produzir diversos produtos, tendo assim um uso melhor aproveitando da biomassa. Dentre os solventes orgânicos, o etanol se destaca como o mais estudado e é considerado um dos mais promissores.

Muitos cientistas consideram o etanol como o solvente mais promissor devido ao seu relativamente baixo custo, facilidade de recuperação e a qualidade dos subprodutos gerados. Quanto à sua eficiência como agente deslignificante diferentes conclusões são encontradas na literatura, dependendo principalmente do tipo de biomassa. Mesmo assim, existem claras vantagens em utilizar o etanol como agente deslignificante.

O etanol tem tensão superficial menor do que a água, facilitando a impregnação dos cavacos. Do ponto de vista ambiental, o processo é livre de emissões atmosféricas de compostos de enxofre e gera resíduos sólidos como dregs e grits. O potencial para a obtenção de subprodutos a partir da fração madeira solubilizada no licor negro permite um aproveitamento mais eficiente da biomassa, podendo reduzir o custo específico de fabricação da celulose e a participação em outros nichos de mercado.

O sistema de recuperação do licor é considerado simples pois pode ser realizado através de destilação. Essa relativa simplicidade reduz o capital inicial necessário para a implantação de uma fábrica. Tais processos ainda poderiam contar com retorno financeiro proveniente dos subprodutos. Com esses

cenários é possível viabilizar economicamente fábricas com capacidade produtiva relativamente pequena. Essa pulverização da atividade desempenha um importante e benéfico papel socioambiental ao distribuir renda e os impactos no ambiente.

Embora seja nítido o potencial desse processo, até hoje os cientistas não obtiveram um desempenho melhor do que os dos processos convencionais. A grande dificuldade tem sido produzir uma polpa com baixo kappa e adequadas propriedades mecânicas. A seletividade do processo tem sido o desafio e na sua busca muitos aditivos foram estudados, sem muito sucesso. O caso de maior destaque foi o processo Alcell[®], que chegou a operar com uma planta industrial na década de 90.

Os processos organossolve não vêm se apresentando como boas opções para a produção de papel, principalmente devido à baixa resistência mecânica da polpa. No entanto, há um potencial mais atraente nas indústrias de polpa para dissolução e nas pesquisas para a sacarificação da madeira. Com os recentes avanços científicos, principalmente no âmbito dos biomateriais, e com a crescente preocupação quanto às questões ambientais, os cientistas tem retomado o interesse nos processos organossolve.

O objetivo desse estudo foi avaliar a viabilidade técnica de um processo de fabricação de celulose a base de etanol para produzir celulose com a qualidade compatível às disponíveis no mercado, com menor impacto ambiental e com potencial para geração de subprodutos a partir da fração de madeira solubilizada no licor negro.

Ethanol pulping from wood: a review

1. Abstract

This paper is a review of the main information present in the literature about the ethanol-water pulping of wood. The introduction mentions the historic of the development technology, the basic features and the main reasons that motivate or demotivate studies about this process. There is a short description of the Alcell[®] process, the principal ethanol-water pulping process that operated in industrial plant. Some chemical reactions and kinetics of delignification are present. This paper also brings a compilation of information related to the effects of the process conditions like ethanol content in the liquor, the liquor/wood ratio, time and temperature of reaction, pulp washing, liquor exchange during the pulping and the use of additive. The review about residual liquor covers your physical features, chemical composition and describe the process to recovery. The topic pulp quality mentions what the scientists had reported about the chemical composition, mechanical properties and bleachability. A review of the environmental impact of the process is cited, like the high efficient use of the wood, the atmospheric emissions free of TRS and low generation of solids wastes. In some point the ethanol-water process is compared to the kraft process.

2. Introduction

For over 100 years scientists have studied the use of ethanol in the biomass processing. Some publications in this area date of the XIX century, when the Sweden Johan Peter Klason proposed a methodology using ethanol to isolate the wood constituents. In 1932, Kleinert and Tayenthal patented the use of alcohols as solvent for lignocellulosic materials, initiating the development of organosolv processes. From that time, several processes with different solvents were investigated. Among these solvents, the alcohols were the most studied (MUURINEN, 2000).

Ethanol and methanol are the base of the best succeeded organosolv processes. Generally, methanol is used in alkaline processes and ethanol in acid processes. Aronovsky and Gortner (1936) mentioned by Gomide (1978) and Yawalata (2001), report that primary alcohols are better pulping agents than secondary and tertiary alcohols. Among the alcohols, ethanol has presented the best performance (KLEINERT, 1971; GOMIDE, 1978; HANSEN and APRIL, 1980; GIRARD, 1998; BOSE and FRANCIS, 1999; MUURINEN, 2000).

Many scientists consider ethanol as the most promising solvent due to its low cost (when compared to other organic solvents), easiness of recovery and quality of by-products. As for its efficiency as delignifying agent, different conclusions are found in the literature, depending mainly on the type of biomass. Some hardwoods, such as Aspen, Birch and Maple, are more easily delignified than eucalyptus and coniferous trees. Even so, there are clear advantages in using ethanol as delignifying agent.

The presence of ethanol in the liquor facilitates the impregnation of wood chips (KLEINERT, 1971; MARTON and GRANZON, 1982; CURVELO *et al.*, 1994; GILARRANZ *et al.*, 1997; ARAVAMUTHA *et al.*, 1989; GIRARD and CHEN, 1992; GIRARD, 1998; MaCFARLANE *et al.*, 2009). This occurs due to the low surface tension of the ethanol (GIRARD, 1998). The surface tension of the ethanol is three times lower than that of water (BARROW, 1982), which facilitates capillary movement. Gilarranz *et al.* (1998) investigated the influences of eucalyptus wood chip sizes on ethanol pulping and they concluded that the size of wood chips does not affect pulping. The ethanol-water liquor efficiently impregnates even wood chip sizes considered over dimensioned (GIRARD, 1998; GIRARD and HEININGEN, 2000). For Gilarranz *et al.* (1998), impregnation is so efficient that it does not need an impregnation stage before cooking.

Besides the impregnation skill, ethanol is outstanding as a good solvent for lignin. A solvent for lignin must contain Hildebrand Solubility Parameter (δ) between 10.5 and 12.5 (cal.cm⁻³)^{1/2} (SARKANEN, 1990). For Bose and Francis (1999), the ideal is between 11 and 15 (cal.cm⁻³)^{1/2}. The δ of ethanol is 12.7 (cal.cm⁻³)^{1/2}, which is closer to the δ of lignin than methanol and water (GIRARD,

1998). Besides the solubilization capacity, the solvent must present good capacity of formation of hydrogen linkages with the solute (GIRARD, 1998; SARKANEM, 1990). According to Girard (1998), ethanol has higher capacity of forming hydrogen linkages than methanol and water.

The use of ethanol in place of conventional liquors also brings a series of environmental advantages. The process is free of atmospheric emissions of sulfur compounds. The absence of a recovery boiler reduces the emission of particulate materials. There is no generation of solid residues as *dregs* and *grits*. The potential for obtaining valuable by-products allows a more efficient biomass use.

Ethanol pulping also has as advantage a simpler recovery system than the kraft process. Therewith, the necessary investment for the introduction of a plant is lower. Such processes still dispose of financial return originating from the produced by-products. These peculiarities economically support plants with relatively small productive capacity.

With such attributes, ethanol raised the interest of scientists to several applications, some well-succeeded ones. From wood, non-wood and several lignocellulosic residues, ethanol can be used for paper production, dissolving pulp, lignin and other by-products, pretreatment in several processes or even for saccharification. An alcohol-based liquor can be used efficiently even as a wood pretreatment in a mechanical pulping process (ARAVAMUTHAN *et al.*, 1993).

This article brings a review on the ethanol pulping process of wood, emphasizing the main findings and discussions on the subject.

3. Alcell[®] Process

Several processes involving ethanol as delignifying agent have been studied. According to Hergert and Pye (1992), Alcell[®] process is the most developed and most indicated organosolv process for hardwoods. Initially denominated APR (*Alcohol Pulping and Recovery*), the process originated from the studies of

Kleinert (1971) and Diebold et al. (1978). In 1983, the enterprise General Electric - Biological Energy Corporation inaugurated a pilot plant in Valey Forces, USA. A year later, the technology was sold to Repap Enterprises Inc. and the process was renamed as Alcell®.

The pilot plant of Valey Forces presented promising results and served as base for the development of a semi commercial plant in Newcastle, Canada. In March of 1989 the plant began its operations with nominal capacity of 33 t/day, but due to operational adaptations yield was reduced to 15 t/day. In this plant, Birch, Maple and Aspen woods were processed individually or mixed (KARL, 1991).

The Alcell® process consists of a fragmented pulping system carried out with ethanol-water solution 1/1 (50% weight). There is no addition of catalysts (final pH close to 4.0). It operates at the temperature of 195°C and pressure of 28 bar. The process is carried out in three stages. The first stage, responsible for the main delignification, takes nearly 1 hour. The complete process requires from 5 to 7 hours (PYE and LORA, 1991).

The main equipment of the process are the extractor (digester) and primary, secondary and tertiary accumulators (tanks used for storage of liquor). The primary, secondary and tertiary accumulators are tanks that store, respectively, liquors to be used in the primary, secondary and tertiary pulping stages. The only difference between these liquors is purity. While the tertiary accumulator contains fresh liquor, the secondary accumulator contains liquor that was used in the third cooking stage, and the primary accumulator contains the originating liquor from the second stage. In other words, the liquor follows an opposite flow to that of the wood, entering in the system through the tertiary accumulator, passing, in order, through the third cooking stage, the secondary accumulator, the second stage of a following cooking cycle, the primary accumulator and first stage of a next cooking.

Following the delignification order, the process occurs as follows: The wood chips are inserted in the extractor and suffer vaporization. The first stage begins with addition of liquor from the primary accumulator. By the end of the stage, the liquor is sent to the recovery system and the wood chips receive liquor from the secondary accumulator, beginning the second stage. After the second stage

time, the liquor is sent to the primary accumulator and the wood chips receive liquor from the tertiary accumulator. When the last stage is finished, the liquor is sent to the secondary accumulator and the wood chips are treated with steam for recovery of residual alcohol. Thus, along the stages, the wood chips receive purer liquors. The first stage is responsible for the highest delignification, while the second and third stages act more like washing (PYE and LORA, 1991).

Some typical characteristics of this process are the high yield and high kappa number pulp (ANON, 1991; PYE and LORA, 1991; HERGERT and PYE, 1992; MUURINEN, 2000) and low reject level (PYE and LORA, 1991). Despite the high kappa, the pulp is easily bleached through conventional bleaching sequences (WILLIANSON, 1987; ANON, 1991; JAMIESON, 1991; KARL, 1991; PYE and LORA, 1991; CRONLUND and POWERS, 1992; NI and HEININGEN, 1996; NI and HEININGEN, 1997). The oxygen stage reduces the kappa from 30 for 16 and the DED sequence bleaches to even levels of kraft pulps, although the consumption of sodium hydroxide and chlorine dioxide is twice (GILMORE, 1994).

The mechanical properties of the Alcell[®] pulp are comparable to kraft pulps produced from the same wood (ANON, 1991; JAMIESON, 1991; KARL, 1991; PYE and LORA, 1991; SINGH *et al.*, 1995; NI and HEININGEN, 1997; MUURINEN, 2000), although the hemicellulose level is relatively low (ANON, 1991; JAMIESON, 1991; PYE and LORA, 1991). It is important to mention that the commercial Alcell[®] pulp has 10% of its composition in Kraft fibers from softwood (ANON, 1991).

The ethanol recovery process is quite simple and it allows also obtaining by-products such as lignin and furfural. The residual liquor (black liquor) is sent to a flash tank under atmospheric pressure where it undergoes flashing and about 1/4 of the ethanol is recovered by condensers. During this operation, the residual liquor is cooled up to temperatures of 70-95°C. Leaving the flash tank, the liquor is diluted in acid solution until reaching an ethanol level between 12 and 21%, temperature close to 50°C and pH from 1.5 to 2.5. The liquor follows to the clarifier where lignin precipitates forming a mud with solid content of nearly 8%. This mud is drained by centrifuges and driers until forming the commercial lignin. The supernatant formed in the clarifier is sent to a distillation

system where the ethanol, water and furfural are separated. In this stage a residue containing carbohydrates, extractive and lignin, or the products of its degradation is formed. The ethanol recovery rate is relatively high. However, the make-up cost is higher than the kraft process (ANON, 1991).

The produced by-products expressively participate in the process low-cost, and may bring higher financial return than that of cellulose (KARL, 1991). To each three produced tons of cellulose, one ton of Alcell[®] lignin is obtained (JAMIESON, 1991; KARL, 1991; PYE and LORA, 1991). This lignin, main by-product of the Alcell[®] process is characterized as sulfur-free, highly hydrophobic, molecular weight between 900 and 1300 g/mol, mean polydispersity between 1.5 and 2.7, methoxilic group contents equal to that of native lignin and glass transition temperature between 130°C and 150°C (LORA et al, 1988). It can be used in the manufacture of rubber components, production of chemical compounds, animal food, substitute the phenol-formaldehyde resin in the production of plates or simply as fuel.

Furfural is naturally produced in the process and recovered in the residual liquor distillation system. Potentially, an even greater quantity can be obtained through the processing of the pentosanas present in the liquor. A plant with capacity of 100 thousand tons/year produces from 1800 to 2000 t of furfural annually. Other 7300 to 8000 tons might be obtained from the processing of pentosans (ANON, 1991; PYE and LORA, 1991).

Due to the simplified recovery process and efficient use of raw material, the Alcell[®] process enables small scale projects. While kraft plants need productive capacity upper to 1000 t/day, the Alcell[®] process economically supports projects with capacities of 300 tons/day (ANON, 1991; GIRARD, 1998). According to Willianson (1987), the investment for an Alcell[®] plant is 15% less than for a Kraft plant with the same productive capacity.

Another advantage of the Alcell[®] process concerns environmental issues. It is a process free of TRS and sulfur oxide emissions that does not produce grits or dregs and produces fewer rejects in the digester than conventional processes. The effluent presents low AOX (absorbable organic halogens) (ANON, 1991; MUURINEM, 2000) and the COD (chemical oxygen demand) is easily treated

(WILLIAMSON, 1987). Furthermore, the process consumes less water than the kraft process (PYE and LORA, 1991).

On the other hand, the process presents some disadvantages. The use of a flammable reagent under elevated temperature and pressure aggravates operational risks. The elevated pressures also impair feeding a continuous digester. In addition, the process does not accept any wood, except certain hardwoods (GIRARD, 1998; YAWALATA, 2001; LAKOVLEV *et al.*, 2009).

In 1997 the Repap enterprise was undergoing economic problems and it ceased the operations of the Alcell[®] plant (WILLIAMSON, 1997). In 2001 the plant and the technology were resumed by the Lignol enterprise and at present it is used for conversion of lignocellulosic materials into fuel and chemical reagents (LIGNOL, 2013).

4. Delignification Chemistry

Similar to the kraft process, the delignification kinetics of the ethanol process is divided into initial phase, main phase and residual phase (TIRTIWIDJOJO *et al.*, 1988; SARKANEM, 1990; OLIET *et al.*, 2000). According to Oliet *et al.* (2000) each one of these phases is responsible for, respectively, nearly 9%, 75% and 16% of the *Eucalyptus globulus* delignification. For the same wood, Sansígolo and Curvelo (1994a) noticed that the residual delignification phase begins when the lignin level is close to 4.5%. These values vary according to the process conditions. Goyal and Lora (1991), mentioned by Sansígolo and Curvelo (1994a), for example, demonstrated that the lignin level in the transition to the residual phase decreases to half while elevating the temperature from 175°C for 195°C.

Important information to evaluate a chemical process is the activation energy. According to Kleinert (1975), the activation energy of the ethanol process is lower than those of the soda and kraft processes (28.1 versus 32 and 32.2 kcal/mol). Different energy activation values are reported in the literature depending on the wood and on the process conditions. For hardwoods, the activation energy varies from 19 to 31 kcal/mols (KLEINERT, 1975;

TIRTIWIDJOJO *et al.*, 1988; AZYZ *et al.*, 1988, SANSÍGOLO and CURVELO, 1994a). For *Eucalyptus globulus*, Sansígolo and Curvelo (1994a) reported 30.3 kcal/mols. As for conditions, the ethanol content is an example of the process condition that influences activation energy (BENNACER *et al.*, 1989; McFARLANE *et al.* 2009). In general, the activation energy is relatively low.

Few publications bring comprehensive information on the delignification mechanism of the ethanol process and there is no consensus among authors. However, there is a strong indication that in acid medium, delignification is governed by hydrolysis of α -ether linkages (AZIZ *et al.*, 1988; SARKANEN, 1990; MCDONOUGH, 1993; GIRARD, 1998; AZIZ and GOYAL, 2003). This theory is supported by the magnitude of the activation energy of the main delignification phase (AZIZ *et al.* 1988). The α -ether linkages are hydrolyzed more quickly than β -ether linkages (MCDONOUGH, 1993; GIRARD, 1998), mainly in structures containing free phenols (MCDONOUGH, 1993).

In 1990, Sarkanen proposed a mechanism of α -ether linkage hydrolysis involving a benzyl carbocation as intermediate (Figure 1). According to the author, this intermediate can react with water, forming benzyl alcohol, or with an alcohol, forming benzyl ether. The intermediary can also react with a nucleophile. In competition, the intermediate can react with aromatic nucleus forming structures of higher molecular weight resulting in lignin condensation.

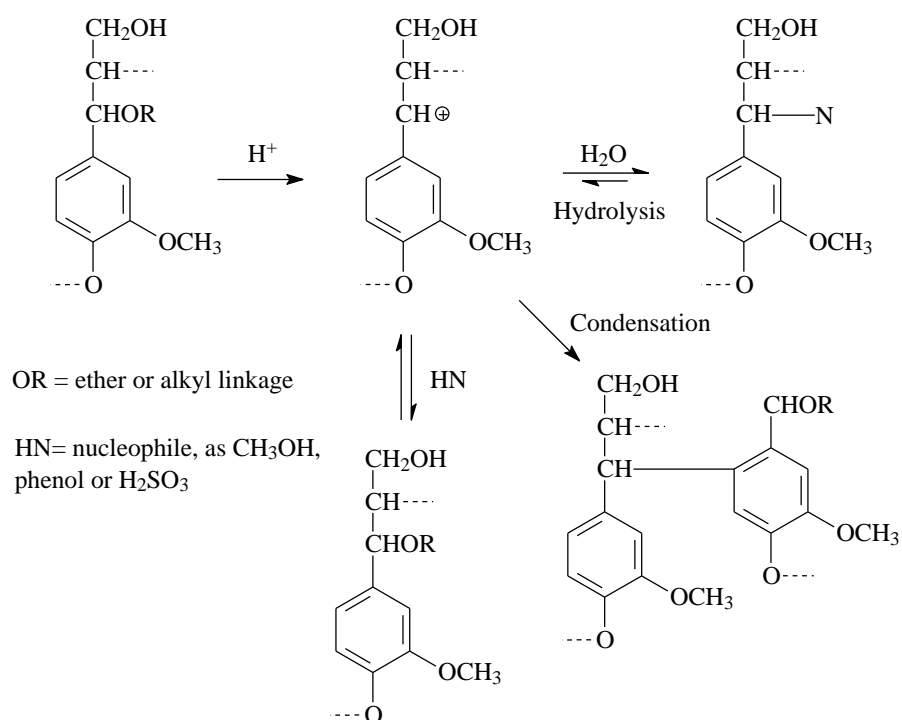


Figure 1 – Hydrolysis reactions and rearrangement involving α -aryl ether linkages (SARKANEN, 1990, adapted).

McDonough (1993) agrees with the formation of a benzyl carbocation proposed by Sarkanen (1990) in sufficiently acid media. Additionally, McDonough (1992) proposed that in less acid media, structures containing free phenols can undergo cleavage by the formation of a quinone methide (Figure 2).

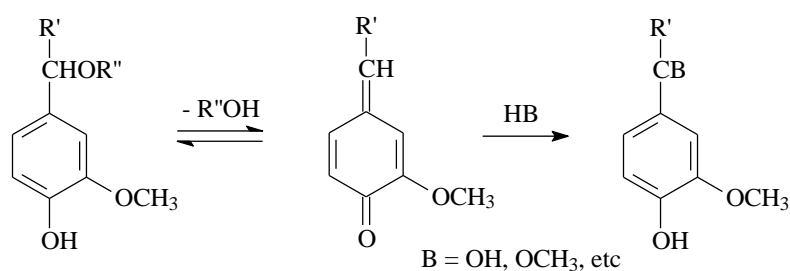


Figure 2 – Solvolytic cleavage of α -aryl ether linkages in structures containing free phenols (McDONOUGH, 1993, adapted).

Sarkanem (1990) demonstrated that the hydrolysis of α -ether linkages follow a first order kinetics. However, delignification in ethanol processes does not follow a first order kinetics (SARKANEM, 1990; OLIET *et al.* 2000). The fact indicates that other reactions occur, probably β -ether linkage hydrolysis and, or, condensation reactions. In fact, the quantity of α - ether linkages in the protolignin is very small, representing less than 10% of hardwood lignin linkages (SJÖSTROM, 1993; HON and HIRAISHI, 1991). Considering that solubilization only occurs in structures of low molecular weight and that some processes get high delignification rates, it is expected that β – ether linkages play an important role on the ethanol process.

Despite the disagreements, most investigators agree that there is cleavage of β -aryl ether linkages, mainly at lower pH values (SARKANEN and SCHUERCH, 1956; SARKANEM, 1990; GIRARD, 1998; MCDONOUGH, 1993; BOSE and FRANCIS, 1999; ZHOU *et al.* 2009). Sarkanen (1990) proposed a mechanism with two possible routes (Figure 3). After formation of a benzyl carbocation, there might be hydrogen removal from C β or C γ . In the first case, after rearrangements in side aliphatic chains, the products are Hibbert's ketones. In the second case the release of formaldehyde occurs.

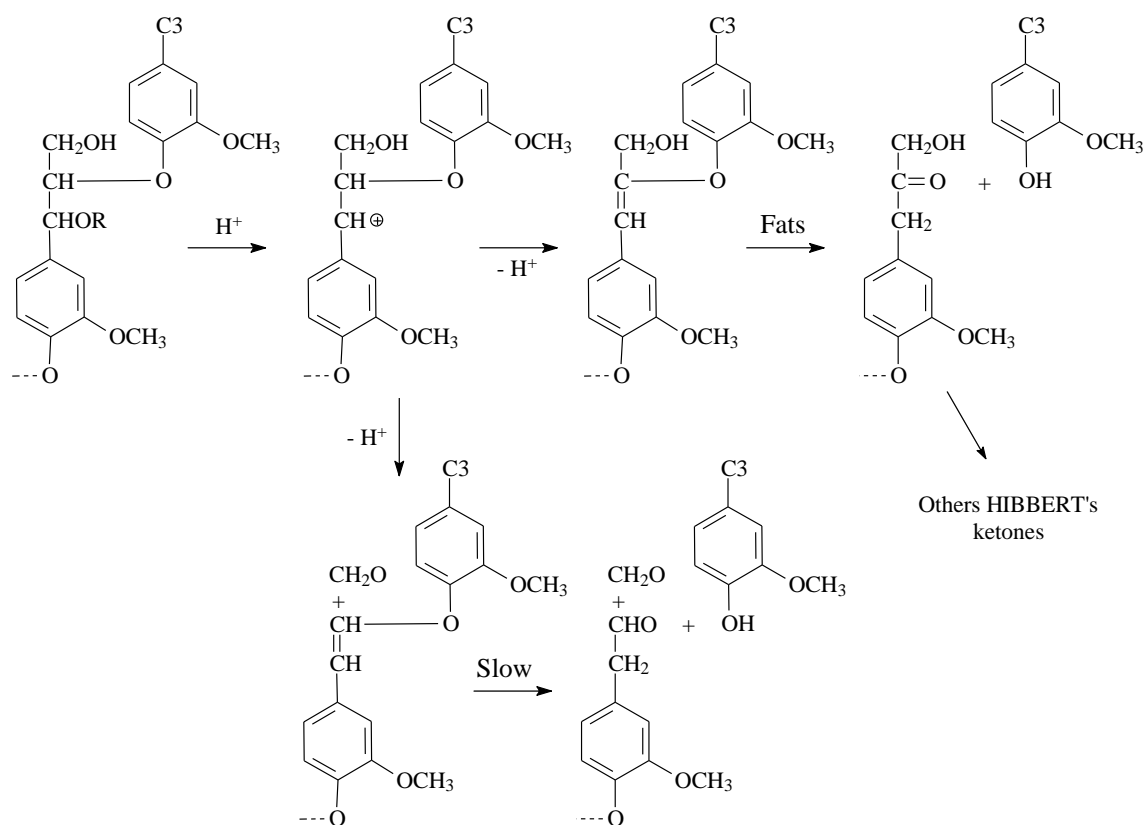


Figure 3 – Mechanism of cleavage of β -aryl ether linkages (SARKANEN, 1990, adapted).

The presence of Hibbert's ketones in the residual ethanol liquor would prove the cleavage of β -aryl ether linkages. However, McDonough (1993) mentions that some authors did not find these structures, leading them to conclude that cleavage of β -aryl ether linkages does not occur. Nevertheless, cleavage of β -aryl ether linkage through removal of the methylol group and formaldehyde release does not produce Hibbert's ketones (Figure 3). For McDonough (1993), the absence of Hibbert's ketones is an indicative that β -ether linkages are cleaved through this route. The formation of formaldehyde with hydrolysis of β -aryl ether linkages in medium containing ethanol was confirmed by Girard (1998). Gallagher *et al.* (1989), observed the reduction of aliphatic hydroxyls, which according to McDonough (1993) would result in loss of terminal methylol group.

Another indication of cleavage of β -aryl ether linkages is the formation of free phenols (GALLAGHER and HERGERT, 1989). Some scientists observed an increase of these structures after delignification with ethanol, mainly in the solubilized lignin fraction (GALLAGHER *et al.* 1989; GOYAL *et al.* 1992; SANSÍGOLO and CURVELO, 1994b; BOSE and FRANCIS, 1999).

Based on literature data, Aziz and Goyal (1993) came up with a hypothesis in which delignification is a result of cleavage of α -ether linkages and that the break of β -ether linkages is a secondary reaction that occurs in the already solubilized lignin. That would explain the low activation energy and at the same time the presence of great amount of phenolic structures in solubilized lignin in the liquor. Aziz and Goyal (1993) used as support for this theory some data produced in the experiment of Tirtiwidjojo *et al.*, (1988). Tirtiwidjojo *et al.*, (1988) noticed that in a system of constant liquor flow, in which the solubilized lignin is quickly withdrawn from the system, solubilized lignin has molecular weight higher than lignin obtained by a conventional batch system. For Aziz and Goyal (1993), the results of Tirtiwidjojo *et al.* (1988) confirm that lignin obtained by a system of constant liquor flow contains many intact β -ether linkages and that such linkages are broken if lignin remains in the system. In fact, some studies

carried out with the batch process noted that solubilized lignin contains great amount of free phenols (GALLAGHER *et al.* 1989; GOYAL *et al.* 1992).

For Fengel and Wegener (1989), the essential ethanolysis reaction is the same as acidolysis and involves the cleavage of β -aryl ether linkages. However, some solubilized structures react with ethanol forming ethoxylated compounds (Figure 4). Some authors observed the rearrangement between solubilized lignin and ethanol (CRAMER *et al.*, 1939; SARKANEN *et al.*, 1971 quoted by TUBINO and MAMBRIM, 1990; GALLAGHER *et al.* 1989). This reaction consumes ethanol, increasing the process cost, but it prevents lignin precipitation, facilitating delignification. Ethanol can also react with acetic acid forming ethyl acetate. In disagreement, Kleinert, (1974), suggests that ethanol does not react with lignin.

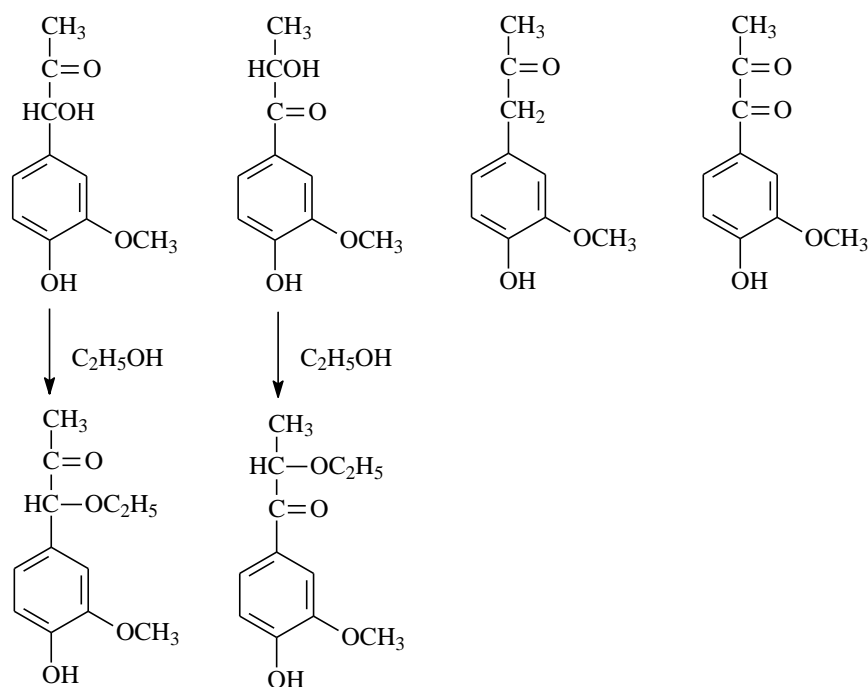


Figure 4 – Products of lignin acidolysis and reaction with ethanol (FENGEL and WEGENER, 1989, adapted).

Regarding the action in syringil and guaiacyl structures, the preference is similar to that of the Kraft process, occurring more often in syringil structures. In a study with hardwood, Goyal *et al.* (1992) noted that residual lignin is mainly of the type guaiacyl. The greater amount of guaiacyl can also be explained for

being more susceptible structures to condensation than syringil units (GIRARD, 1998).

Besides the cleavage reactions condensation reactions also occur. Many investigators believe that the difficulty in producing low kappa pulp in ethanol process is due to lignin precipitation (GOMIDE, 1978; AZIZ *et al.*, 1988; PASZNER and CHO, 1989; AKGUL and KIRCI, 2009; XU *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2007). For Xu *et al.*, (2007), most of the kappa number of an unbleached ethanol pulp owes to precipitated lignin.

Lignin precipitates in the surface of fibers in the form of agglomerates (PAZNER and CHO, 1989; ZHANG *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2007; McFARLANE, 2009; XU *et al.*, 2011) of perfectly spherical shape (XU *et al.*, 2007), with dimensions that vary from few nanometers up to 1 or 2 micrometers (McFARLANE, 2009; XU *et al.*, 2011). For Xu *et al.* (2007), precipitation occurs mainly due to ethanol concentration or temperature reduction.

The condensation lignin occurs in acid environment due to high reactivity of hydroxybenzyl groups (GIRARD, 1998). McDonough (1993) explains that rearrangements occur through benzylic carbocation, by protonation of benzylic oxygen or via quinone methide. The mechanism involving a quinone methide proposed by Sarkanen (1990) is illustrated in Figure 5. The formation of a carbocation, for example, provides the molecule strong electrophilic character (GIRARD, 1998). The medium acidification intensifies lignin precipitation, as this condition favors the formation of benzylic carbocations or benzylic oxygen-protonation (MCDONOUGH, 1993). Pearl (1967) mentions that lignin precipitation tends to occur after hydrolysis of p-hydroxy - or p-alkoxybenzyl aryl ether linkages, resulting in linkage between a benzylic carbon with an adjacent benzene ring. For Girard (1998), lignin condensation reactions occur more quickly in α -aryl ether linkages. Formaldehydes produced by acidolysis of β -ether linkages can react with aromatic units linking them in a polymerization process of (GIRARD, 1998).

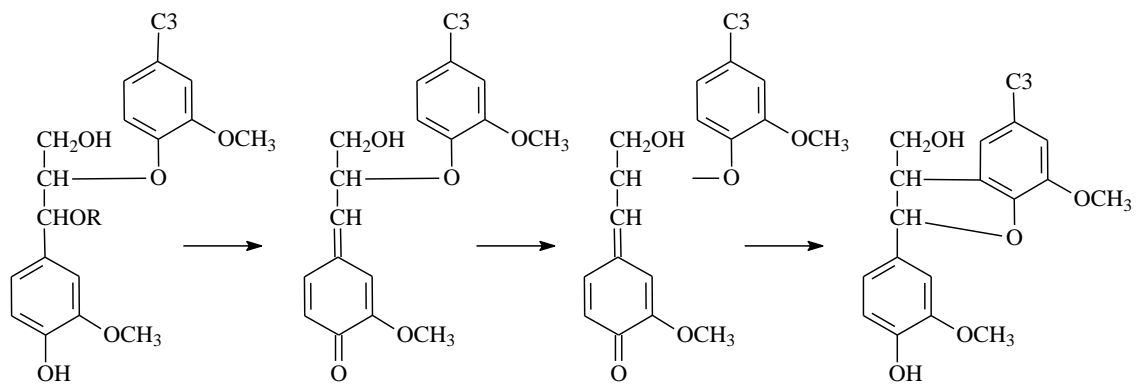


Figure 5 – Lignin rearrangement mechanism (SARKANEN, 1990, adapted).

Besides lignin precipitation, another reason for the high kappa is in the form of solvent action. Opposite to what occurs in the Kraft process, in ethanol pulping there is a preference of reagents since they act in the middle lamella (PAZNER and BEHERA, 1989). Thus, the individualization of fibers occurs when they still present a high lignin level in the cellular wall. In study carried out by Pazner and Behera (1989), with softwood, it was demonstrated that total individualization of fibers occurred after removal of only 67% of the lignin (kappa 72 and yield of 57%). This phenomenon explains why such fibers are more rigid and resistant to a refinement than Kraft pulps (PASZER and BEHERA, 1989; NI HEININGEN, 1997). It also explains why the ethanol process produces pulp with high kappa and yield. However, there are controversies. Wang *et al.* (1993) demonstrated what delignification begins by the lumen following towards the middle lamella.

The chemical mechanisms involved in ethanol delignification are still not completely known. Many reactions have not been confirmed yet. In general, the process resembles acidolysis, but a higher potential of maintaining the lignin degradation products solubilized.

5. Process conditions

The most important process parameters in ethanol pulping are liquor ethanol content, time, temperature, use of catalysts and if process is performed continuously or in batches.

Studies demonstrate that the ideal ethanol content is near 50% (GALLAGHER *et al.* 1989; MUURINEN, 2000; CORTÉS *et al.*, 2002; JIMÉNEZ *et al.*, 2002; TOURNIQUET *et al.*, 2003; GILARRANZ *et al.*, 1998; SARKANEM, 1990; GOYAL *et al.*, 1992; GARROT, *et al.*, 2003; OLIET *et al.* 2005; AKGUL and KIRCI, 2009). Girard (1998) demonstrated that the effects of the ethanol content on lignin dissolution follow a sigmoidal behavior, with maximum delignification value close to 50%. The phenomena involved in delignification depend both on ethanol action and on water. Water plays an important role on fragmentation of the protolignin, whereas the ethanol solubilizes the fragments. More elevated ethanol concentrations favor solubilization of lignin fragments, but they reduce protolignin fragmentation.

For Sarkanem (1990), the beneficial effects of the ethanol concentration increase are observed only in concentrations close to 50%. According to Xu *et al.* (2007), the lignin solubilization ability drastically reduces below 40%. These values vary when other conditions are altered, such as liquor temperature and pH. With more elevated temperatures, for instance, it is possible to reduce the ethanol content to obtain a determined delignification rate (SARKANEM, 1990).

The ideal ethanol content also depends on the purposes of the process. If it is desirable to preserve viscosity, the ethanol content cannot be very low. The main effect of the ethanol content is the pH (McFarlane, 2009). The lower the ethanol content, lower is the pH (GOYAL *et al.*, 1992). According to Girard and Heiningen (2000), the ethanol concentration affects carbohydrates more than lignin. Gilarranz *et al.* (1998) reported that ethanol content close to 50% preserves viscosity the most. MaCFARLANE *et al.* (2009) noted that while reducing the ethanol content from 70% to 35%, the final pH of the process reduced from 5.0 to 4.1. According to the authors, this was the reason for higher lignin precipitation occurred in the process with 35% ethanol. Nevertheless, with 35% lignin removal was higher, but yield was compromised (McFARLANE,

2009). Lower ethanol content produces pulps with lower pentosan content (RAY *et al.*, 1993).

Another important parameter is the liquor/wood ratio. The increase of this ratio reduces the concentration of solubilized lignin, impairing condensation reactions. In contrast, it also reduces hydrogen proton concentration in autocatalysed processes unfavouring protolignin fragmentation. In autocatalysed processes, in lower liquor/wood ratios higher fragmentation of protolignin occurs, but its solubilization tends to be lower both by the effect of its higher lignin solubilized concentration and by pH reduction. Therefore, the liquor/wood ratio increase brings positive and negative effects that, depending on the wood and on the process conditions, can benefit or damage delignification.

Gilarranz *et al.* (1998) studied autocatalysed processes with eucalyptus varying the liquor/wood ratio between 7/1 and 17/1 and observed no difference. According to the authors, within this range, the positive effects of the higher ratio are balanced with the negative effects, annulling one another. Also with eucalyptus, Gomide (1978) increased the liquor/wood ratio from 10/1 to 80/1 and observed increase in delignification, but reduction in yield. Similar results were observed by Goyal *et al.* (1992) with temperate climate hardwoods and variations of 4.5/1 to 8/1.

Another very important parameter is temperature. In the ethanol process, temperature affects lignin fragmentation, carbohydrate degradation degree, lignin and carbohydrate solubilization and by-product generation. Similarly to the Kraft process, the higher the temperature, the more intense is delignification, as well as degradation of carbohydrates. The temperature is the main parameter to affect pulp viscosity (LAVARACK 2005).

According to Díaz *et al.* (2004), temperature has higher influences on yield, viscosity and on delignification degree than time and ethanol concentration. In accordance with the literature, when a selective delignification is aimed, the ideal temperature is near 180°C (KLEINERT, 1971; SANSÍGOLO and CURVELO, 1994; GILARRANZ *et al.*, 1997; GILARRANZ *et al.*, 1998; BOSE and FRANCIS, 1999; MUURINEN, 2000; TOURNIQUET *et al.*, 2003; AKGUL and KIRCI, 2009; VASCONCELOS *et al.*, 2009). Sansígulo and Curvelo (1994), in study with eucalyptus, noticed that while elevating temperature from 175°C to

185°C there was a higher impact on kappa than that observed when elevating temperature from 185°C to 195°C. Very elevated temperatures also intensify lignin rearrangement reactions favoring precipitation (McFARLANE, 2009).

For being a parameter that affects the reactions speed, temperature has direct impact on delignification time. Besides temperature, other parameters affect time. The use of catalysts, for example, significantly reduces the time necessary for a determined delignification rate to be reached (PASZNER and CHO, 1989; SARKANEM, 1990; ALKUG and KIRCI, 2009. CHUN *et al.*, 1989; MUURINEN, 2000). When high viscosity is not needed, it is possible to use more elevated temperatures and reduce time. Time also depends on the wood. Poplar wood, for example, delignifies twofold quicker than Spruce wood (KLEINERT, 1974).

According to Kleinert (1974), time must be short. Other authors obtained better results with times between 60 and 120 minutes (GOMIDE, 1978; GILARRANZ *et al.* 1998; JIMÉNEZ *et al.* 2001; GARROT, *et al.*, 2003; ALKUG and KIRCI, 2009). In the ethanol process, special attention must be given to time. Despite favoring delignification, time increase also favors lignin precipitation.

A form of extending time without favoring lignin precipitation is to carry out the process in stages, substituting the liquor loaded with solubilized lignin by fresh liquor along the process. Liquor renovation along pulping is crucial for ethanol pulping success (KLEINERT, 1974; GOMIDE, 1978; LAVARACK *et al.*, 2005; NI and HEININGEN, 1996; AZIZ *et al.*, 1988). The larger the number of stages, higher the process selectivity is (GOMIDE, 1978; LAVARACK *et al.*, 2005). According to Gomide (1978) it is not possible to produce eucalyptus pulp with low kappa and acceptable viscosity with autocatalysed ethanol process without adopting this strategy.

One of the great issues with ethanol pulping is lignin precipitation (KLEINERT, 1971; GOMIDE, 1978; AZIZ *et al.*, 1988; TIRTIWIDJOJO *et al.*, 1988; GIRARD, 1998; MCDONOUGH, 1993; XU *et al.*, 2007). In acid medium, solubilized lignin has a facility of re-arranging in structures of higher molecular weight and precipitate on the surface of fibers. The probability of precipitation increases with contact time between lignin fragments and pulp. The change of liquor with high solubilized lignin content by pure, or low content liquor, minimizes the precipitation incidence (KLEINERT, 1971).

Better than carrying out the process in batches, even with several stages, is to adopt a continuous system of liquor flow. The counter flow continuous system is ideal for ethanol pulping (KLEINERT, 1971; TIRTIWIDJOJO *et al.*, 1988). In these systems, delignification occurs more quickly and the transition between the main and residual phase occurs with less quantity of residual lignin (TIRTIWIDJOJO *et al.*, 1988). Thus, the solubilized lignin is quickly removed from the system reducing the condensation and precipitation reactions.

Ethanol pulping can be carried out with the use of catalysts. Several studies evaluated the application of catalysts and confirmed their efficiency (KLEINERT, 1974; PAZNER and CHANG, 1983; PASZNER and CHO, 1989; CHUM *et al.*, 1990; SARKANEM, 1990; RAY *et al.*, 1993; ALKUG and KIRCI, 2009; CHUN *et al.*, 1989; CURVELO *et al.*, 1999; MUURINEN, 2000; YAWALATA, 2001). Catalysts can be acid, neutral or alkaline. Generally, alkaline catalysts are more studied in methanol processes, while acids in ethanol processes (MUURINEN, 2000). When there is no catalyst addition, the medium pH decreases due to acidification originating from wood, characterizing the process as autocatalysed.

According to Kleinert (1974) to produce Spruce pulp with a determined kappa, the use of hydrochloric acid reduces yield whereas sodium hydroxide allows small growth. Alkug and Kirci (2009) demonstrated that addition of sulfuric acid, even in small quantities, increases delignification efficiency, but yield and viscosity reduces. Sarkanem (1990) noticed that while adding sulfuric acid, the process can be performed at 150°C temperature and reach the same delignification obtained in the process at 180°C without the catalyst. Furthermore, the transition to the residual delignification phase occurred after 93% delignification, whereas without the catalyst it occurred with only 86%. The use of catalysts not only accelerates delignification, but also changes the transition from main to residual delignification to a lower residual lignin value (TIRTIWIDJOJO *et al.*, 1988).

In all studied organosolv processes so far, for the solvent to solubilize lignin it is necessary that lignin is broken into lower molecular weight fragments (MCDONOUGH, 1993). Acid catalysts, for example, intensify medium acidification, accelerating protolignin fragmentation. Ethanol pulping is governed by hydrolytic nature reactions (SCHROETER, 1991; MCDONOUGH, 1993;

SARKANEN, 1990). In autocatalysed processes, the concentration of hydrogen ions is crucial for lignin fragmentation (GOYAL *et al.*, 1992). However, to preserve the viscosity and to have good resistance properties, the pH must be above 4 (KLEINERT, 1971). Yamalata (2001) mentions that in case of Spruce, for high yield and pulp quality, the pH must be between 3.8 and 4.2. Below 3.8 carbohydrate degradation becomes too significant (YAWALATA, 2001). According to Gilarranz *et al* (1997), for selective eucalyptus delignification is better not to use catalysts.

6. Residual ethanol liquor

An important characteristic of residual liquor of the ethanol process is the easiness of recovering reagents. The ethanol boiling temperature is lower than that of water, allowing its recovery for distillation. According to González *et al.* (2008), the recovery rate is from 95 to 97%. Kleinert (1974) managed to recover from 99.3 to 99.5%, with losses equivalent to 0.5 to 0.7% of wood mass. Similar values were obtained by Láxen *et al.* (1988), reporting losses equivalent to 15 kg per ton of pulp. As previously mentioned, ethanol can form complexes with some substances present in the liquor. Muurinen (2000) disagrees, and mentions that losses are mainly due to gas leaks.

Láxen *et al.* (1988) carried out a detailed study on ethanol pulping residual liquor. According to the author, there are four forms of losing ethanol. Ethanol can be eliminated with solid residual liquor products, with methanol in methanol distillation, with the pulp or with the washing water. According to the authors, none of these forms of loss is fatal for balance and recovery is economically viable. Most loss occurs in the methanol distillation column. It is necessary to withdraw the methanol produced during pulping, so that its concentration does not elevate too much cycle after cycle (LÁXEN *et al*, 1988).

Another factor that simplifies the recovery system is low inorganic substance content. These substances may come from wood and from catalysts. In the case of autocatalysed process, the liquor is practically free of inorganic

substances (KLEINERT, 1974). In the Alcell[®] process liquor only 0.05% of the solids is of inorganic nature (VALLEJOS *et al.*, 2011).

The residual liquor from the ethanol pulping contains several by-products with marketing potential. In the experiments of Gomide (1978), nearly 55.2% of the wood was solubilized in the liquor and 90% of these dissolved solids could be recovered. According to the author, 5% of the wood was lost due to formation of volatile compounds, as furfural, hydroxymethylfurfural, methanol, acetic acid and formic acid. The main substances found in the residual ethanol liquor are phenolic compounds, furfural, hemicelluloses saccharides, alcohols, organic acids and resinous products of the furfural degradation (LORA and AZIZ, 1985; PYE and LORA, 1991).

In a literature revision, Girard (1998) investigated the capacity of production of by-products in the Alcell[®] process. The author demonstrated that for each ton of produced pulp, nearly 300 kg of lignin, 20 to 70 kg of furfural, 225 kg of pentose and hexose and 54 kg of acetic acid is obtained.

The main by-product of the process is lignin. Besides the significant produced quantity, its highly reactive nature provides lignin great marketing potential (MABEE *et al.*, 2006). It is a hydrophobic lignin and very similar to native lignin, except for its low molecular weight (LORA *et al.*, 1988; GALLAGHER *et al.* 1989). They are basically monomeric structures (BROWING, 1963 quoted by TUBINO and MAMBRIM, 1990; GOMIDE, 1978; PLA *et al.*, 1986; LORA *et al.* 1998, quoted by MUURINEN, 2000).

Molecular mass depends on the process conditions, such as use of catalysts (LIITI *et al.*, 2011), temperature (SANSÍGOLO AND CURVELO, 1994b) and if is batch or continuous process system (TIRTIWIDJOJO *et al.*, 1988). In study with *Eucalyptus sp.*, Sansígulo and Curvelo (1994b) demonstrated that at temperatures of 175°C, 185°C and 195°C the mean molecular masses of obtained lignins were respectively 2750, 2300 and 1780 g/mol.

Working with Birch in autocatalysed process, Gallagher *et al.* (1989) compared lignin solubilized in liquor with native lignin and observed a light increase in the content of methoxyl groups, presence of etoxilic groups, lower levels of primary OH (methylol) and secondary (benzilic) and twofold of free phenols.

The mechanism indicated to recover lignin consists in reducing ethanol content to less than 30%, acidify the liquor up to pH lower than 3 and reduce temperature to at least 75°C (LORA *et al.*, 1988). In these conditions, lignin precipitates and can be isolated by filtration. Approximately 85% of solubilized lignin can be recovered (TIRTIWIDJOJO *et al.*, 1988). The remainder is a soluble lignin in water, probably in the form of complexes with carbohydrates (TIRTIWIDJOJO *et al.*, 1988).

The most important characteristic of the ethanol process lignin is its purity. The lignin purity degree influences its use. The Alcell[®] process lignin presented nearly 98.9% of purity, where the main impurity was ethanol (0.55% of mass), followed by xylose (0.29% of mass) and acetic acid (0.14% of mass) (VALLEJOS *et al.*, 2011).

It is even possible to obtain more than one type of lignin. Through the Alcell[®] process two lignin fractions can be recovered. The first one comes from dilution and precipitation of the residual liquor. The second comes from the distillation system. This second fraction has lower molecular weight and higher content of carboxyl groups (CREAMER *et al.*, 1997 quoted by MUURINEN, 2000).

Besides lignin, the residual liquor contains another valuable commercial by-product, furfural. Furfural is produced from xylan degradation (TIRTIWIDJOJO *et al.*, 1988). Literature data demonstrate that nearly 3.8% of wood is converted into furfural (GIRARD and HEININGEN, 1997; GIRARD, 1998). This value may vary according to the process conditions. Girard (1998) demonstrated that furfural production is favored by the increase of temperature and time and by the reduction of pH and ethanol content. Furfural is recovered during ethanol distillation. A four-fold greater quantity of furfural might be obtained from the processing of pentoses (ANON, 1991; PYE and LORA, 1991).

In the residual liquor organic acids are also found, such as formic acid and acetic acid. These acids tend to recirculate through the system as they are recovered with ethanol during flashing, elevating its level cycle after cycle (LÁXEN *et al.*, 1988). Evaporation and drying of the residual liquor removes 100% of acetic acid and 99% of furfural (GIRARD and HEININGEN, 1997).

As previously mentioned, one of the advantages of ethanol pulping comes from the potential of credits of the by-products. However, even without commercialization, solid residues in the residual liquor can be used as fuel. According to Kleinert (1974), solids from the residual liquor have calorific value from 3800 to 4000 kcal/kg dry. In comparison, solids from the black liquor of a kraft process have 3100 to 3600 kcal/kg dry (VAKKILAINEN, 1999).

7. Pulp quality

7.1. Chemistry

Ethanol pulps typically contain high α -cellulose content (GOMIDE, 1978; PAZNER and CHANG, 1983; LORA and AZIZ, 1985; JAMIESON, 1991; JIMÉNEZ *et al.*, 2001; KIRCI and AKGÜL, 2002; RUZENE, 2005; AKGUL and KIRCI, 2009). Pazner and Chang (1983) produced quality soluble pulp with only 2% of α -cellulose removal. Correia (2011) mentions that only in more extreme conditions destruction of amorphous cellulose regions occur. However, it is quite known that ethanol pulps have low viscosity. Depending on the pH, intense break of β -glycosidic linkages may occur, reducing the polymerization degree of cellulose chains. The autocatalysed process of the eucalyptus produces pulps with polymerization degree equivalent to 65% of what is obtained through the kraft process (GOMIDE, 1978).

Ethanol pulping produces pulp with low hemicellulose content (GOMIDE, 1978; PAZNER and CHANG, 1983; LORA and AZIZ, 1985; TIRTIWIDJOJO *et al.*, 1988; ANON, 1991; JAMIESON, 1991; PYE and LORA, 1991; SANSÍGOLO AND CURVELO, 1994b; JIMÉNEZ *et al.*, 2001; VASCONCELOS *et al.*, 2009; HALLAC *et al.* 2010; STRAP, 2011). Through experiments with *Eucalyptus viminalis* in autocatalysed process at 185°C, Gomide, (1978) demonstrated that xylans and the galactans are the most vulnerable and manans are the most resistant, presenting solubilization rates of 70%, 80% and 25%, respectively. The hemicellulose content of the pulps depends on the wood chemical

composition and on the process conditions. The use of more elevated temperatures and more acid conditions favor hemicellulose removal.

Another typical characteristic of the ethanol pulp is the high lignin content. However, according to it will be further discussed, this lignin is easily removed and after bleaching these contents are similar to those of bleached kraft pulps. Goyal *et al.* (1992) studied the residual lignin of the ethanol process and found few hydroxylic phenolic groups and great amount of intact β -O-4 linkages. Similar results were obtained by Goyal *et al.*, (1987). Many authors reported that residual lignin is similar to native lignin, except for the molecular mass (GALLAGHER *et al.* 1989; GOYAL *et al.* 1992; LORA and PYE, 1992). Nevertheless, some authors do not agree. For Bose and Francis, residual lignin contains more phenolic structures than wood. For Zhou *et al.*, (2009), residual lignin presents great amount of C-C linkages. One of the possible reasons for this divergence is lignin precipitation, which may occur intensely or not, depending on the process conditions.

Many studies demonstrate that the high lignin content of the ethanol pulp is due to precipitated lignin under the fiber surface (GOMIDE, 1978; AZIZ *et al.*, 1988; PASZNER and CHO, 1989; GIRARD and HEININGEN, 1997;; XU *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2007; AKGUL and KIRCI, 2009). Most of the kappa number of an unbleached ethanol pulp owes to precipitated lignin (XU *et al.*, 2007). In part, that explains the easiness of bleaching these pulps.

In terms of chemical composition, one of the advantages of ethanol pulps in relation to kraft pulps is in the level of extractives. The ethanol pulp is practically free of extractives (McFARLANE, 2009). In a more detailed study, Láxen *et al.* (1998) demonstrated that the ethanol process easily removes fatty acids, acid resins and lignans.

7.2. Bleachability

Despite the high kappa, the ethanol is easily bleached (LÖNNBERG *et al.* 1987; WILLIANSO, 1987; AZIZ *et al.*, 1988; PASZNER and CHO, 1989; ANON, 1991; JAMIESON, 1991; KARL, 1991; PYE and LORA, 1991; CRONLUND and

POWERS, 1992; NI and HEININGEN, 1996; GILARRANZ *et al.*, 1997; NI and HEININGEN, 1997; XU *et al.*, 2007; SINGH *et al.* 1994). The ethanol pulp can be bleached even by TCF sequences (SARKANEN, 1990; SINGH *et al.* 1994; GILARRANZ *et al.*, 1997).

Gilarranz *et al.* (1997), bleached an ethanol pulp of eucalyptus kappa 28 up to 90% ISO bleaching using ECF (Elementary Chlorine Free) and TCF (Total Chlorine Free) sequences. The difference between the ECF and the TCF pulp was only viscosity. Starting from 800 cm³/g, viscosity fell to 600 cm³/g with the ECF and to 320 cm³/g with the TCF sequence.

The bleaching of these pulps is relatively easy due to accessibility and reactivity of residual lignin. Another reason is the small metal quantity of these pulps (HEININGEN, 1997). Ethanol pulping in acid medium removes metal as a bleaching acid treatment (SINGH *et al.* 1994).

Lignin precipitated on the fibers surface can be easily removed (KLEINERT, 1971; SARKANEN, 1990; JAMIESON, 1991; PYE and LORA, 1991; CRONLUND and POWERS, 1992; NI and HEININGEN, 1996; GILARRANZ *et al.*, 1997; GIRARD and HEININGEN, 1997; NI and HEININGEN, 1998; ZHANG *et al.*, 2007). In his studies, Ni and Heiningen (1996 and 1998) demonstrated being possible to reduce kappa of around 50 to approximately 30 only through ethanol-water solution washing. Repeating the washing operation a couple of times increase efficiency, allowing reduction of up to 60% of kappa, even when washing at room temperature (NI and HEININGEN, 1996). However, there are controversies. According to Pazner and Cho (1989), precipitated lignin is not removed during ethanol washing, but only with the action of strongest chemical reagents. In fact, the nature of precipitated lignin may vary among the different wood types and process conditions.

Washing can also be efficiently preformed with alkaline solution. Zhang *et al.* (2007) reduced 60% of the kappa of a non-wood ethanol pulp with only 1 minute of treatment with solution 1% NaOH. According to the authors, the removed lignin was basically the lignin present on the surface of fibers. For Ni and Heiningen (1998), washing with wood ethanol pulp soda reduces kappa in up to 50%.

Another typical characteristic of the ethanol pulps is the easiness of delignification during the oxygen bleaching. Studies report delignification rates from 70 to 80% (PYE and LORA, 1991; CRONLUND and POWERS, 1992; NI and HEININGEN, 1997; SINGH *et al.* 1994). According to Cronlund and Powers (1992), the alkali load is the most important parameter. For hardwoods, loads near 40kg/t are generally used. Different from kraft pulps, ethanol pulps undergo small viscosity reduction during bleaching with oxygen (CRONLUND and POWERS, 1992; NI and HEININGEN, 1997; SINGH *et al.* 1994).

7.3. Mechanics

Most studies demonstrate that the ethanol pulp has lower mechanical resistance than the kraft pulp produced from the same wood (KLEINERT, 1974; GOMIDE, 1978; JOHANSSON *et al.*, 1987; LÖNNBERG *et al.* 1987; LORA and KLEIN, 1990; SANSÍGOLO and CURVELO, 1994th; YOUNG, 1994; SNOW and SNOW, 1998; MUURINEN, 2000; LAVARACK *et al.*, 2005; REQUEJO *et al.* 2012). However, depending on the wood and on the pulping conditions, the mechanical properties can be similar (LORA and AZIZ, 1985; SARKANEN, 1990; JAMIESON, 1991; KARL, 1991; PYE and LORA, 1991; SINGH *et al.*, 1995; NI and HEININGEN, 1997). In a detailed review on the subject, Muurinen (2000) concluded that the mechanical properties are similar to those of neutral bisulfite pulps, being inferior to those of kraft pulps but superior to those of sulfite pulps. The pulp properties are highly dependent on the pH (TIRTIWIDJOJO *et al.*, 1988; GIRARD and HEININGEN, 2000).

In general, the unbleached ethanol pulp is weaker than an unbleached kraft pulp produced from the same wood. The ethanol pulp has low viscosity, low hemicellulose content, high kappa and tends to concentrate lignin on the surface of fibers. These characteristics impair resistance.

Low viscosity is typical of these pulps. According to Goyal *et al.* (1992), ethanol pulping can reduce viscosity up to the point where all amorphous cellulose structures are destroyed. Reduction of the polimerization degree impairs stress distribution to the fiber wall (YOUNG, 1994). For Gomide (1978), the main

reason for low resistance of the ethanol pulp of eucalyptus is the low intrinsic resistance of fibers.

The low hemicellulose content reduces hydration of fibers and their ability of forming interfibrillar linkages. Lignin on the surface of fibers forms a barrier that can also impair the formation of interfiber bonds. Lignin present in the secondary wall makes the fiber more rigid (PASZER and BEHERA, 1989; SANSÍGOLO AND CURVELO, 1994), reducing the area of interfiber contact. However, there are controversies. For Gomide (1978), even with higher kappa, the ethanol fiber of eucalyptus is more flexible. A probable reason for a high flexibility even with high kappa would be the intense fiberwall degradation. In addition, different effects are observed if the high kappa is due to lignin on the wall or on the surface of fibers.

Despite the relative low resistance, the mechanical properties of ethanol pulps are not so affected by bleaching as those of kraft pulps. Comparisons between these pulps after bleaching demonstrate higher similarity between the mechanical properties. Lora *et al.* (1985b), quoted by Muurinen (2000) demonstrated that a brown Alcell[®] pulp has 62-82% the resistance of a brown kraft pulp, but after bleaching these pulps present the same mechanical resistance. Similar characteristics were reported by Laxen *et al.* (1998).

Table 1 presents some characteristics of ethanol pulps produced with eucalyptuses compared with kraft pulps of the same wood, both unbleached and unrefined.

Table 1. Properties of kraft pulps and ethanol from eucalyptuses.

Wood	Process	Kappa	Viscosity (cP)	Freeness or °SR	Traction (m.N.m ² .g ⁻¹)	Tear (m.N.m ² .g ⁻¹)	Specific volume (cm ³ .g ⁻¹)
E.globulus ¹	kraft	13.5	25.3	15°	-	1.98	2.59
	ethanol	21.2	9.7	14°	-	0.65	3.10
E.viminalis ²	kraft	22.5	-	475 ml	7.77 km	1.25	1.58
	ethanol	22.8	-	554 ml	4.63 km	0.60	1.52

1 – Sansígolo and Curvelo (1994); 2 – Gomide (1978).

7.4. Environmental issues

The ethanol pulping process potentially produces fewer environmental impacts than traditional pulping processes. The non-use of inorganic reagents, especially sulfur-based ones, makes the process cleaner. The generation of by-products allows a more efficient use of the biomass, paying attention to the sustainability principles. The viability of relatively small mills allows the pulverization of production decentralizing impacts.

For not using sulfur compounds, the ethanol pulping is free of TRS (Total Reduced Sulphur) compounds emissions. The absence of a recovery boiler also makes the process free of particulate material emissions. Without these emissions, the industry acceptance from a local community standpoint tends to be higher, mainly in case of installations near urbane regions. However, the ethanol process is not completely free of atmospheric emissions. By-products as the acetic acid and furfural may combine with ethanol and form volatile organic compounds, like ethers, esters and aldehydes (GIRARD, 1998). Particulate materials can be produced if there is a biomass or by-product boiler.

The generation of solid residues tends to be relatively small. The pulping process is practically free of rejects and the recovery system does not produce dregs or grits existing in the kraft process. The main solid residue is the great amount of vinasse originated from the distillation system. Constituted by low molecular weight compounds from lignin and hemicelluloses degradation, vinasse can be burned for generation of energy or treated for obtaining by-products (PYE and LORA, 1991).

As water consumption, there is little technical information. According to Pye and Lora (1991) the consumption is lower than the kraft process. A possible reason is the absence of washing of the brown pulp. However, as the bleaching process is similar to that practiced by kraft industries, a very big difference is not expected.

Energy consumption depends on the use of by-products. Processing of by-products for marketing implies in higher energy consumption. In contrast, burning of by-products produces energy. According to Laxén et al. (1988),

energy consumption is similar to that of the kraft process. For Pazner and Chang (1983), if the expenses with the processing of by-products are not considered, the ethanol process consumes less energy than the kraft one. Gilmore (1994) considers that the most probable thing is that by-products without great market value, such as rejects and residues from wood and furfural processing are used as fuel in the process. Thus, the energy consumption accumulated by kilogram of wood is 12.3 MJ/kg for the Alcell ® process and 14.5 MJ/kg for the Kraft process.

As for effluent, studies demonstrate having no difficulty in its treatment. The pulping effluent, produced in the recovery system and composed basically of acetic acid, ethanol and volatile organic compounds, is quite biodegradable (WILLIAMSON, 1987; PYE and LORA, 1991). The bleaching effluent presents low AOX load (ANON, 1991; PYE and LORA, 1991), with values between 0.4 and 0.7 kg/t (JAMIESON, 1991; CRONLUND and POWERS, 1992). According to Pye and Lora (1991), the total effluent of the Alcell ® pilot plant in Newcastle presented AOX inferior to 1 kg/t of pulp, besides being free of dioxins and furans. Moreover, the effluents of the ethanol washing, ozone stage and alkaline extraction can be used in pulping and recovery of by-products (NI and HEININGEN, 1998).

Another ethanol pulping advantage that raises great interest of investigators is the possibility of processing agricultural residues. Several studies demonstrate that it is possible to produce quality pulp from non-wood biomass (JIMENÉZ et al, 2007; MORIYA, 2007; SRIDACH, 2010; STRAP, 2011). In some cases, besides the environmental appeal, the use of this biomass is an economic necessity.

Conclusions

Ethanol pulping was widely studied and reached better results with hardwoods, mainly of temperate climate. The pulping chemical phenomena are still not fully understood, but the process follows the similar kinetics as that of the kraft process. The resistance properties indicate low quality for paper production.

The chemical composition of the pulp demonstrates a potential for soluble pulp production. The main advantages of the process are on environmental and economic issues. The economic advantage of the process depends on the marketing of the by-products.

REFERENCES

AKGUL, M.; KIRCI, H. An environmentally friendly organosolv (ethanol-water) pulping of poplar Wood. **Journal of Environmentally Biology**, Lucknow. 2009. v. 30, n. 5. p. 735 – 740.

ARAVAMUTHAN, R.; CHEN, K.; ZARGARIAN, K.; APRIL, G. Chemical from wood: prehydrolysis/organosolv methods. **Biomass**. 1989. v. 20. p. 263 – 276.

ARAVAMUTHAN, R. G.; VALADE, J. L. Organosolv TMP, CTMP and CMP from Aspen. In: PULPING CONFERENCE. 1993. pp. 193-204.

AZIZ, S.; GOYAL, G. C. Kinetics of delignification from mechanistic and processcontrol point of view in solvent pulping processes. In PULPING CONFERENCE PROCEEDINGS, 1993. Tappi, pp. 917-920.

AZIZ, S.; MCDONOUGH, T.; THOMPSON, N.; DOSHI, M. R. Solvent pulping – promise and programs. **Tappi Journal**, Atlanta. 1988. n. 2, v. 71. p. 251-256.

BALOGH, D. T.; CURVELO, A. A. S.; De GROOTE, R. A. M. C. Solvent effects on organosolv lignin from *Pinus caribaea hondurensis*. **Holzforschung**, Berlin, n. 4, v. 46. p. 343-348, 1992.

BENNACER, E. M.; KIRUYSHINA, M. F.; ZARUBIN, M. Y. Effect of organic solvents on cleavage of beta-alkyl-O-arylic and glucosidic bonds kinetics. In: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, 1989. pp. -146.

BOSE, S. K.; FRANCIS, R. C. The role of β -O-4 cleavage in adic organosolv pulping of softwood. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.25, n.12, dez 1999, pp 425-430.

CHUM, H. L.; JOHNSON, D. K.; BLACK, S. K. Organosolv pretreatment. In: International Symposium on Wood and pulping chemistry, 1989, Raleigh. **Proceeding**... Atlanta: TAPPI Press. p. 691-696.

CHUM, H. L.; JOHNSON, D. K.; BLACK, S. K. Organosolv pretreatment for enzymatic hydrolysis of Poplar. 2. Catalyst effects and the combined severity parameter. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v.29, n.2, pp.156-162, 1990.

CORREIA, V. C. Produção e caracterização de polpa organossolve de Bambu para reforço de matrizes cimentícias. 2001. 118 p. Dissertação (mestrado) - Universidade de São Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Pirassununga.

CORTÉS, M. G.; LOZANO, L. A.; SUÁREZ, E. G. Condiciones óptimas de operación en el pulpeo de bagazo con ethanol para la fabricación de cartón ondulado. **Centro Azucar**, v.30, n.2, pp. 40-44, abr-jun. 2003.

CRAMER, A. B.; HUNTER, M. J.; HIBBERT, H. Studies on lignin and related compounds. XXXV. The ethanolysis of Spruce wood. **Journal of the American Chemical Society**, v.31, n.2, pp.509-516. 1939.

CRONLUND, M.; POWERS, J. Bleaching of ALCELL organosolv pulps using conventional and nonchlorine bleaching sequences. **Tappi Journal**, Atlanta. 1992. n. 6, v. 75. p. 189-194.

CURVELO, A. A. S.; DE GROOTE, R. A. M. C.; BALOGH, D. T.; MONTANARI, S.; BOTARO, V. R. Seletividade em processos organossolve de delignification. **O Papel**, São Paulo. n. 12, v. 55. p. 67-71. 1994.

CURVELO, A. A. S.; ARAÚJO, E. S.; BALOGH, D. T. Pulping organossolve em sistemas tamponados: Tampão ácido dicloroacético/dicloroacetato de sódio. In: SEMINÁRIO DE POLPAÇÃO NÃO-CONVENCIONAL. 1999. Piracicaba. P. 61-77.

DÍAZ, M. J.; ALFARO, A.; GARCÍA, M. M.; EUGENIO, M. E.; ARIZA, J.; LÓPEZ, F. Ethanol pulping from Tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. SSP *palmensis*). A new promising source for cellulose pulp. **Industrial Engineering Chemistry Research**, Austin. 2004. 49, p. 1875 – 1881.

DIEBOLD, V. C.; COWAN, W. F.; WALSH, J. K. Solvent Pulping Process. Jul. 1978. USA 4100016.

ENGLYST, H.N.; CUMMINGS, J.H. Simplified method for the measurement of total non-starch polysaccharide by gas-liquid chromatography of constituent sugars as alditol-acetates. **Analyst**, v.109, n.7, p.937-942. 1984.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, ultrastructure, reactions**. USA: Walter de Gruyter, 2. 1989.

GALLAGHER, D. K.; HERGERT, H. L.; LANDUCCI, L. L. Mechanism of delignification in an autocatalysed solvolysis of Aspen wood. In: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. pp. 709-718. 1989.

GARROTE, G.; EUGENIO, M. E.; DÍAZ, M. J.; ARIZA, J.; LÓPEZ, F. Hydrothermal and pulp processing of Eucalyptus. **Bioresource Technology**. v. 88. p. 61-68. 2003.

GILARRANZ, M. A.; OLIET, M.; RODRIGUES, F. Ethanol-water pulping: Cooking variables optimization. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 76. p. 253-260, 1998.

GILARRANZ, M. A.; OLIET, M.; RODRIGUES, F.; TIJERO, J.; POVEDA, P.; VILLAR, J. C.; BARBADILLO, P. Estudio preliminar sobre la obtención y blanqueo de pastas "organosolv" a partir de Eucalyptus globulus. Investigación y técnica del papel, n. 133, jul. 1997. P. 600-619.

GILMORE, C. A. Cumulative energy consumption analysis of the Alcell[®] and kraft wood pulping process. 1994. 197p. Dissertação (mestrado) – University of New Brunswick, New Brunswick.

GIRARD, R. D. **Kinect study of an ethanol-water pulping process**. 1998. 299 p. Tese (Doutorado) – The University of New Brunswick, New Brunswick.

GIRARD, R. D.; CHEN, R. Optimization of an organosolv process for white birch. In: SOLVENT PULPING SYMPOSIUM. 1992. pp.73-78.

GIRARD, R.D.; VAN-HEININGEN, A.R.P. Yield determination and mass balance closure of batch ethanol-based solvent cookings. **Pulp and Paper Canada**, v.98, n.8, ago. 1997, pp. 65-68.

GIRARD, R. D.; VAN HEININGEN, A. R. P. Delignification rate of white birch chips during ethanol-water cooking in a stirred batch reactor with a rapid liquor displacement. **Journal of Pulp and Paper Science**, v.26, n.1, jan 2000, pp 1-7.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. (Eds). Lignins. New York, Wiley-Interscience, p.241-266, 1971.

GOMIDE, J. L. **Ethanol pulping of *Eucalyptus viminalis* wood and chemical characterization of the pulp spent liquor**. 1978. 108 p. Tese (Doutorado) – North Carolina State University at Raleigh, Raleigh.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. **O Papel**, v.47, n.8 p.36-38, 1986.

GONZÁLEZ, M.; TEJADO, Á.; PEÑA, C.; LABIDI, J. Organosolv pulping process simulations. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v.47. p. 1903-1909, 2008.

GOYAL, G. C.; LORA, J. H.; PYE, E. K. Autocatalyzed organosolv pulping of hardwoods: Effect of pulping conditions on pulp properties and characteristics of soluble and residual lignin. **Tappi Journal**, Atlanta. 1992. n. 2, v. 75. p. 115-116.

HALLAC, B. B.; SANNIGRAHI, P.; PU, Y.; RAY, M.; MURPHY, R. J.; RAGAUSKAS, A. J. Effect of ethanol organosolv pretreatment on enzymatic hydrolysis of *Buddleja davidii* stem biomass. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, Austin, 49, p. 1467 – 1472, 2010.

HANSEN, S. M.; APRIL, G. C. Chemical feedstocks from wood: Aqueous organic alcohol treatment. In American Chemical Society meeting, Las Vegas, 24 ago. 1980. pp. 319-326.

HANSEN, S. M.; APRIL, G. C. Prediction of solvent effects in aqueous-organic solvent delignification. **Industrial e Engineering Chemistry Product Research and Development**, v.21, n.4, pp. 621-625, 1982.

HEININGEN, A. R. P. Ozone-bleached organosolv pulps. Patente USA 1997.

HERGERT, H. L.; PYE, E. K. Recent history of organosolv pulping. In. SOLVENT PULPING SYMPOSIUM. 1992. pp. 9-26.

HERNÁNDEZ, J. A. Lignina organosolv de Eucalyptus dunnii Maiden, alternative para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira. 2007. p.83. Tese(doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

HON, D. N. S.; HIRAISHI, N. Wood and Cellulosic Chemistry. Marcel Deeker, New York. 1020 p. 1991.

JAMIESON, S. Alcell pulping: World class research right here in Canada. **Pulp and Paper Canada**, Toronto, n. 3, v. 92, p. 16-18, mar. 1991.

JIMÉNEZ, L.; MAESTRE, F.; TOREE, M. J.; PÉREZ, I. Organosolv pulping of wheat straw by use of methanol-water mistures. **Tappi Journal**, v.80, n.12, pp.148-154, dez. 1997.

JIMÉNEZ, L.; PÉREZ, I.; GARCÍA, J. C.; RODRÍGUEZ, A. Influence of process variables in the ethanol pulping of olive tree trimmings. **Bioresource Technology**, v. 78, p. 63-69, 2001.

JIMÉNEZ, L.; PÉREZ, I.; GARCÍA, J. C.; RODRÍGUEZ, A.; FERRER, J. L. Influence of ethanol pulping of wheat straw on the resulting paper sheets. **Proceess Biochemistry**, v. 37, p. 665-672, 2002.

JOHANSSON, A.; AALTONEN, O.; YLINEN, P. Organolsolve pulping – Methods and pulp properties. **Biomass**. 1987. v. 13. p. 45-65.

KARL, W. Repap's Alcell process. **Paper**, v. 215, n. 1, p 46-47. Jan. 1991.

KIRCI, H.; AKGÜL, M. Production of dissolving grade pulp from Poplar wood by ethanol-water process. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, v. 26, pp. 239-245, 2002.

KLEINERT, T. N. Organosolv pulping and recovery process. Jun. 1971. USA 3585104.

KLEINERT, N. K. Organosolv pulping with aqueous alcohol. **Tappy Journal**, Atlanta, v. 57, n. 8, p. 99-102, ago. 1974.

KLEINERT, N. K. Ethanol-water delignification of wood – rate constants and activation energy. **Tappi Journal**, v.58, n.8, ago 1975. pp 170-171.

KLEINERT, T. N.; TAYENTHAL, K. Process of decomposing vegetable fibrous matter for the purpose of the simultaneous recovery of both of the cellulose and of the incrusting ingredients. Mai. 1932. USA 1856567.

LAKOVLEV, M.; PÄÄKKÖNEN, T.; HEININGEN, A. Kinetics of SO₂-ethanol-water pulping of Spruce. **Holzforschung**, v.63, n.6, pp. 779-784, 2009.

LAXÉN, T.; AITTAMAA, J. LÖNNBERG, B. Chemical pulping of softwood chips by alcohols: 3 Solvent recovery and energy consumption. Paperi ja Puu, n. 10, pp. 891-894. 1988.

LAXEN, T.; BACKMAN, M.; LÖNNBERG, B.; HULTHOLM, T.; HENRICSON, K. Characteristics of bleached hardwood IDE pulp, a new type ethanol extracted soda pulp. In International Pulp Bleaching Conference **Proc.**. Book 2, jun 1-5. Helsinki, 1998. pp. 307-308.

LAVARACK, B.; RAINEY, T.; FALZON, K.; BULLOCK, G. A preliminary assessment of aqueous ethanol pulping of bagasse: The Ecopulp Process. **International Sugar Journal**, Londres. 2005. 107(1283), p. 611 – 615.

LIGNOL. Apresenta informações sobre a empresa Lignol. Disponível em: <<http://www.lignol.ca>> Acesso em: 26 fev. 2013.

LIITIÄ, T.; MIKKONEN, H.; PAANANEN, M.; UUSITALO, J.; TAMMINEN, T.; COLODETTE, J. L. Organosolv pretreatment of lignocellulosics for bioethanol production. In: International Colloquium on Eucalyptus Pulp, 5th, 2011, Porto Seguro. **Proceeding**... Viçosa: UFV/SIF. 12 p.

LÖNNBERG, B.; LAXÉN, T.; SJÖHOLM, R. Chemical pulping of softwood chips by alcohols: 1 Cooking. Paperi ja Puu, n. 9, pp. 757-762. 1987.

LÖNNBERG, B.; LAXÉN, T.; SJÖHOLM, R. Chemical pulping of softwood chips by alcohols: 1 Bleaching and beating. Paperi ja Puu, n. 10, pp. 826-830. 1987.

LORA, H. J.; AZIZ, S. Organosolv pulping: a versatile approach to wood refining. **Tappi Journal**, Atlanta, n. 8, v. 68, p. 94-97, 1985.

LORA, J. H.; CRONLUND, M.; POWERS, J.; ORLOWSKI, G.; WU, L. A comparative study of organosolv and kraft pulps. In: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Vancouver, Canada, p 181-182. 1985b.

LORA, J. H.; KATZEN, K.; CRONLUND, M.; WU, C. F. Recovery of Lignin. Patente, n° 4764596, USA, ago. 1988.

LORA, J.; KLEIN, W. Organosolvent for small scale chemical pulping. **World Pulp and Paper Technology**: The international review for the pulp and paper industry. London. 1990. p. 68 – 71.

MABEE, W. E.; GREGG, D. J.; ARATO, C.; BERLIN, A.; BURA, R.; GILKES, N.; MIROCHNIK, O.; PAN, X.; PYE, K.; SADDLER, J. N. Updates on softwood-ethanol process development. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.129, n1-3, pp.55-70, 2006.

McFARLANE, A. L. Organosolv delignification of willow: kinetics, recovery and use. 2009. 254 p. Tese(doutorado) – University of Aucklad, Aucklad.

MACFARLANE, A. L.; FARID, M. M.; CHEN, J. J. J. Kinetics of delignification using a batch reactor with recycle. **Chemical Engineering and processing**, v.48, n.4, pp.864-870, 2009.

MARTON, R.; GRANZOW, S. Ethanol-alkali pulping. **Tappi Journal**, v.65, n.6, jun. 1982, PP. 103-106.

MCDONOUGH, T. J. The chemistry of organosolv delignification . **Tappi Journal**, Atlanta. 1993. n. 8, v. 76. p. 186-193.

MORIYA, R. Y. Uso de xilanases e lacases de microorganismos no bleaching de polpas organosolv de palha de cana-de-açúcar e estudo dos derivados celulósicos obtidos. 2007. 141 f. Tese (doutorado) –, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

MUURINEN, E. **Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulping**. 2000. 314 p. Tese (Doutorado) – University of Oulu, Oulu.

NEVES, F. L.; NEVES, J. M. A polpação organossolve: uma revisão. **O Papel**, São Paulo. 1998. n. 8, v. 59, p. 48 – 52.

NI, Y.; HEININGEN, A. R. P. Lignin removal from Alcell pulp by washing with ethanol and water. **Tappi Journal**, Atlanta. 1996. n. 3, v. 79. p. 239-243.

NI, Y.; HEININGEN, A. R. P. V. The swelling of pulp fibers derived from the ethanol-based organosolv process. **Tappi Journal**, Atlanta. 1997a. n. 1, v. 80, p. 211-213.

NI, Y.; HEININGEN, A. R. P. V. TCF bleaching for the Alcell® including oxygen delignification. **Pulp and Paper Canada**, Toronto. 1997b. v. 98, n. 11, p. 38-41.

NI, Y.; HEININGEN, A. R. P. V. An ECF sequence for the ALCELL process including an ethanol-assisted ozone stage. **Tappi Journal**, Atlanta. 1998. n. 4, v. 81. p. 141-144.

OLIET, M.; RODRIGUEZ, F.; SANTOS, A.; GILARRRANZ, M. A.; GÁRCIA-OCHOA, F.; TIJERO, J. Organosolve delignification of *Eucalyptus globulus*: Kinetic study of autocatalyzed ethanol pulping. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Austin. 2000. 39, p. 34-39.

OLIET, M.; GARCÍA, J.; RODRIGUEZ, F.; GILARRRANZ, M. A. Solvent effects in autocatalyzed alcohol-water pulping: Comparative study between ethanol and methanol as delignifying agents. **Chemical Engineering Journal**, 2002. v 87. p. 157-162.

OLIET, M.; GILARRANZ, M. A.; DOMÍNGUEZ, J. C.; ALONSO, M. V.; RODRÍGUEZ, F. Ethanol-based pulping from *Cynara cardunculus* L. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.80, n. 7, pp. 746-753, 2005.

OLIET, M.; RODRÍGUEZ, F.; GARCIA, J.; GILARRANZ, M. A. The effect of auto-catalyzed ethanol pulping on lignin characteristics. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v.21, n.1, pp. 81-95, 2001.

PASZNER, L.; BEHERA, N. C. Topochemistry of softwood delignification by alkali earth metal salt catalyzed organosolv pulping. **Holzforschung**, Berlin, n. 3, v. 43, p. 159 – 168, 1989.

PAZNER, L.; CHANG, P. C. Production of high-yield dissolving pulp by the catalyzed organosolve process. In: *International Dissolving and Specialty Pulp*. pp 81-88. 1983.

PASZNER, L.; CHO, H. J. Organosolv pulping: acidic catalysis options and their effect on fiber quality and delignification. **Tappi Journal**, Atlanta. 1989. n. 2, v. 72, p. 135 – 142.

PEARL, I. A. The chemical reaction of lignin. In: _____ **The chemistry of lignin**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1967. cap. 6, p. 185-237.

PEARL, I. A. The isolation of lignin. In: _____ **The chemistry of lignin**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1967. cap. 2, p. 7-64.

PLA, F.; DOLK, M.; YAN, J. F.; McCARTHLY, J. L. Lignin. 23. Macromolecular characteristics of alkali lignin and organosolv lignin from black cottonwood. **Macromolecules**, v.19, n.5, pp.1471-1477, 1986.

PYE, E. K.; LORA, J. H. The Alcell™ process: A proven alternative for kraft pulping **Tappi Journal**, Atlanta. 1991. n. 3, v. 74, p. 113 – 117.

RAY, A. K.; MOHANTY, B.; GARCEAU, J. J. Methanol based organosolv pulping of wheat straw of Indian origin. In PULPING CONFERENCE, 1993. pp. 281-286.

REQUEJO, A.; RODRÍGUEZ, A.; GONZÁLEZ, Z.; VARGAS, F.; JIMÉNEZ, L. Ethanol pulping as a stage in the bio-refinery of olive tree prunings. **Bioresources**, v.7, n.3, pp. 3142-3159, 2012.

RUZENE, D. S. Obtenção de polpas de dissolução por processos organosolv a partir de palha ou bagaço de cana-de-açúcar. Tese(doutorado) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2005.

SANSÍGOLO, C. A.; CURVELO, A. A. S. Cinética da polpação em ethanol-água e propriedades da polpa de *Eucalyptus globulus*. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL ABTCP, 27, 1994, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1994a.

SANSÍGOLO, C. A.; CURVELO, A. A. S. delignificationem ethanol-água de *Eucalyptus globulus*: características da lignina e da polpa. **O Papel**, v. n.8, pp. 23-29, ago. 1994b.

SARKANEM, K. V. Chemistry of solvent pulping. In: Pulping Conference, 1990, Toronto. **Proceeding...** Book 2. Atlanta: TAPPI Press. p. 651-655.

SARKANEM, K. V. Chemistry of solvent pulping. **Tappi Journal**, Atlânta. 1990. n. 10, v. 73. p. 215-219.

SARKANEN, K.; SCHUERCH, C. Lignin Structure. XI. A quantitative study of the alcoholysis of lignin. 1956.

SCHROETER, M. C. Possible lignin reactions in the Organocell pulping process. **Tappi Journal**, Atlanta. 1991. n. 10, v. 74. p. 197-200.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and applications**. 2. Ed. San Diego: Academic Press, 1993. 293 p.

SINGH, U. P., BERRY, J. C., LORA, J. H., PYE, E. K. TCF bleaching of pulps from Alcell process. In: International Now-Chlorine Bleaching Conference. **Anais...** TAPPI. Florida, 12, n°2, 1994.

SOLAR, R.; KACIK, F.; MELCER, I. Simple semimicro method for the determination of acetylgroup in wood and related materials. **Nordic Pulp e Paper Research Journal**. v.4, p.139-141, 1987.

SRIDACH, W. The environmentally benign pulping process of non-wood fibers. **Suranaree Journal of Science and Technology**, v.17, n.2, pp.105-123, jun. 2010.

TIRTOWIDJOJO, S.; SARKANEN, K. V.; PLA, F.; McCARTHY, J. L. Kinetics of organosolv delignification in batch and flow-through reactors. **Holzforschung**, v.42, n.3, pp. 177-183, 1988.

TUBINO, M.; MAMBRIM F. O. Processo híbrido de polpação da madeira de eucalipto com solução aquosa de ethanol e hidróxido de sódio contendo baixo teor alcoólico. **O Papel**, Ano LI, n.7, jul. 1990, pp. 33-47.

WANG, I-C.; KUO, M-L; KU, Y-C. Alcohol pulping of plantation taiwania and Eucalyptus part II. Scanning electron microscope observations. **Bulletin of Taiwan Forestry Research**, v.8, n.3, pp. 177-185. 1993.

WALLIS, A.; WEARNE, R.; WRIGHT, P.J. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to kraft pulp yields. **Appita Journal**, v. 49, n. 5, p. 427-432, 1996.

WILLIAMSON, M. Repap find buyers for Alcell technology. **Pulp and Paper**, v. 71, n. 12, p. 23, dez. 1997

WILLIAMSON, P. N. Repap's Alcell Process: How it works and what it offers. **Pulp and Paper Canada**, Toronto, v. 82, n. 12, p. 47-49, dez. 1987.

VALLEJOS, M. E.; FELISSIA, F. E.; CURVELO, A. A. S.; ZAMBON, L. R.; AREA, M. C. Chemical and physico-chemical characterization of lignins obtained from ethanol-water fractionation of bagasse. **Bioresources**, v.6, n.2, pp. 1158-1171, 2011.

VAKKILAINEN, E. Chemical recovery. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. **Chemistry Pulping**. 2. Helsinki: PI/TAPPI, 1999. cap. 11, p. 7-35.

VASCONCELOS, R. F.; ARAÚJO, G. T.; ROCHA, A. P. T.; ROCHA, M. T. Cinética de deslignificação do caroá (Neoglazioviavariegata (Arr. Cam.) Mez.) por processo organossolve. **Revista Educação Agrícola Superior**, v.24, n.2, pp. 54-61, 2009.

XU, Y.; LI, K.; ZHANG, M. Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 2007. v. 301, p. 255-263.

XU, Y.; ZHANG, M.; LI, K. Lignin reprecipitation on ethanol pulp fibres determined with AFM and XPS. **Appita**, v. 64, n. 3, jun-jul 2011. pp. 278-283.

YÁÑEZ, R.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C. Totally Chlorine Free Bleaching of Organosolv Pulps. **Journal of Wood Chemistry and Thecnology**. n. 2, v. 23, p.161-178, 2003.

YAWALATA, D. High-yield catalysed organosolv pulping of non-wood fiber sources. 1996. 151p. Dissertação (mestrado) – The University of British Columbia, Vancouver.

YAWALATA, D. Catalytic selectivity in alcohol organosolv pulping of spruce wood. 2001. 236p. Tese (doutorado) – The University of British Columbia, Vancouver.

YOUNG, R. A. Comparison of the properties of chemical cellulose pulps. **Cellulose**, v.1, n.2, pp. 107-130, jun. 1994.

ZHANG, M.; XU, Y.; LI, K. Removal of residual lignin of ethanol-based organosolv pulp by an alkali extraction process. **Journal of Applied Polymer Science**. v.107, p.630-636, 2007.

ZHOU, J.; SUI, X.; SHI, H. Study on the structural change of lignin during autocatalysed ethanol-water pulping of aspen by H-NMR. **Bioresources**, v.4, n.3, pp.979-985, 2009.

POLPAÇÃO DO EUCALIPTO PELO PROCESSO ETANOL ADITIVADO NA INDÚSTRIA DE BIORREFINARIA

Mauro Manfredi¹, José Lívio Gomide¹, Jorge Luiz Colodette¹, Bruno de Freitas Homem Faria¹, Tamires Teixeira Barcelos¹

¹ Laboratório de Celulose e Papel. Universidade Federal de Viçosa. Brasil.

RESUMO

Esse estudo consistiu de avaliar o potencial da polpação etanol-água da madeira de eucalipto, bem como os efeitos do ácido fosfínico como catalisador. Foram investigados os efeitos da temperatura, tempo de tratamento, troca de licor ao longo do processo e carga de ácido fosfínico. Os resultados demonstraram que o tratamento foi eficiente para promover a desconstrução da madeira. O processo demonstrou potencial para a produção de polpa solúvel. A baixa seletividade de deslignificação, a degradação dos carboidratos e a remoção de hemiceluloses tornam o processo pouco atrativo para a indústria papeleira. Produtos da degradação da lignina potencialmente podem ser recuperados do licor negro. Mesmo em pequenas dosagens, o ácido fosfínico favoreceu a deslignificação e a hidrólise de ligações β -glicosídicas, intensificando a redução do kappa e da viscosidade. O processo avaliado, principalmente na presença do catalisador, foi eficiente em promover a sacarificação da madeira, apresentando grande potencial para produção de etanol celulósico. Com o uso de etanol e ácido fosfínico, foi possível promover a polpação da madeira de eucalipto e gerar subprodutos de lignina e de açúcares, demonstrando o potencial do processo no âmbito das biorrefinarias.

Palavras chave: Organossolve, polpação, etanol, biorrefinaria, sacarificação.

1. INTRODUÇÃO

O conceito de organossolve consiste em utilizar solventes orgânicos para a polpação da biomassa. Com solventes orgânicos, é possível reduzir os impactos ambientais, simplificar os sistemas de recuperação dos reagentes e produzir diversos produtos através do processamento mais eficiente da biomassa.

Dentre os solventes mais utilizados, o etanol é o mais estudado e tem apresentado os melhores resultados (MUURINEN, 2000). Os alcoóis apresentam como vantagens a sua fácil recuperação e custo. O metanol também é muito utilizado, embora seja menos seletivo do que o etanol (GOMIDE, 1978; OLIET *et al.*, 2002). Outra vantagem do etanol é a sua disponibilidade no mercado e a possibilidade de ser obtido como um subproduto do próprio processo de polpação.

Com solução de etanol, a impregnação da madeira é facilitada (CURVELO *et al.*, 1994; ARAVAMUTHA *et al.*, 1989; GIRARD, 1998), e ocorre de forma adequada até mesmo em cavacos superdimensionados (GIRARD, 1998; GILARRANZ *et al.*, 1998). De acordo com Girard (1998), o motivo está na menor tensão superficial.

Além da habilidade de impregnação da madeira, o etanol se destaca como um ótimo solvente para a lignina. Um solvente para lignina deve conter Parâmetro de Solubilização de Hildebrand (δ) entre 10,5 e 12,5 (cal/cm³)^{1/2} (SARKANEN, 1990). O etanol tem δ de 12,7 (cal/cm³)^{1/2}, que é mais próximo do δ da lignina do que o metanol e a água (GIRARD, 1998). Além da capacidade de solubilização, o solvente também deve apresentar boa capacidade de formação de ligações de hidrogênio com o soluto (GIRARD, 1998; SARKANEM, 1990). Nesse quesito, novamente o etanol leva vantagem com relação à água e ao metanol (GIRARD, 1998).

O etanol tem como vantagem também a sua fácil recuperação. Por ter ponto de ebulição menor do que a água, é possível recupera-lo com um simples processo de destilação. Segundo González *et al.* (2008), a taxa de recuperação pode chegar a

97%. Kleinert (1974), citado por Gomide (1978), obteve taxas de recuperação entre 99,3 a 99,5%. Etanol pode ser perdido ao se incorporar em fragmentos solubilizados no licor (BALOGH *et al.*, 1992; CURVELO *et al.*, 1994; PEARL, 1967). No entanto, há controvérsias. Segundo Muurinen (2000), o etanol não é consumido por reações, mas sim perdido durante o processo de recuperação, com perdas de até 1%.

De acordo com Sarkanem (1990), a cinética de deslignificação dos processos com etanol é semelhante à do processo Kraft. Inicialmente ocorre uma fase lenta, seguida de uma fase de deslignificação acentuada e, por último, a fase de deslignificação residual. As transições entre as fases inicial, principal e residual ocorrem, respectivamente, após a remoção de 9%, 75% e 16% da lignina (OLIET *et al.*, 2000).

Os parâmetros de processo mais importantes na polpação com etanol são o teor de etanol do licor, relação licor/madeira, número de estágios (troca de licor), temperatura, tempo e a presença de catalisador. O teor de etanol ideal está próximo de 50% (base massa) (MUURINEN, 2000; JIMÉNEZ *et al.*, 2002; GARROTE *et al.*, 2003; GILARRANZ *et al.*, 1998; SARKANEM, 1990; GOYAL *et al.*, 1992; AKGUL & KIRCI, 2009). Girard (1998) demonstrou que a efeito do teor de etanol na dissolução da lignina segue um comportamento sigmoidal, com máximo valor de deslignificação próximo de 50% de etanol.

A deslignificação depende da ação da água e do etanol. A água empenha um importante papel na fragmentação da protolignina, enquanto que o etanol extrai e solubiliza os fragmentos gerados. Variações na relação água/etanol afetam o equilíbrio entre esses dois fenômenos. A máxima taxa de deslignificação ocorre na máxima fragmentação de lignina que pode ser extraída e solubilizada.

Quanto maior for a concentração de etanol, maior tende a ser a solubilização da lignina. Segundo Sarkanem (1990), os efeitos do aumento da concentração de etanol são observados apenas até concentrações próximas de 50%. Por outro lado, abaixo de 40% de etanol a habilidade de solubilização da lignina reduz drasticamente (XU *et al.* 2007). O teor ideal pode também variar dependendo das condições e dos objetivos do processo. Quanto maior for a temperatura, por exemplo, menor é o teor de etanol necessário para se obter determinada taxa de deslignificação (SARKANEM, 1990). Se preservar a viscosidade for fundamental, o teor de etanol não pode ser muito baixo devido as elevadas concentrações de prótons de hidrogênio (GOYAL *et al.*, 1992). Segundo Gilarranz *et al.* (1998), teores de etanol próximos de 50% são os que mais preservam a viscosidade.

A relação licor/madeira também pode influenciar os resultados. Como a madeira acidifica o meio, quanto menor for a relação licor/madeira, maior será a concentração de prótons de hidrogênio, favorecendo a deslignificação. Por outro lado, menores relações licor/madeira aumentam também a concentração de lignina solubilizada, favorecendo a precipitação (GOYAL *et al.*, 1992; GILARRANZ *et al.*, 1998).

Gilarranz *et al.* (1998), variaram a relação licor/madeira entre 7/1 e 17/1 e não observaram diferença. Segundo os autores, dentro da faixa testada os efeitos de acidificação e precipitação se equilibraram um ao outro. Para Gomide (1978), o aumento da relação licor/madeira intensifica a deslignificação, mas reduz o rendimento. A reação licor/madeira parece surtir efeito quando a variações são muito grandes. No estudo de Gomide (1978), a deslignificação foi mais eficiente com relação licor/madeira de 80/1 do que de 10/1.

Um dos parâmetros cruciais para uma deslignificação com etanol eficiente é realizar o processo em estágios, substituindo o licor durante a polpação (GOMIDE, 1978; LAVARACK *et al.*, 2005; NI & HEININGEN, 1996; AZIZ *et al.*, 1988). Quanto maior o número de estágios, maior a seletividade do processo (GOMIDE, 1978; LAVARACK *et al.*, 2005). De fato, o processo Alcell® é realizado em 3 estágios, sendo que o ultimo também desempenha a função de lavagem. Segundo Gomide (1978), não é possível produzir polpa de eucalipto com baixo kappa e aceitável viscosidade com processo etanol autocatalisado em apenas 1 estágio.

Um dos grandes problemas dos processos organossolve é a precipitação da lignina (GOMIDE, 1978; AZIZ *et al.*, 1988; GIRARD, 1998; MCDONOUGH, 1993; XU *et al.*, 2007). Em meio ácido, a lignina solubilizada tem facilidade de se rearranjar em

estruturas de maior peso molecular e precipitar sobre as fibras. A probabilidade de ocorrer precipitação aumenta com o tempo de contato entre os solutos e a polpa. A troca de um licor com alto teor de lignina solubilizada por outro de baixo teor, ou puro, minimiza a ocorrência de precipitação.

A temperatura do processo influenciará na taxa de deslignificação, no grau de degradação dos carboidratos, na solubilização dos produtos da fragmentação da protolignina e dos carboidratos e na geração dos subprodutos. De forma semelhante ao processo Kraft, quanto maior a temperatura, mais intensa é a deslignificação, assim como a degradação dos carboidratos. Portanto, a temperatura a ser usada depende também do objetivo do processo.

Diversos estudos demonstram que, quando se objetiva seletividade, a temperatura deve estar próxima de 180°C (SANSÍGOLO & CURVELO, 1994; GILARRANZ *et al.*, 1998; MUURINEN, 2000; GARROTE *et al.*, 2003; AKGUL & KIRCI, 2009). Temperaturas mais elevadas podem resultar em extensa degradação dos carboidratos, mas favorecem a remoção de lignina tanto por intensificar a sua fragmentação, quanto por aumentar a sua solubilidade.

Em 2004, Díaz *et al.* realizaram um estudo minucioso sobre os efeitos de algumas variáveis operacionais e constataram que a temperatura exerce maior influência no rendimento, na viscosidade e no grau de deslignificação do que o tempo e a concentração de etanol. Segundo Lavarack *et al.* (2005), a temperatura é o principal parâmetro a afetar a viscosidade da polpa.

No processo com etanol, um cuidado maior deve ser tomado com o tempo. Um aumento no tempo favorece a precipitação de lignina. Mesmo prolongando as reações de fragmentação da protolignina, o aumento do tempo pode não ser a forma mais eficiente de reduzir o kappa.

Diversos estudos avaliaram a aplicação de catalisadores e comprovaram ser eficientes para acelerar a deslignificação (PASZNER & CHO, 1989; SARKANEM, 1990; ALKUG & KIRCI, 2009. CHUN *et al.*, 1989; MUURINEN, 2000). Sarkanem (1990) observou que a adição de ácido permitiu reduzir a temperatura de 180°C para 150°C sem afetar a deslignificação. Além do mais, a transição para a fase de deslignificação residual ocorreu com 93% de lignina residual na presença do catalisador, enquanto que no processo sem catalisador a transição ocorre com 86% da lignina. Em estudo realizado por Alkug & Kirci (2009), foi observado que, mesmo em pequenas quantidades, o ácido sulfúrico aumentou a eficiência de deslignificação, mas reduziu o rendimento e a viscosidade da polpa. Mesmo quando não há adição de catalisador, o pH do meio diminui devido a acidificação proveniente da madeira, classificando o processo como autocatalisado.

Nos processos organossolve, para o solvente solubilizar a lignina é necessário que a mesma seja fragmentada à estruturas de baixo peso molecular (MCDONOUGH, 1993). Com a acidificação do meio, os prótons de hidrogênio desempenham o papel de promover a hidrólise da lignina. Portanto, a polpação com etanol é governada por reações de natureza hidrolíticas (SCHROETER, 1991; MCDONOUGH, 1993; SARKANEN, 1990). Após fragmentada, a lignina é extraída e solubilizada pelo solvente.

Muitos pesquisadores mencionam que nos processos ácidos com etanol, a deslignificação é governada por hidrólise de ligações α -eter (AZIZ *et al.*, 1988; SARKANEN, 1990; MCDONOUGH, 1993; GIRARD, 1998; AZIZ & GOYAL, 2003). As ligações α -eter são hidrolizadas mais rapidamente do que as ligações β -eter (MCDONOUGH, 1993; GIRARD, 1998), principalmente nas estruturas contendo fenóis livres (MCDONOUGH, 1993).

Segundo Sarkanen (1990), o mecanismo de hidrólise das ligações α -eter envolvem um carbocátion benzílico como intermediário. Esse intermediário pode reagir com a água, formando álcool benzílico, ou com um álcool, formando um éter benzílico. O intermediário pode também reagir com um nucleófilo (SARKANEM, 1990). Em competição com essas reações estão as reações de precipitação da lignina. O intermediário também pode reagir com núcleos aromáticos, formando estruturas de maior peso molecular (SARKANEM, 1990).

McDonough (1993) menciona que em estruturas contendo fenol livre, a hidrólise de ligações α -eter pode gerar um quinona metídeo. As ligações α -eter também podem ser clivadas em reações de substituição nucleofílicas na posição benzílica. Com catalisador ácido, pode ocorrer a direta hidrólise da ligação α -eter formando um carbocátion benzílico estabilizado por ressonância (MCDONOUGH, 1993). Essa estrutura é passiva de sofrer reações de condensação da lignina (MCDONOUGH, 1993).

Sarkanem (1990) demonstrou que a hidrólise de ligações α -eter seguem uma cinética de primeira ordem. No entanto, a deslignificação em processos com etanol não segue uma reação de primeira ordem (SARKANEM, 1990; OLIET *et al.* 2000). O fato indica que ocorrem outras reações, que podem ser de condensação de lignina ou hidrólise de ligações β -eter.

Goyal *et al.* (1992) estudaram a lignina residual do processo com etanol e encontraram poucos grupos hidroxílicos fenólicos e grande quantidade de ligações β -O-4 intactas. No entanto, a clivagem de ligações β -eter ocorrem no processo com etanol, principalmente em menores valores de pH (SARKANEM, 1990; GIRARD, 1998; MCDONOUGH, 1993).

McDonough (1993) comprovou a quebra de ligações β -eter ao observar Cetonas de Hibbert no licor negro. Entretanto, McDonough (1993), discute sobre conflitos na literatura acerca da hidrólise dessas ligações. Citando Sarkanen (1980), menciona que o alto teor de hidroxilas fenólicas na lignina residual indica a presença de estruturas com ligações β -O-4 intactas. Por outro lado, Gallagher & Hergert (1989) mencionam que a presença de estruturas com fenóis livres é resultado da clivagem de tais ligações.

Segundo McDonough (1993), uma possível explicação é a ocorrência de reações que não resultem em significantes quantidades de Cetonas de Hibbert, como por exemplo, a retirada do grupo metilol do carbono γ com formação de um formaldeído. Girard (1998), demonstrou haver a formação de formaldeído com a hidrólise de ligações β -eter em meio contendo etanol. Segundo McDonough (1993), a redução de hidroxilas alifáticas observada por Gallagher & Hergert (1989) provavelmente resultou em eliminação de grupo metilol terminal.

Além da clivagem de ligações éter, também ocorrem reações de condensação. Com a clivagem de uma ligação éter, um carbocátion pode se formar tornando a molécula um forte eletrófilo. Esse íon pode reagir com um carbono aromático de um fragmento de lignina, formando uma ligação carbono-carbono, aumentando o peso molecular e precipitando a lignina (GIRARD, 1998). A condensação de lignina ocorre em meio ácido devido a alta reatividade dos grupos hidroxílicos benzílicos (GIRARD, 1998). Segundo McDonough (1993), existem diferentes vias para a condensação da lignina. Uma delas seria através de um carbocátion ou de um quinona metídeo. Na acidólise de ligações β -eter, os formaldeídos gerados podem reagir com unidades aromáticas unindo-as num processo de polimerização (GIRARD, 1998). A acidificação do meio intensifica a precipitação de lignina pois essa condição favorece a formação de carbocátions benzílicos ou a protonação de um oxigênio benzílico (MCDONOUGH, 1993).

Segundo os pesquisadores, a dificuldade de se produzir polpa com baixo kappa em processo com etanol se deve principalmente à precipitação da lignina (GOMIDE, 1978; AZIZ *et al.*, 1988; PASZNER & CHO, 1989; AKGUL & KIRCI, 2009; XU *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2007). A maior parte do número kappa de uma polpa etanol não branqueada se deve a lignina precipitada (XU *et al.*, 2007). Portanto, os pontos críticos de um processo com etanol são aqueles onde a precipitação tende a ocorrer, como na lavagem da polpa.

A lavagem da polpa deve ser realizada com solução de etanol e água com a maior temperatura possível. A redução da temperatura e da concentração de etanol são os principais motivos da precipitação de lignina (XU *et al.*, 2007).

A lignina se precipita na superfície das fibras na forma de grandes aglomerados (PASZNER & CHO, 1989; ZHANG *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2007) de formato perfeitamente esféricos (XU *et al.*, 2007). Segundo alguns pesquisadores, essa lignina

precipitada pode ser facilmente removida (SARKANEN, 1990; JAMIESON, 1991; PYE & LORA, 1991; CRONLUND & POWERS, 1992; NI & HEININGEN, 1996; YÁÑEZ *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2007). Ni & Heiningen (1996) reduziram o kappa de 54 para 31,2 lavando a polpa com solução de etanol 50% por 5 minutos. Para Zhang *et al.* (2007), a lignina precipitada é removida até mesmo pela ação mecânica da agitação durante a lavagem.

No entanto, há controvérsias na literatura. Segundo Pazner & Cho (1989), a lignina precipitada não é removida durante a lavagem com etanol, mas apenas com a ação de reagentes químicos mais fortes. De fato, a natureza da lignina precipitada pode variar entre os diferentes tipos de madeira e condições do processo.

Uma estratégia muito utilizada é realizar a lavagem da polpa com solução alcalina, contendo ou não etanol. A lavagem com soda é a mais eficiente do que a lavagem com etanol mesmo em vários estágios (ZHANG *et al.*, 2007). Com apenas 1 minuto de lavagem com solução 1% de NaOH, Zhang *et al.* (2007) reduziram o kappa de 58,2 para 22,2. Para Ni & Heiningen (1998), a lavagem com soda reduz em até 50% o kappa da polpa. Xu *et al.* (2007) atribui à acessibilidade a razão para a fácil remoção.

O alto kappa das polpas pode ser explicado também pelo elevado teor de lignina na parede da fibra. No processo com etanol existe uma preferência dos reagentes por atuarem na lamela média (PAZNER & BEHERA, 1989). A individualização das fibras ocorre antes mesmo de se atingir 50% de deslignificação, produzindo fibras com alto teor de lignina na parede. Essa realidade explica porque tais fibras são mais rígidas e resistentes ao refino do que polpas Kraft (PASZER & BEHERA, 1989; NI & HEININGEN, 1997).

De uma maneira geral, o processo com etanol não é tão seletivo quando o processo Kraft. Estudos demonstram que, apesar de ocorrer hidrólise das ligações β -O-4, pouca celulose é removida da polpa, enquanto que as hemiceluloses são facilmente degradadas e solubilizadas no licor (GOMIDE, 1978; MUURINEN, 2000). As polpas etanol são mais degradadas do que polpas Kraft e produzem papel com menor resistência mecânica (GOMIDE, 1978; JOHANSSON *et al.*, 1987; LORA & KLEIN, 1990; SANSÍGOLO & CURVELO, 1994; NEVES & NEVES, 1998; LAVARACK *et al.*, 2005). A viscosidade da polpa pode cair drasticamente principalmente em processos catalisados por ácido. A redução da viscosidade tende a ocorrer até a completa destruição das regiões amorfas. Quando há apenas estruturas cristalinas, a viscosidade tende a se estabilizar devido à baixa reatividade dessas estruturas (GOYAL *et al.*, 1992).

Os processos organossolve têm um grande potencial para a produção de biocombustível a partir da madeira. A habilidade dos solventes orgânicos para extrair a lignina ou os complexos de lignina com hemiceluloses indicam o potencial desse processo como um pré-tratamento da madeira para a produção de um substrato celulósico puro, facilmente hidrolisável por ação enzimática (CHUM *et al.*, 1989; HALLAC *et al.*, 2010). Liitiä *et al.* (2011), demonstraram que o processo com etanol catalisado por ácido hipofosforoso pode ser utilizado como um pré-tratamento para a produção de etanol a partir da madeira de Eucalipto.

Os processos organossolve não vêm se apresentando como boas opções para a produção de papel, principalmente devido à baixa resistência mecânica da polpa produzida. No entanto, com o uso de catalisadores os processos vêm demonstrando potencial para a sacarificação da madeira.

O objetivo desse estudo foi avaliar os efeitos do processo de polpação com etanol da madeira de *Eucalyptus sp.* Também foi avaliada a eficiência do ácido fosfínico como catalisador do processo. A partir dos resultados, demonstrar o potencial do processo para a sacarificação da madeira ou para a produção de polpa para papel e polpa para dissolução.

2. METODOLOGIA

Foram utilizados cavacos comerciais de *Eucalyptus sp*, pré-classificados industrialmente e reclassificados em laboratório por peneiramento e seleção visual. As características da madeira e os procedimentos empregados estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Características da madeira.

Parâmetro	Valor	procedimento
Densidade básica (g/cm ³)	501,9	NBR 11941/2003
Densidade aparente (kg/m ³)	172,0	NBR 14984/2003
Lignina Klason (%)		
- Solúvel	4,3	Goldschmid (1971)
- Insolúvel	27,1	Gomide & Demuner (1986)
- Total	31,4	
Carboidratos (%)		Wallis <i>et al.</i> (1996)
- glicose	46,2	
- xilose	10,7	
- galactose	1,4	
- manose	1,7	
- arabinose	0,3	
Extrativos acetona (%)	2,4	TAPPI 280 pm-99
Ácidos Urônicos (%)	3,4	Englyst & Cummings (1984)
Grupos acetila (%)	2,7	Solar <i>et al.</i> (1987)

Os cozimentos foram realizados em reator PARR 4555-85, série 5G & 10L, com capacidade de 20 litros. Em cada cozimento foram utilizados 800g de cavaco (base massa seca) com relação licor/madeira de 6/1. A relação licor madeira adotada foi a menor possível para esse reator. A homogeneização do meio foi realizada por uma hélice interna operada a 200 RPM. Cada tratamento foi realizado em duplicata.

O licor consistiu de uma solução de etanol e água 1:1 (base massa). Foi utilizado etanol combustível automotivo comum. Segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustível), o etanol hidratado comercializado em postos de combustível deve conter de 92,5% a 93,8% de etanol (base massa) e ter massa específica entre de 0,8076 e 0,8110 g/cm³. Nesse estudo foi considerado o teor de etanol de 93,2% (base massa) e a massa específica de 0,81 g/cm³.

As variáveis do processo de cozimento avaliadas foram tempo, temperatura, troca de licor e adição de ácido fosfínico (H₃PO₂). Inicialmente, foi avaliado o efeito da troca de licor. Foram realizados 2 tratamentos com 120 minutos a 180°C, sem adição de H₃PO₂. Em um desses tratamentos, com 60 minutos foi realizada uma substituição do licor de cozimento. O licor negro foi retirado e um licor branco a 70°C idêntico ao utilizado no primeiro estágio foi adicionado e aquecido até a temperatura de 180°C. O tempo de aquecimento do segundo estágio foi de aproximadamente 30 minutos, e foi mantido a 180°C por mais 60 minutos.

Para os testes de tempo e temperatura, foram realizados cozimentos à 170, 180 e 190°C, por 1, 2, 3 e 4 horas. Os tratamentos foram realizado com 2 estágios, onde se realizou a troca do licor ao se atingir metade do tempo à temperatura máxima.

Para os testes com o ácido fosfínico, foram realizados cozimentos a 180°C, com tempo a máxima temperatura de 2 horas, e troca de licor ao completar 60 minutos a 180°C. As cargas de ácido fosfínico avaliadas foram 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2 e 5% base madeira.

A lavagem da polpa consistiu em, após a retirada do licor negro, adicionar o licor de lavagem preaquecido (70°C) dentro do reator, aquecer o sistema até 160°C e

descarrega-lo. O licor de lavagem tinha a mesma composição do licor branco de cozimento. Em seguida, a polpa foi lavada apenas com água fresca em abundância. Ao final da lavagem, a polpa foi desagregada em hidrapulper de 25 L durante 3 minutos e depurada em depurador laboratorial de fendas de 0,2 mm. Em seguida, a polpa foi centrifugada por 7 minutos (atingindo a consistência aproximada de 30%) e armazenada em saco de polietileno.

As polpas foram caracterizadas quando ao número kappa e viscosidade adotando-se, respectivamente, os procedimentos das normas TAPPI T236 om-06 e TAPPI T230 om-08.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme reportado na literatura (GOMIDE, 1978; LAVARACK *et al.*, 2005; NI & HEININGEN, 1996; AZIZ *et al.*, 1988), promover a troca do licor aumentou a eficiência da deslignificação e tornou o processo mais seletivo. Com 2 estágios, o número kappa e a viscosidade foram, respectivamente, 34,8% e 8% menores do que com 1 estágio (Tabela 2). O maior impacto no kappa do que na viscosidade indica o aumento da seletividade.

Tabela 2. Comparação entre os processos com 1 e 2 estágios.

Número de estágios	Kappa	Viscosidade (cP)	Rendimento depurado (%)	Rejeito (%)
1 (120 min)	82,2	22,1	53,1	2,0
2 (60 + 60 min)	53,6	20,3	51,6	0,9

A capacidade de solubilização do licor tende a diminuir conforme se eleva o teor de sólidos dissolvidos. Ao substituir o licor, a madeira se mantém mais tempo em contato com um solvente mais limpo, com maior potencial de solubilização da lignina, resultando em maior deslignificação. Além do mais, a remoção do licor do primeiro estágio elimina do sistema a lignina já solubilizada, diminuindo assim a probabilidade de precipitação.

A realização do cozimento em 2 estágios também causou a redução da viscosidade e do rendimento. Assim como favorece a deslignificação, a substituição do licor intensifica a hidrólise e solubilização dos carboidratos. Devido a maior seletividade, o restante do experimento foi conduzido com 2 estágios de polpação.

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os efeitos da temperatura e do tempo de polpação na qualidade da polpa. Conforme o esperado, com o aumento do tempo e da temperatura, mais intensa foi a deslignificação (Figura 1). No entanto, mesmo com altas temperaturas e prolongados tempos, a polpa apresentou alto número kappa. Polpas produzidas por processos com etanol têm como características alto número kappa (GOMIDE, 1978; MUURINEN, 2000). Muitos pesquisadores responsabilizam a precipitação de lignina pelo alto kappa (GOMIDE, 1978; AZIZ *et al.*, 1988; GIRARD, 1998; MCDONOUGH, 1993; XU *et al.*, 2007). Para a curva de 170°C não há dados com o tempo de polpação de 1 hora uma vez que nessas condições não houve polpação.

A Figura 1 também demonstra que com o aumento do tempo, a intensidade de redução do número kappa vai diminuindo. Prolongar o tempo de 1 hora para 2 horas resultou em maior redução do kappa do que a elevação de 3 horas para 4 horas. Uma possível explicação novamente é a precipitação de lignina. Quanto maior for o tempo, maior é a probabilidade de ocorrer precipitação. Conforme se prolonga o tempo de polpação, a relação deslignificação/precipitação tende a diminuir, acarretando a desaceleração da redução do número kappa.

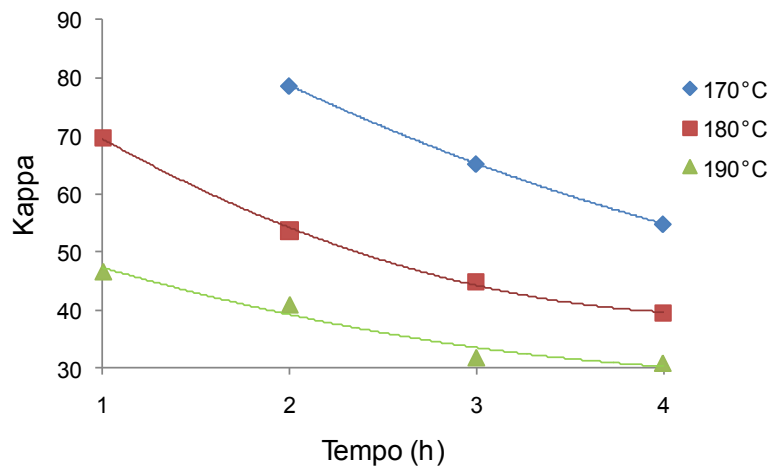


Figura 1. Efeito do tempo e da temperatura no kapa da polpa.

Os resultados demonstraram que, para os números kappas obtidos (Figura 1), a viscosidade da polpa foi relativamente baixa (Figura 2). A intensa degradação dos carboidratos por esse processo é largamente mencionada na literatura (GOMIDE, 1978; DIAZ *et al.*, 2004; LAVARACK *et al.*, 2005; HALLAC *et al.*, 2010; LORA & KLEIN, 1990; SANSÍGOLO & CURVELO, 1994). Os dados apresentados na Figura 1 e na Figura 2 demonstram que a polpa tem uma qualidade inferior que as polpas kraft quando o objetivo é a produção de papéis no geral.

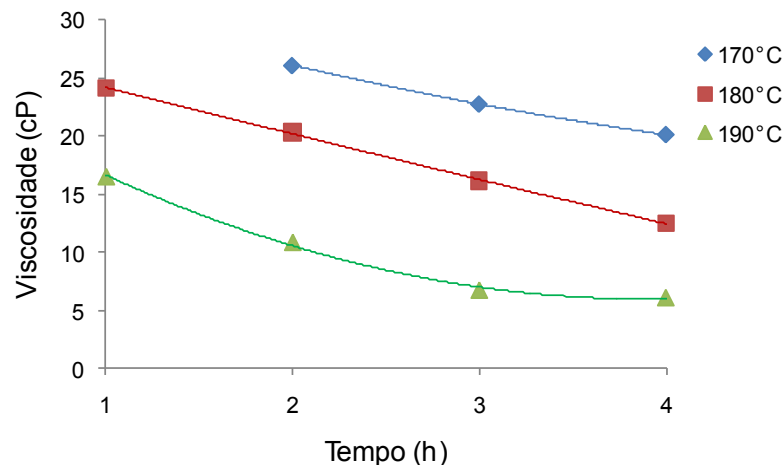


Figura 2. Efeito do tempo e da temperatura na viscosidade da polpa.

Diferente do ocorrido com o kapa e com a viscosidade, o rendimento depurado do processo parece ser pouco afetado pelo tempo (Figura 3). Na temperatura de 170°C, o rendimento depurado foi zero para os tempos de 1 e 2 horas pois não foi produzido polpa depurável. Com 3 horas, foi obtido polpa depurada, mas com baixo rendimento (39,5%) devido ao alto teor de rejeitos (18,6%). A 170°C, foram necessárias 4 horas de cozimento para se obter um rendimento depurado aceitável (52%). Nessa condição, o rendimento e a viscosidade foram semelhantes ao obtido com 2 horas a 180°C, mas o kapa foi um pouco superior.

Com a temperatura de 180°C, houve um aumento do rendimento depurado conforme se prolongou o tempo de cozimento até 3 horas. A partir de 3 horas, o rendimento depurado reduziu. O rendimento depurado depende basicamente da taxa de rejeitos e da degradação dos carboidratos. Com o aumento do tempo de polpação, menor tende a ser a taxa de rejeitos, contribuindo positivamente para o rendimento, mas mais intensa é a degradação dos carboidratos, afetando o rendimento negativamente. Passando de 1 hora para 3 horas, a taxa de rejeito diminuiu de 13,4% para

praticamente 0, o que resultou no aumento do rendimento depurado. A partir de 3 horas, por não haver mais rejeitos, o único fator a afetar o rendimento foi a degradação dos carboidratos, resultado no seu decréscimo.

Com apenas 1 hora de polpação a 190°C, praticamente não havia rejeito. Com isso, a influência apenas da degradação dos carboidratos resultou no comportamento continuamente decrescente da curva.

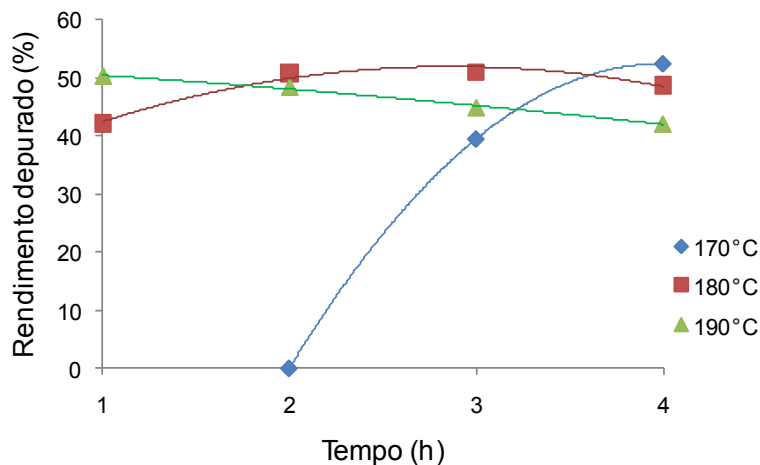


Figura 3. Efeito do tempo e da temperatura no rendimento do processo.

Na Figura 1, a curva de 180°C está mais próxima da curva de 190°C do que da curva de 170°C. Tal comportamento é um indicativo de que a partir de 180°C, os efeitos do aumento de temperatura na redução do kappa vão amenizando. Analisando a Figura 2, se constata que a curva de 180°C está mais próxima da curva de 170°C do que na curva de 190°C. Um indicativo de que a partir de 180°C, os efeitos do aumento da temperatura na viscosidade se intensificam. Juntando essas informações e os valores de rendimento depurado (Figura 3) constata-se que, quando se objetiva seletividade, a temperatura ideal está próxima de 180°C. Tal conclusão vai de acordo com o proposto por outros pesquisadores (SANSÍGOLO & CURVELO, 1994; GILARRANZ *et al.*, 1998; MUURINEN, 2000; GARROTE *et al.*, 2003; AKGUL & KIRCI, 2009).

Baseado nos testes de tempo e temperatura, obteve-se pela temperatura de 180°C e tempo de 2 horas para conduzir o estudo com adição de catalisador. A temperatura de 180°C foi escolhida por motivos previamente discutidos. O tempo de 2 horas foi selecionado por apresentar a viscosidade considerada como a mínima aceitável.

Na figura 4 é possível observar que o ácido fosfínico favoreceu a deslignificação. Mesmo em pequenas quantidades, a redução no número kappa foi expressiva. Diversos trabalhos demonstraram a eficiência de ácidos como catalisadores do processo (PASZNER & CHO, 1989; SARKANEM, 1990; ALKUG & KIRCI, 2009. CHUN *et al.*, 1989; MUURINEN, 2000).

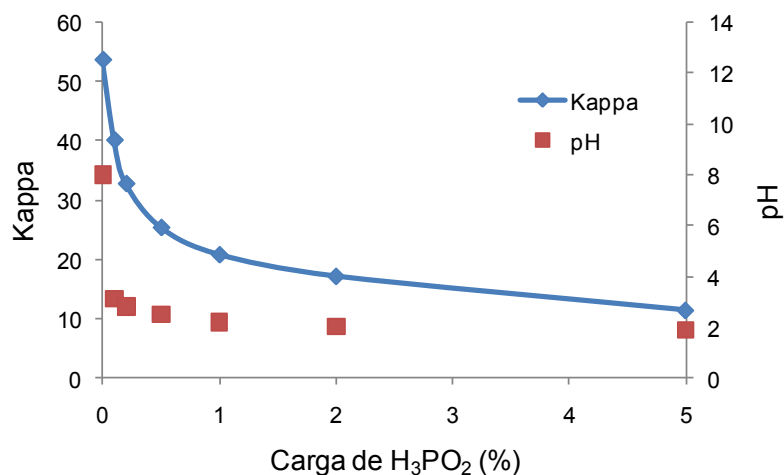


Figura 4. Efeito da adição de ácido fosfínico no kappa da polpa.

Com pequenas cargas de ácido, o pH do meio reduz drasticamente. Aumentando a carga, o pH continua diminuindo, mas numa intensidade menor. O mesmo ocorre com o kappa, demonstrando que o kappa tem uma relação mais linear com o pH do que com a carga de ácido. Portanto, conforme descrito na literatura, o efeito do catalisador está no aumento da concentração de prótons de hidrogênio no licor (AZIZ *et al.*, 1988; SARKANEN, 1990; MCDONOUGH, 1993; GIRARD, 1998; AZIZ & GOYAL, 2003).

A adição de ácido fosfínico impactou significativamente na viscosidade da polpa (Figura 5). Com a redução do pH, intensificou-se as reações de hidrólise das ligações β -glicosídicas, degradando as cadeias de celulose. Assim como reportado por Alkug & Kirci (2009), mesmo em pequenas quantidades, o efeito do ácido foi significativo e não favoreceu a seletividade. Portanto, o ácido fosfínico não é indicado quando o objetivo for produzir polpa para papel, mas apresenta um grande potencial para promover a sacarificação da madeira. Resultados semelhantes foram encontrados por Liitiä *et al.* (2011).

A Figura 5 também demonstra que a redução da viscosidade tende a se estabilizar próximo do valor de 5 cP. De acordo com Goyal *et al.* (1992), nesse valor de viscosidade, praticamente todas as regiões amorfas foram destruídas, restando apenas estruturas cristalinas. As regiões cristalinas da celulose são resistentes ao ataque dos reagentes, dificultando a redução da viscosidade. Esse comportamento indica um potencial do processo para a produção de nanocristais de celulose.

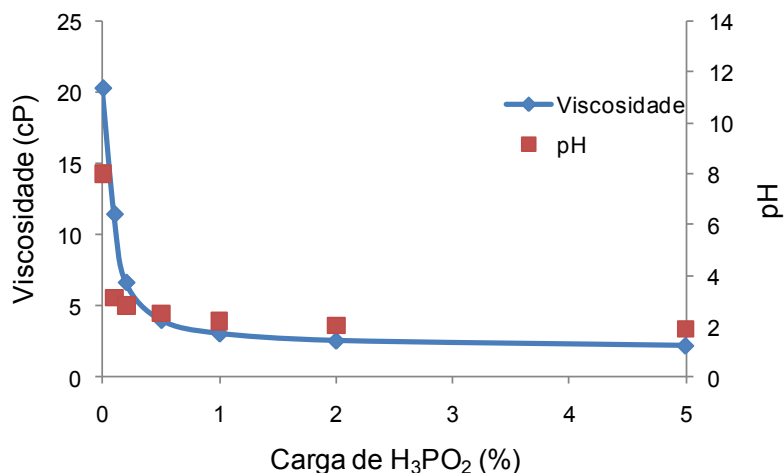


Figura 5. Efeito da adição de ácido fosfínico na viscosidade da polpa.

Devido a maior degradação dos carboidratos, o ácido fosfínico reduziu o rendimento depurado (Figura 6). As hemiceluloses são facilmente removidas em meios ácidos, resultando na redução do rendimento. Gomide (1978), estudando polpação com etanol da madeira de eucalipto, concluiu que a degradação das hemiceluloses é o principal motivo da redução de rendimento. Assim como o observado para o kappa e para a viscosidade, a redução do rendimento tende a se estabilizar conforme se aumenta a carga de ácido. Novamente, existe uma relação bem nítida sobre o efeito da carga de ácido no pH, agente impactante na remoção de hemiceluloses e na degradação da celulose.

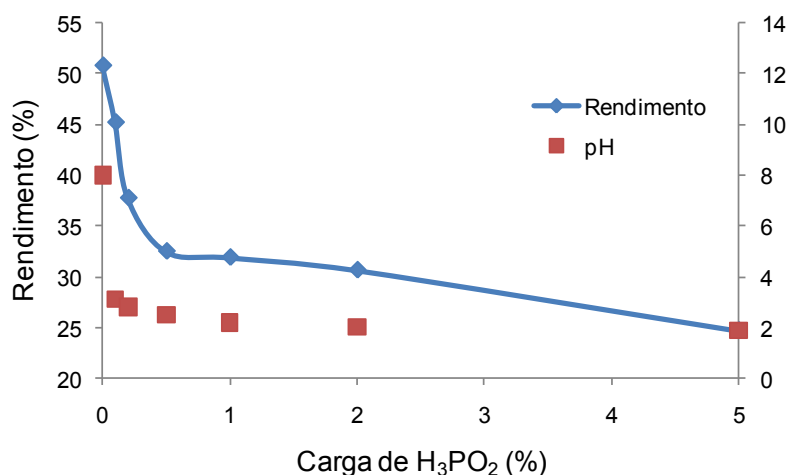


Figura 6. Efeito da adição de ácido fosfínico no rendimento depurado.

4. CONCLUSÕES

Para madeiras comerciais de *Eucalyptus sp*, o processo de polpação com etanol é pouco seletivo e produz polpa com alto kappa e baixa viscosidade. Substituir o licor ao longo do cozimento aumenta significativamente a seletividade. O ácido fosfínico favorece a deslignificação e a hidrólise das cadeias de celulose. O processo se demonstrou inapropriado para produzir polpa para papel, mas com potencial para indústrias de polpa para dissolução. Quando catalisado pelo ácido fosfínico, o processo foi eficiente para deslignificar e degradar os carboidratos, demonstrando o seu potencial para a sacarificação da madeira e produção de nanocristais de celulose.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsas de estudo e suporte financeiro ao projeto.

REFERÊNCIAS

1. AKGUL, M. & KIRCI, H. An environmentally friendly organosolv (ethanol-water) pulping of poplar Wood. **Journal of Environmentally Biology**, Lucknow. 2009. v. 30, n. 5. p. 735 – 740.
2. ARAVAMUTHAN, R.; CHEN, K.; ZARGARIAN, K.; APRIL, G. Chemical from wood: prehydrolysis/organosolv methods. **Biomass**. 1989. v. 20. p. 263 – 276.
3. AZIZ, S.; MCDONOUGH, T.; THOMPSON, N.; DOSHI, M. R. Solvent pulping – promise and programs. **Tappi Journal**, Atlanta. 1988. n. 2, v. 71. p. 251-256.

4. BALOGH, D. T.; CURVELO, A. A. S.; De GROOTE, R. A. M. C. Solvent effects on organosolv lignin from *Pinus caribaea hondurensis*. **Holzfoerschung**, Berlin, n. 4, v. 46. p. 343-348, 1992.
5. CHUM, H. L.; JOHNSON, D. K.; BLACK, S. K. Organosolv pretreatment. In: International Symposium on Wood and pulping chemistry, 1989, Raleigh. **Proceeding...** Atlanta: TAPPI Press. p. 691-696.
6. CRONLUND, M & POWERS, J. Bleaching of ALCELL organosolv pulps using conventional and nonchlorine bleaching sequences. **Tappi Journal**, Atlanta. 1992. n. 6, v. 75. p. 189-194.
7. CURVELO, A. A. S.; DE GROOTE, R. A. M. C.; BALOGH, D. T.; MONTANARI, S.; BOTARO, V. R. Seletividade em processos organosolve de deslignificação. **O Papel**, São Paulo. n. 12, v. 55. p. 67-71. 1994.
8. DÍAZ, M. J.; ALFARO, A.; GARCÍA, M. M.; EUGENIO, M. E.; ARIZA, J.; LÓPEZ, F. Ethanol pulping from Tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L.F. SSP *palmensis*). A new promising source for cellulose pulp. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Austin. 2004. 49, p. 1875 – 1881.
9. ENGLYST, H.N.; CUMMINGS, J.H. Simplified method for the measurement of total non-starch polysaccharide by gas-liquid chromatography of constituent sugara as alditol-acetates. **Analyst**, v.109, n.7, p.937-942. 1984.
10. GARROTE, G.; EUGENIO, M. E.; DÍAZ, M. J.; ARIZA, J.; LÓPEZ, F. Hydrothermal and pulp processing of Eucalyptus. **Bioresource Technology**. v. 88. p. 61-68. 2003.
11. GILARRANZ, M. A.; OLIET, M.; RODRIGUES, F. Ethanol-water pulping: Cooking variables optimization. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 76. p. 253-260, 1998.
12. GIRARD, R. D. **Kinect study of an ethanol-water pulping process**. 1998. 299 p. Tese (Doutorado) – The University of New Brunswick, New Brunswick.
13. GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. (Eds). *Lignins*. New York, Wiley-Interscience, p.241-266, 1971.
14. GOMIDE, J. L. **Ethanol pulping of *Eucalyptus viminalis* wood and chemical characterization of the pulp spent liquor**. 1978. 108 p. Tese (Doutorado) – North Carolina State University at Raleigh, Raleigh.
15. GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. **O Papel**, v.47, n.8 p.36-38, 1986.
16. GONZÁLEZ, M.; TEJADO, Á.; PEÑA, C.; LABIDI, J. Organosolv pulping process simulations. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v.47. p. 1903-1909, 2008.
17. GOYAL, G. C.; LORA, J. H.; PYE, E. K. Autocatalyzed organosolv pulping of hardwoods: Effect of pulping conditions on pulp properties and characteristics of soluble and residual lignin. **Tappi Journal**, Atlanta. 1992. n. 2, v. 75. p. 115-116.
18. HALLAC, B. B.; SANNIGRAHI, P.; PU, Y.; RAY, M.; MURPHY, R. J.; RAGAUSKAS, A. J. Effect of ethanol organosolv pretreatment on enzymatic hydrolysis of *Buddleja davidii* stem biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Austin, 49, p. 1467 – 1472, 2010.
19. JAMIESON, S. Alcell pulping: World class research right here in Canada. **Pulp and Paper Canada**, Atlanta, n. 3, v. 92, p. 16-18, mar. 1991.
20. JIMÉNEZ, L.; PÉREZ, I.; GARCÍA, J. C.; RODRÍGUEZ, A.; FERRER, J. L. Influence of ethanol pulping of wheat straw on the resulting paper sheets. **Proceess Biochemistry**, v. 37, p. 665-672, 2002.
21. JOHANSSON, A.; AALTONEN, O.; YLINEN, P. Organosolve pulping – Methods and pulp properties. **Biomass**. 1987. v. 13. p. 45-65.
22. LAVARACK, B.; RAINEY, T.; FALZON, K.; BULLOCK, G. A preliminary assessment of aqueous ethanol pulping og bagasse: The Ecopulp Process. **International Sugar Journal**, Londres. 2005. 107(1283), p. 611 – 615.
23. LIITIÄ, T.; MIKKONEN, H.; PAANANEN, M.; UUSITALO, J.; TAMMINEN, T.; COLODETTE, J. L. Organosolv pretreatment of lignocellulosics for bioethanol production. In: International Colloquium on Eucalyptus Pulp, 5th, 2011, Porto Seguro. **Proceeding...** Viçosa: UFV/SIF. 12 p.
24. LORA, H. J. & AZIZ, S. Organosolv pulping: a versatile approach to wood refining. **Tappi Journal**, Atlanta, n. 8, v. 68, p. 94-97, 1985.
25. LORA, J. E KLEIN, W. Organosolvent for small scale chemical pulping. **World Pulp and Paper Technology: The international review for the pulp and paper industry**. London. 1990. p. 68 – 71.

26. MCDONOUGH, T. J. The chemistry of organosolv delignification . **Tappi Journal**, Atlanta. 1993. n. 8, v. 76. p. 186-193.
27. MUURINEN, E. **Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulping**. 2000. 314 p. Tese (Doutorado) – University of Oulu, Oulu.
28. NEVES, F. L. & NEVES, J. M. A polpação organossolve: uma revisão. **O Papel**, São Paulo. 1998. n. 8, v. 59, p. 48 – 52.
29. NI, Y & HEININGEN. An ECF sequence for the ALCELL process including an ethanol-assisted ozone stage. **Tappi Journal**, Atlanta. 1998. n. 4, v. 81. p. 141-144.
30. NI, Y. & HEININGEN, A. R. P. Lignin removal from Alcell pulp by washing with ethanol and water. **Tappi Journal**, Atlanta. 1996. n. 3, v. 79. p. 239-243.
31. NI, Y. & HEININGEN, A. R. P. V. The swelling of pulp fibers derived from the ethanol-based organosolv process. **Tappi Journal**, Atlanta. 1997. n. 1, v. 80, p. 211-213.
32. OLIET, M.; RODRIGUEZ, F.; SANTOS, A.; GILARRRANZ, M. A.; GÁRCIA-OCHOA, F.; TIJERO, J. Organosolve delignification of *Eucalyptus globulus*: Kinect study of autocatalized ethanol pulping. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Austin. 2000. 39, p. 34-39
33. OLIET, M.; GARCÍA, J.; RODRIGUEZ, F.; GILARRRANZ, M. A. Solvent effects in autocatalyzed alcohol-water pulping: Comparative study between ethanol and methanol as delignifying agents. **Chemical Engineering Journal**, 2002. v 87. p. 157-162.
34. PASZNER, L & BEHERA, N. C. Topochemistry of softwood delignification by alkali earth metal salt catalyzed organosolv pulping. **Holzforschung**, Berlin, n. 3, v. 43, p. 159 – 168, 1989.
35. PASZNER, L & CHO, H. J. Organosolv pulping: acidic catalysis options and their effect on fiber quality and delignification. **Tappi Journal**, Atlanta. 1989. n. 2, v. 72, p. 135 – 142.
36. PEARL, I. **The chemistry of lignin**. New York: Marcel Dekker Inc, 1967. 339 p.
37. PYE, E. K.; LORA, J. H. The Alcell™ process: A proven alternative for kraft pulping **Tappi Journal**, Atlanta. 1991. n. 3, v. 74, p. 113 – 117.
38. SANSÍGOLO, C. A. & CURVELO, A. A. S. Cinética da polpação em etanol-água e propriedades da polpa de *Eucalyptus globulos*. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL ABTCP, 27, 1994, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1994.
39. SARKANEM, K. V. Chemistry of solvent pulping. **Tappi Journal**, Atlânta. 1990. n. 10, v. 73. p. 215-219.
40. SCHROETER, M. C. Possible lignin reactions in the Organocell pulping process. **Tappi Journal**, Atlanta. 1991. n. 10, v. 74. p. 197-200.
41. SOLAR, R.; KACIK, F.; MELCER, I. Simple semimicro method for the determination of acetylgroup in wood and related materials. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**. v.4, p.139-141, 1987.
42. WALLIS, A.; WEARNE, R.; WRIGHT, P.J. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to kraft pulp yields. **Appita Journal**, v. 49, n. 5, p. 427-432, 1996.
43. XU, Y.; LI, K.; ZHANG, M. Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 2007. v. 301, p. 255-263.
44. YÁÑEZ, R.; ALONSO, J. L.; PARAJÓ, J. C. Totally Chlorine Free Bleaching of Organosolv Pulps. **Journal of Wood Chemistry and Thecnology**. n. 2, v. 23, p.161-178, 2003.
45. ZHANG, M.; XU, Y.; LI, K. Removal of residual lignin of ethanol-based organossolv pulp by a alkali extraction process. **Journal of Applied Polymer Science**. v.107, p.630-636, 2007.

Washing, bleaching and characterization of eucalyptus pulp from ethanol pulping

Mauro Manfredi, José Lívio Gomide, Tamires Teixeira Barcelos, Bruno de Freitas Homem Faria, Jorge Luiz Colodette, Cláudio Mudado Silva.

KEYWORDS: Organosolv, ethanol, bleaching, Eucalyptus, ethanol-pulp.

SUMMARY: The present study analyzed eucalyptus pulp produced by the ethanol-based organosolv process submitted to different bleaching strategies. Washing tests with ethanol and alkaline solution, cold caustic extraction (CCE), oxygen delignification and bleaching through $D_{hot}(EP)DP$ bleaching sequence were performed. Different washing strategies were investigated. In washings with NaOH solution, different charges, times and temperatures were tested. The best result was obtained with NaOH charge of 40 kg/t, 3 min and 90°C, reducing the kappa number in 33 %. CCE in the brown stock reduced kappa in 29%. The highest kappa number reduction was reached by bleaching with the $O/OD_{hot}(EP)DP$ sequence. Delignification rate in the oxygen stage was 79.2%, indicating no need for prior treatments as ethanol or alkaline solution. The final bleached pulp presented brightness of 91.7% ISO, the viscosity of 546 cm^3/g and low content of hemicelluloses.

ADDRESSES OF THE AUTHORS: Mauro Manfredi (mauro.manfredi@ufv.br), José Lívio Gomide (jlgomide@ufv.br), Tamires Teixeira Barcelos (tamirestbarcelos@gmail.com), Bruno de Freitas Homem Faria (bruno.homem@ufv.br), Jorge Luiz Colodette (colodett@ufv.br), Cláudio Mudado Silva (mudado@ufv.br). Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Florestal, Laboratório de Celulose e Papel, campus, Viçosa-MG, Brazil. Postal Code: 36570-000.

Corresponding author: Mauro Manfredi

Introduction

The ethanol pulping process was extensively studied in the last century, but it was set aside with the advancements of the kraft technology. At present, attentions have returned to the ethanol process as well as to other Organosolv processes. One of the reasons is the search of scientists in developing processes with the most efficient use of biomass. Environmental pressure and the interest in developing new products also motivate investigations involving Organosolv pulping processes.

The ethanol pulp typically contains high lignin content. Some authors reported that residual lignin is similar to the native lignin, except for the molecular mass (Gallagher et al. 1989; Goyal et

al. 1992; Lora, Pye 1992). Goyal et al. (1992) studied the residual lignin of ethanol pulping and found few phenolic hydroxyl groups and great quantity of intact β -O-4 bonds. In contrast, some authors disagree with the similarity between native and residual lignin. Bose and Francis (1999) stated that residual lignin contains more phenolic structures than the native one. Zhou et al. (2009) pointed out that residual lignin presents higher quantity of C-C bonds.

This divergence found in the literature can be partly explained by differences in pulping conditions used by the authors. Lignin precipitation, for example, is a phenomenon that affects quality and quantity of residual lignin. Its intensity depends on the pulping conditions, being affected by factors like temperature, pH and ethanol content in the liquor. For many investigators, lignin precipitation is the main reason for high pulp kappa. (Aziz et al. 1988; Pazner, Cho 1989; Girard, Heiningen 1997; Xu et al. 2007; Zhang et al. 2007; Akgul, Kirci 2009). According to Xu et al. (2007), most of the kappa number of an unbleached ethanol pulp owes to precipitated lignin. In contrast, Wang et al. (1993) found no precipitated lignin in eucalyptus ethanol pulp.

Another typical characteristic of these pulps is the high α -cellulose content (Gomide 1978; Pazner, Chang 1983; Lora, Aziz 1985; Jamieson 1991; Jiménez et al. 2001; Kirci, Akgül 2002; Ruzene, 2005; Akgul, Kirci 2009). According to Correia (2011), cellulose is quite stable in this process and only in extreme conditions occurs the destruction of amorphous regions. Pazner and Chang (1983) produced dissolving pulp with only 2% removal of α -cellulose. However, it is well known that ethanol pulps have low viscosity. Depending on the pH, intense break of beta-glycosidic bonds can take place, reducing the degree of polymerization of cellulose chains. According to Gomide (1978), the autocatalyzed ethanol process of eucalyptus wood produces pulps with polymerization degree equivalent to 65% of the polymerization degree of kraft pulps. However, it is probable that few reactions occur in reducing terminal groups, having little effect in α -cellulose yield.

The high content of α -cellulose is also due to the low content of hemicellulose and extractives. Several studies demonstrated that hemicelluloses are unstable to ethanol pulping (Gomide 1978; Pazner, Chang 1983; Lora, Aziz 1985; Tirtiwidjojo et al. 1988; Anon 1991; Jamieson 1991; Pye, Lora 1991; Sansígolo, Curvelo 1994;

Jiménez et al. 2001; Vasconcelos et al. 2009; Hallac et al. 2010; Correia 2011). According to Gomide (1978), xylans and the galactans are the most unstable, whereas mannans are the most resistant hemicelluloses.

As for extractives, they are practically completely removed during pulping (McFarlane 2009). Fatty acids, acid resins and lignans are easily removed (Láxén et al. 1998).

Pulps must be washed with ethanol solution, similar to the one used in the pulping. Washing with water only would result in dilution of the alcohol still present in the pulp favoring lignin precipitation. Washing with water is carried out after washing with ethanol to remove ethanol residues from the pulp.

Ni and Heiningen (1996) studied the washing of the Alcell® pulp with ethanol solution. According to the authors, it was possible to reduce the kappa number from 54 to 31 after five minutes of treatment at room temperature. The extension of this time did not result in higher kappa reduction. However, after repeating the operation a couple of times, it was possible to reduce the kappa number to 21. The results confirmed the washing efficiency and indicated that lignin removal is limited by its concentration in the liquor. Therewith, the authors suggested repeating the washing a few times, or through a continuous system.

Ni and Heiningen (1996) proposed a continuous washing system in which the washing solution is forced to transverse a pulp layer. In this technique, higher concentrations of ethanol and liqueur temperature favor kappa reduction. The results demonstrated that the continuous washing system is more efficient than the washing in batches, and that both significantly reduce the ethanol pulp kappa number. Differently, Pazner and Cho (1989) mentioned that residual lignin is not removed during ethanol washing, but with the action of stronger chemical reagents.

In addition to the ethanol washing, Zhang et al. (2007) proposed washing the ethanol pulp with sodium hydroxide solution. Working with non-wood ethanol pulp, the authors got a reduction of up to 60% of the kappa number. However, it was necessary to use the temperature of 100°C and impracticable NaOH charge of 333kg/t. According to the authors, lignin was removed during the first minute of treatment and it basically consisted of lignin precipitated from the surface of fibers. In fact, several authors mentioned that precipitated lignin from ethanol pulps is easily removed (Kleinert 1971; Sarkanen 1990; Jamieson 1991; Pye, Lora 1991; Cronlund, Powers 1992; Ni, Heiningen 1996; Gilarranz et al. 1997; Girard, Heiningen 1997; Ni, Heiningen 1998; Xu et al. 2007; Zhang et al. 2007).

The low viscosity and elevated α -cellulose content suggest that ethanol pulping has higher inclination for the dissolving pulp industry than for the paper

industry. In this case, performing a Cold Caustic Extraction (CCE) can be of interest. CCE is used to elevate the purity degree of pulps through hemicellulose removal.

Besides reducing the hemicellulose content, CCE also reduces the kappa number of the pulp. For kraft pulps, the reduction in the kappa number reaches 50% (Sixta 2006). It is believed that the lignin removed during the CCE process consists of covalently bound structures to hemicellulose (Sixta 2006). In case of alkaline pulps, the same thing occurs for hexenuronic acids, also covalently bound to xylans.

Several studies demonstrated that ethanol pulps are easily bleached (Lönnberg et al. 1987; Willianson 1987; Aziz et al. 1988; Pazner, Cho 1989; Anon 1991; Jamieson 1991; Karl 1991; Pye, Lora 1991; Cronlund, Powers 1992; Ni, Heiningen 1996; Gilarranz et al. 1997; Ni, Heiningen 1997; Xu et al. 2007; Singh et al. 1994). According to Aziz et al. (1988) and Pazner and Cho (1989), ethanol pulps become white easier than Kraft pulps.

The reasons for easy bleaching of ethanol pulps are still not quite clear but there is a relation with accessibility and nature of the residual lignin. Most residual lignin of these pulps are concentrated in the surface of fibers (Xu et al. 2007), being easily accessed by reagents. According to Xu et al. (2007), this lignin has lower molecular weight and more simplified structures that the residual lignin of Kraft pulps. Another reason is the small amount of metal of these pulps (Singh et al. 1994; Heiningen 1997). Ethanol pulping in acid medium removes metal as an acid bleaching treatment (Singh et al. 1994).

Some authors demonstrated being possible to reach high brightness levels even with TCF sequences (Sarkanen 1990; Singh et al. 1994; Gilarranz et al. 1997). Gilarranz et al. (1997) bleached a eucalyptus ethanol pulp of kappa 28 up to 90% ISO brightness using elementary chlorine free (ECF) and TCF sequences. The difference between the ECF and TCF pulps was only viscosity. Starting at 800 cm³/g, viscosity fell to 600 cm³/g with the ECF sequence and to 320 cm³/g with the TCF sequence. Part of the success of these bleachings owes to delignification efficiency with oxygen of these pulps.

Several studies demonstrate that the ethanol pulp is easily delignified with oxygen, reaching delignification rates between 70 to 80% (Jamieson 1991; Pye, Lora 1991; Cronlund, Powers 1992; Singh et al. 1994; Ni, Heiningen 1997). Even starting from a high kappa number, hardwood Alcell® pulps are delignified with oxygen up to kappa 8-13 (Singh et al. 1994). This high efficiency can be attributed to the elevated number of phenolic structures of residual lignin, as proposed by Bose and Francis (1999). The absence of hexenuronic acids and lower

hemicellulose content also favor oxygen delignification.

Different from what occurs with kraft pulps, the viscosity of ethanol pulps is not much affected during delignification with oxygen (Pye, Lora 1991; Cronlund, Powers 1992; Ni, Heiningen 1997; Singh et al. 1994). According to Cronlund and Powers (1992), ethanol pulps can be delignified with oxygen up to kappa 6 without significant resistance losses. The reasons are still not quite known, but they can be associated to low entry viscosity and low metal content.

Cronlund and Powers (1992) studied the effects of Alcell® pulp oxygen delignification conditions. According to the authors, the alkali charge is the most important parameter. For hardwoods, charges generally close to 40 kg/t are used (Cronlund, Powers 1992; Singh et al. 1994; Ni, Heiningen 1997). The authors also noted that variations in temperature above 70°C and in oxygen pressure above 551 kPa somewhat affect the result. Some studies used temperatures and more elevated oxygen pressures (85-90°C and 670-780 kPa) (Singh et al. 1994; Ni, Heiningen 1997). As for time, Cronlund and Powers (1992) noticed that delignification occurs more intensely in the first 20 minutes. After this period, delignification speed is reduced.

The bleaching sequences adopted for ethanol pulps are same ones used for kraft pulps. Cronlund and Powers (1992) bleached an Alcell® pulp up to 88% ISO using the DED sequence. According to the authors, reagent consumption was similar to kraft pulp bleaching. For ethanol pulp bleaching with the ODED sequence, 16-18 kg/t of chlorine dioxide are necessary (Cronlund, Powers 1992; Ni, Heiningen 1997).

One of the characteristics of the bleached ethanol pulp is that it presents lower brightness reversion than kraft pulp (Pye, Lora 1991; Singh et al. 1994). According to Singh et al (1994), this low reversion is due to the low content of extractives. The extractive content of the Alcell® pulp is half that of a kraft pulp (Singh et al. 1994). Absence of hexenuronic acids also reduces reversion.

Pye and Lora (1991) mentioned that the bleached ethanol pulp filtrates has relatively high, but very biodegradable BOD. According to the authors, the effluent is basically composed of acetic acid, ethanol and volatile organic compounds. As for organochlorine charges, Cronlund and Powers (1992) found values from 0.4 to 0.7 kg/t of AOX.

Materials and Methods

The pulp used in this study was produced from *Eucalyptus* sp wood by the autocatalysed ethanol process in a PARR reactor model 4555-85 10L. Pulping was carried out with 2 steps of 60 minutes at 180°C, liquor/wood ratio of 6/1 and liquor ethanol content of 50%. The heating time in the 1st and 2nd steps was 110 min and 20 min respectively. The pulping conditions were

established in previous study (Manfredi et al. 2012). The pulp presented kappa number of 51 and 858 cm³/g viscosity. The pulp was not defibrated. After pulping, the pulp was washed with hot ethanol-water solution.

For chemical wood characterization, woodchips were processed in Milley mill, sawdust was classified in 40 and 60-mesh sieves.

The carbohydrate analyses were carried out by HPLC (High Performance Liquid Chromatography), following the methodology proposed by Wallis et al. (1996). An acid hydrolysis was performed to convert polymers in measurable monomers. The hydrolysed components were filtered and diluted to the reading concentration. In this technique, separation and quantification of sugars occur through the ionic exchange mechanism. The carbohydrate analysis was performed in bleached wood and pulp according to Wallis (1996).

The analysis of pulp α -cellulose followed the procedure of Tappi standart T 203 cm-99.

Two washing tests with ethanol were carried out. Both in the pulp after the first stage of washing with ethanol inside the digester, as described by Manfredi et al (2012) when the digester was heated to 160°C and discharged. The first test investigated the realization of a second washing step carried out inside the digester. The second one consisted in testing the continuous washing system proposed by Ni and Heiningen (1996). The digester washing was carried out with fresh ethanol solution at quantity equivalent to 13 m³/t of pulp. Immediately after the liquor unloading, the washing solution was introduced in the digester at 60°C, heated to 160°C and unloaded. This operation was repeated to evaluate the effects of a second washing step.

The continuous washing system proposed by Ni and Heiningen (1998) consists in forcing a constant washing liqueur flow to transpose a barrier formed by the pulp. The equivalent 20g of dry pulp was conditioned on a screen inside a tube with the same dimensions that the drainage chamber used for °Schopper Riegler measurement, forming a fiber blanket. Through a vacuum system, 500 mL of 93% ethanol solution at 60°C was forced to transpose the fiber blanket. This test was carried out in the pulp after one washing in the digester (kappa 51).

The treatment with sodium hydroxide of the unbleached pulp was carried out, in polyethylene bags. The effects of temperature (25 and 90°C), time (1, 3, 5 and 10 min) and NaOH charge (10, 20, 30 and 40 kg/t) were investigated. Data were analysed by the Assisat 7.6 software using Tukey's test at 95% probability.

Cold Caustic Extraction (CCE) was carried out in polyethylene bag at 25°C and 15 min. NaOH charges of 300, 400 and 500 kg/t were applied.

Bleaching was carried out through the ECF (Elementary Chlorine Free) O/OD_{hot}(EP)DP

sequence. Delignification with oxygen occurred in Mark V reactor (Quantum Technologies Inc.) The other stages were performed in polyethylene bags in steam bath. *Table 1* presents the conditions employed in each step.

Table 1. Bleaching step condition

Conditions	O	D _{hot}	(EP)	D	P
Pressure, kPa	600	-	-	-	-
Time, min	10+60	120	90	120	120
Temperature, °C	90+105	90	80	75	75
Consistency, %	10	10	10	10	10
Final pH	11	3.0	10.5	3.5	10.5

The initial pH of each stage was adjusted according to the final pH obtained by preliminary tests. For the pH adjustment, sulphuric acid or sodium hydroxide were used. At the end of each step, the pulp was washed with distilled water at quantity equivalent to 9 m³/t.

The bleaching filtrate was characterized as for color, BOD (Biochemical Oxygen Demand), COD (Chemical Oxygen Demand) and AOX (Absorbable Organic Halogens). Equal aliquots were collected from effluents of steps D_{hot}, (EP), D and P and mixed to compose the total effluent. The real color, COD, BOD₅ and AOX analyses were performed following the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

For comparison purposes, a dissolved pulp produced by the conventional process (pre-hydrolysis kraft), using the same wood, was bleached with the same sequence and had the effluent characterized. The pre-hydrolysis was performed at 170°C for 15 min. The following cooking was performed with 60 min heating and 45 min at 162°C, sulfidity 30%, for kappa number 10.

Results

Ethanol washing

The kappa number 51 was reduced to 48 by repeating the washing operation in the digester. This non significant reduction does not justify a second washing step. The continuous washing system proposed by Ni and Heiningen (1998) was also not very efficient, reducing the kappa from 51 for 46.6.

These results indicate that all lignin passive of removal by washing with ethanol was removed during the first washing. It is also possible that the quantity of this lignin is very small. According to Ni and Heiningen (1998), washing with ethanol is efficient to move hasty lignin on the surface of the fibers.

The study of Ni and Heiningen (1998) was carried out with Alcell pulp. This pulp is produced from Maple, Birch and Poplar wood, which are more

easily delignified by ethanol pulping than the eucalyptus wood (Sarkanen 1990). The higher reactivity of the lignin of these woods favors precipitation, producing a pulp with higher lignin content in the surface, making it easier to be delignified with washing.

Alkaline washing

The washing with sodium hydroxide solution reduced the pulp kappa number in up to 33% (*Table 2*). In *Table 2*, treatments are ordered from most to least efficient and the letters “a” to “e” indicate the statistical differences.

Table 2. Effects of time, temperature and alkali charge in alkaline washing.

Treat.	NaOH kg/t	Temp. °C	Time min	Final pH	Kappa	Δ kappa %
1	40	90	3	12.6	34.1 a	33.1
2	40	25	3	12.8	39.2 b	23.1
3	40	25	10	13.4	39.4 bc	22.7
4	40	25	5	13.3	40.1 bcd	21.4
5	30	25	3	13.2	41.7 bcd	18.2
6	40	25	1	13.3	42.0 cd	17.6
7	20	25	3	12.9	42.4 d	16.9
8	10	25	3	12.1	46.2 e	9.4

The results indicated that the alkaline washing can be performed when short times are employed. The same observation was obtained by Zhang et al. (2007). In 3, 5 and 10 min washings (treatments 2, 3 and 4), the kappa numbers were statistically the same and high to that of 1 minute washing. Thus, for temperature of 25°C and NaOH charge of 40 kg/t, washing must last less than 3 minutes. Zhang et al (2007) stated that the short washing time is due to the fact that lignin removed in this process being mainly a lignin of easy access, located in the external surface of fibers.

For the NaOH charge test, 3 minutes and 25°C was employed. The 40 and 30 kg/t charges (treatments 2 and 5) presented the same kappa number. In these conditions, washing was efficiency higher than those from 20 and 10 kg/t tests (treatments 7 and 8). Based on the results, it is suggested to adopt 3 min and NaOH charge of 30 kg/t for washing at 25°C.

The test at 90°C (treatment 1) demonstrated that temperature is a variable of significant importance. Treatment parameters using NaOH charge of 40 kg/t and washing time of 3 minutes, elevating the temperature from 25°C (treatment 2) to 90°C (treatment 1) resulted in increase in the washing efficiency of 43%.

Compared with the ethanol washing, the alkaline washing is more efficient to reduce the kappa number. However, for this pulp, two washing strategies did not reach the same efficiencies pointed by other investigators (Ni, Heiningen 1996; Zhang et al. 2007). Again, the reason is in the relatively small quantity of precipitated lignin in the surface of pulp fibers in study.

Cold Caustic Extraction

Although the purpose of CCE is hemicellulose removal, the discussions in this topic will be focused on the effects on the kappa number. One of the problems of the ethanol pulp is its high lignin content. Since this pulp has market potential for dissolving pulp, it is probable that there is interest in submitting it to CCE. In kraft pulps, the CCE also results in the reduction of the kappa number. The purpose of this test was to evaluate the effects on the ethanol pulp kappa number.

The treatments resulted in a kappa number reduction from 26 to 28% (*Table 3*), a reduction lower than expected for a kraft pulp (Sixta 1996). According to Sixta (1996), lignin removed during CCE consists of covalently bounded structures to hemicellulose. The lower hemicellulose content of the ethanol pulp limited the kappa number reduction.

The kappa number reduction was similar in the 3 charges of employed NaOH. Even with elevated NaOH charges from 300 to 500 kg/t, CCE presented a kappa number reduction lower than the observed one through alkaline washing with 40kg/t of NaOH at 90°C (*Table 2*). In fact, the kappa reduction was not much higher than the observed one with alkaline washing performed

under the same time and temperature conditions (treatment 2, *Table 2*). Therefore, for kappa reduction through alkaline treatments, the temperature is more important than the alkali charge.

Table 3. Effects of CCE

NaOH, kg/t	Kappa	Δ kappa, %
300	37.6	26.3
400	36.3	28.8
500	36.7	28.0

The results demonstrated that submitting the ethanol pulp to NaOH treatments significantly reduce the kappa number. However, even so the pulp needs additional treatments to reach elevated brightness degrees. Below are the bleaching results of this pulp and a discussion will be carried out on the necessity of performing such alkaline treatments before a conventional bleaching.

Bleaching

Three pulps were submitted to oxygen delignification: the brown pulp; the post-washing alkaline pulp at 25°C (Treatment 2, *Table 2*); and the post-washing alkaline pulp at 90°C (Treatment 1, *Table 2*). It was noticed that even without a prior alkaline washing, it is possible to reduce the kappa to sufficiently low values (*Table 4*). With 60 kg/t of NaOH and 40 kg/t of O₂ (treatment 13), there was a 79.2% reduction of the kappa number. This high delignification rate of ethanol pulps in the oxygen step is coherent with the one reported in the literature (Jamieson 1991; Pye, Lora 1991; Cronlund, Powers 1992; Singh et al. 1994; Ni, Heiningen 1997).

Table 4. Oxygen delignification

Treatment	Pulp	NaOH (kg/t)	O ₂ (kg/t)	Kappa In	Kappa Out	Δ kappa (%)	Brightness ISO (%)	Final pH
9	Brown	30	20	51.0	33.4	34.5	20.8	8.8
10	Post-washing 90°C	30	20	34.1	16.6	51.3	46.3	9.1
11	Post-washing 25°C	40	20	39.2	20.5	47.7	42.6	9.5
12	Post-washing 25°C	60	20	39.2	15.7	59.9	47.2	11.2
13	Brown	60	40	51.0	10.6	79.2	50.3	10.5

Oxygen delignification of ethanol pulp needs NaOH charge near 60kg/t. This charge is three times higher than the typically adopted one in kraft pulp bleaching. In treatments 9, 10 and 11 lower charges were used and the final pH was below the appropriate one, limiting the delignification reactions. In treatments 12 and 13, where the NaOH charge was 60 kg/t, the pH was within the appropriate range, resulting in delignification rates from 59.9 and 79.2%, respectively. The lowest delignification rate of treatment 12 can be explained by the lowest

oxygen charge and by the lowest initial kappa number.

Oxygen delignification of the ethanol pulp reached delignification rates superior to those observed in the kraft process, due to factors like quantity and nature of lignin and chemical composition. The pulps with more elevated kappa number tend to allow higher delignification rates. The lower the number kappa, the higher the trend of condensed lignin concentration is, indicating that the structure is of difficult removal.

The ethanol pulp presents lower quantity of hemicellulose and does not contain hexenuronic acids. The hexenuronic acids contribute to the kappa number of alkaline pulps and are not removed during oxygen delignification, limiting kappa reduction. Hemicellulose removal facilitates the action of bleaching agents. As demonstrated by Colodette et al. (2011), while performing an auto-hydrolysis before the eucalyptus kraft pulping, the delignification rate in the oxygen step of the pulp changes from 43% for 75%.

The results indicated no need to perform the alkaline washing. In this operation, NaOH consumption was 40kg/t. When this charge was added with the oxygen delignification charge, NaOH consumption was superior to that of delignification with oxygen straight from the brown pulp (treatment 13) and even though, the final kappa number of the pulp was higher. Therefore, evaluating by the reagent consumption, the ideal is to submit the brown pulp directly to oxygen delignification and to adopt relatively high NaOH and O₂ charges. Besides reducing the total consumption of reagents, this strategy simplifies the process, reduces operation and maintenance costs, reduces steam and water consumption and reduces the quantity of produced effluent.

After oxygen delignification, the pulp was submitted to the D_{hot} (EP) DP bleaching sequence. Comparing with the eucalyptus kraft pulp bleaching, it is noticed that chlorine dioxide consumption was relatively elevated, totalizing 36.5 kg/t (Table 5). In kraft pulp bleaching, the pulp is submitted to the D_{hot} with kappa between 10 and 12 similar to that of the ethanol pulp in study. Nevertheless, for a same kappa, the ethanol pulp contains more lignin than the kraft pulp due to the absence of hexenuronic acids. Consequently, chlorine dioxide consumption in D_{hot} tends to be higher. Chlorine dioxide consumption was significantly superior to those reported by Cronlund and Powers (1992) and Ni and Heiningen (1997) for the bleaching of Alcell® pulp. The Alcell® pulp was produced with more susceptible wood to the ethanol process than the eucalyptus wood. It is likely that the residual lignin of these pulps presents some differences. Alcell® pulps contain great quantity of precipitated lignin in the surface of fibers, different from the ethanol pulp in study. Probably, eucalyptus pulp residual lignin is more similar to native lignin, whereas the Alcell® pulp residual lignin is more fragmented and of easy removal. This hypothesis would explain higher chlorine dioxide consumption with the pulp of this experiment. More preserved lignin presents higher quantity of β-O-4 bindings. These bindings favor ClO₂ delignification, increasing its consumption. Although some investigators

disagree (Bose, Francis 1999; Zhou et al. 2009), for Goyal et al. (1992) residual lignin from ethanol pulping contains great quantity of intact β-O-4 bindings.

Table 5. Bleaching reagent consumption and pulp quality.

Conditions	Brown	O	D _{hot}	(EP)	D	P
O ₂ , kg/t	-	40	-	-	-	-
NaOH, kg/t	-	60	-	10	-	6
H ₂ SO ₄ , kg/t	-	-	1.5	-	1.5	-
ClO ₂ , kg/t	-	-	26.5	-	10	-
H ₂ O ₂ , kg/t	-	-	-	3	-	2
Final pH	-	10.5	3.3	11.1	3.2	11.2
Kappa	51.0	10.6	-	-	-	0.6
Brightness, ISO-%	-	50.3	-	83.5	87.9	91.7
Viscosity, cm ³ /g	858	732	-	-	-	546
Yield, %	50.8	83.8	-	-	-	-

The bleaching yield was not determined, only the oxygen step was determined (83.8%).

Effluent characterization

The ethanol pulp bleaching effluent was characterized as for color, BOD, COD and AOX (the results are showed in Table 6).

The ethanol pulp bleaching effluent presented a significantly higher color. This was probably due to the great amount of lignin removed during bleaching. The ethanol pulp entered step D_{hot} with kappa 10.6 and was bleached to 91.7% ISO brightness. In comparison, PH-kraft pulp was sent to D_{hot} with 3.8 kappa. The high ethanol pulp kappa is due to the higher lignin content, since this pulp does not contain hexenuronic acids and, probably, few extractives.

The higher content of lignin in the effluent also caused a higher COD charge in the ethanol pulp compared to the PH-kraft. The COD of the ethanol pulp bleaching effluent was 3 times higher than that of the PH-Kraft pulp effluent. It is also possible that there was a higher removal of total organic matter during ethanol pulp bleaching. The ethanol pulp comes from a relatively aggressive process to carbohydrates, which makes it more sensitive to degrading during bleaching.

Despite the high COD concentration, the BOD of the ethanol pulp effluent was relatively low, similar to that of PH-Kraft pulp bleaching. It is probable that part of the present organic matter in the ethanol pulp effluent are structures of high molecular weight, like fiber fragments, resulting in less biodegradable organic matter. These results were different from what reported in the literature (Williamson 1987; Pye, Lora 1991).

The AOX of the ethanol pulp effluent presented a 10-fold charge superior to that of a PH-Kraft pulp effluent. AOX formation is associated with

the charge of chlorine dioxide employed. Since in the ethanol pulp bleaching a relatively high charge was used, 36.5 kg/t, the effluent also presented a relatively high concentration of organochlorines.

Table 6. Characteristics of bleaching effluent

Pulp	Color CU	BOD ₅ mg.L ⁻¹	COD mg.L ⁻¹	AOX mg.L ⁻¹
PH-Kraft	435	335	424	0.4
Ethanol	1170	396	1289	4.0

Chemical characterization of bleached pulp

The chemical composition analysis demonstrated that the ethanol pulping process removes great quantity of hemicellulose (Table 7). The α -cellulose content of the ethanol pulp was 92.8%. These results are similar to those reported in the literature (Gomide 1978; Pazner, Chang 1983; Lora, Aziz 1985; Tirtiwidjojo et al. 1988; Jamieson 1991; Pye, Lora 1991; Sansígolo, Curvelo 1994; Jiménez et al. 2001; Kirci, Akgül 2002; Ruzene 2005; Akgul, Kirci 2009; Vasconcelos et al. 2009; Hallac et al. 2010; Correia 2011). Table 7 illustrates a comparison between the wood and bleached pulp chemical composition.

Table 7. Chemical characteristics of wood and bleached pulp

Materia l	Glycos e %	Xylos e %	Galacto se %	Mannos e %	Arabino se %
Wood	46.2	10.7	1.4	1.7	0.3
Bleached pulp	93.5	3.3	0.0	0.6	0.0

During pulping, acethyl groups are removed from xylans and converted to acetic acid acidifying the medium. Besides acetic acid, other organic acids are formed (Lora, Aziz 1985; Pye, Lora 1991). Acidification of the liqueur promotes hydrolysis of hemicelluloses resulting in its removal.

Along with hemicelluloses, part of the uronic acids is moved. In ethanol pulping, uronic groups are not converted in hexenuronic acids. This is a reaction catalised by alkali (Clayton 1963).

Conclusions

The efficiency of ethanol washing was limited, not justifying the adoption of more than one washing operation.

Pulp washing with sodium hydroxide reached a considerable reduction of the kappa number. Temperature was the most important variable in this process.

Oxygen delignification is fundamental for kappa number reduction of the ethanol pulp. The elevated oxygen delignification rate allowed

reaching high brightness rate through the O/OD_{hot} (EP) DP bleaching sequence. The efficiency of this sequence makes it the best ethanol pulp bleaching strategy tested.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPq).

Literature

- Akgul, M.; Kirci, H.** (2009): An environmentally friendly organosolv (ethanol-water) pulping of poplar Wood, *J. Environ. Bio.* 30(5), 735.
- Aziz, S.; McDonough, T.; Thompson, N.; Doshi, M. R.** (1988): Solv.ent pulping: promise and programs, *Tappi J.*, 71(2), 251.
- Bose, S. K.; Francis, R. C.** (1999): The role of β -O-4 cleavage in adic organosolv pulping of softwood, *J. Pulp and Paper Sci.* 25 (12), 425.
- Colodette, J. L.; Goyal, G.; Yin, C.; Gomide, J. L.; Tesser, F.** (2011): Bleachability of Eucalypt kraft pulp derived from auto-hydrolyze chips, *Int. Pulp Bleaching Conf.*, Portland, USA, TAPPI PRESS, Atlanta, USA.
- Correia, V. C.** (2011): Production and characterization of bamboo organosolv pulp for reinforcement cemetitious matrices, Ms.C. Dissertation, São Paulo University, São Paulo, Brazil.
- Cronlund, M.; Powers, J.** (1992): Bleaching of ALCELL organosolv pulps using conventional and nonchlorine bleaching sequences, *Tappi J.* 75(6), 189.
- Deniz, I.; Tutus, A.** (2004): Effect of bleaching condition on optical and physical properties during the bleaching of Poplar organosolv pulps with two-step hydrogen peroxide, *Pakistan J. Bio. Sci.* 7(9) 1563.
- Diebold, V. C.; Cowan, W. F.; Walsh, J. K.** (1978), *Solvent Pulping Process.* USA 4100016, Jul. 1978.
- Gallagher, D. K.; Hergert, H. L.; Landucci, L. L.** (1989): Mechanism of delignification in an autocatalysed solvosysis of Aspen wood, *Int. Symp. Wood Pulping Chem.*, Raleigh, USA, TAPPI PRESS, Atlanta, USA, pp. 709-718.
- Gilarranz, M. A.; Oliet, M.; Rodrigues, F.; Tijero, J.; Poveda, P.; Villar, J. C.; Barbadillo, P.** (1997): Preliminary study for production and bleaching of organosolv pulp from Eucalyptus globules, *Investigación y técnica del papel*, (133), 600.
- Girard, R.D.; Heiningen, A.R.P.** (1997): Yield determination and mass balance closure of batch ethanol-based solvent cookings, *Pulp Paper Canada.* 98(8), 65.
- Gomide, J. L.** (1978): Ethanol pulping of Eucalyptus viminali wood and chemical characterization of the pulp spent liquor, Ph.D. Thesis, North Carolina State University at Raleigh, Raleigh, USA.
- Goyal, G. C.; Lora, J. H.; Pye, E. K.** (1992): Autocatalyzed organosolv pulping of hardwoods: Effect of pulping conditions on pulp properties and characteristics of soluble and residual lignin, *Tappi J.* 75(2), 115.

- Hallac, B. B.; Sannigrahi, P.; Pu, Y.; Ray, M.; Murphy, R. J.; Ragauskas, A. J.** (2010): Effect of ethanol organosolv pretreatment on enzymatic hydrolysis of *Buddleja davidii* stem biomass, *Ind. Eng. Chem. Res.* (49) 1467.
- Ni, Y.; Heiningen, A. R. P.** (1997), Ozone-bleached organosolv pulps. WO1997036040 A1, Out. 1997.
- Hergert, H. L.; Pye, E. K.** Recent history of organosolv pulping. In. SOLVENT PULPING SYMPOSIUM. 1992. pp. 9-26.
- JAMIESON, S.** (1991): Alcell pulping: World class research right here in Canada, *Pulp Paper Canada.* 92(3), 16.
- Jiménez, L.; Pérez, I.; García, J. C.; Rodríguez, A.** (2001): Influence of process variables in the ethanol pulping of olive tree trimmings, *Bioresource Tech.* 78, 63.
- Karl, W.** (1991): Repap's Alcell process. *Paper,* 215(1), 46.
- Kirci, H.; Akgül, M.** (2002): Production of dissolving grade pulp from Poplar wood by ethanol-water process, *Turkish J. Agriculture Forestry.* 26, 239.
- Kleinert, T. N.** 1971, Organosolv pulping and recovery process. USA 3585104, Jun. 1971.
- Lönnerberg, B.; Laxén, T.; Sjöholm, R.** (1987): Chemical pulping of softwood chips by alcohols: 1 Bleaching and beating, *Paperi Puu,* (10), 826.
- Lora, H. J.; Aziz, S.** (1985): Organosolv pulping: a versatile approach to wood refining, *Tappi J.* 68(8), 94.
- Manfredi, M.; Gomide, J. L.; Colodette, J. L.; Faria, B. F. H.; Barcelos, T. T.** (2012): Eucalyptus pulping by catalyzed ethanol process in biorefinery industry. 45 *Pulp Paper Int. Cong. Exhibition,* São Paulo, Brazil, ABTCP, São Paulo.
- McFarlane, A. L.** (2009): Organosolv delignification of willow: kinetics, recovery and use, Ph.D. Thesis, University of Auckland, Auckland, New Zealand.
- Ni, Y.; Heiningen, A. R. P. V.** (1996): Lignin removal from Alcell pulp by washing with ethanol and water, *Tappi J.* 79(3), 239.
- Ni, Y.; Heiningen, A. R. P. V.** (1997): TCF bleaching for the Alcell® including oxygen delignification, *Pulp Paper Canada, Toronto.* 98(11), 38.
- Ni, Y.; Heiningen, A. R. P. V.** (1998): An ECF sequence for the ALCELL process including an ethanol-assisted ozone stage. *Tappi J.* 81(4), 141.
- Paszner, L.; Cho, H. J.** (1989): Organosolv pulping: acidic catalysis options and their effect on fiber quality and delignification, *Tappi J.* 72(2), 135.
- Pye, E. K.; Lora, J. H.** (1991): The Alcell™ process: A proven alternative for kraft pulping, *Tappi J.* 74(3), 113.
- Ruzene, D. S.** (2005): Dissolving pulps by organosolv processes from straw or bagasse from sugar cane. Ph.D. Thesis, Engineering School of Lorena, Lorena, Brazil.
- Sansigolo, C. A.; Curvelo, A. A. S.** (1994): Ethanol-whater Delignification of *Eucalyptus globulus*: lignin and pulp characteristics, *O Papel.* 55(8), 23.
- Singh, U. P., Berry, J. C., Lora, J. H., Pye, E. K. TCF.** (1994): Bleaching of pulps from Alcell process. *Int. Now-Chlorine Bleaching Conf. TAPPI.* Florida, USA.
- Sixta, H.** (2006): *Handbook of Pulp and Paper,* Wiley, Weinheim, pp. 933-966.
- Vasconcelos, R. F.; Araújo, G. T.; Rocha, A. P. T.; Rocha, M. T.** (2009): Delignification kinect of caroá (*Neoglazioviavariegata* (Arr. Cam.) Mez.) with organosolv process, *Educação Agricola Superior.* 24(2), 54.
- Wallis, A. F. A.; Wearne, R. H.; Wright, P. J.** (1996): Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps, *Appita J.* 49(4), 258.
- Wang, I-C.; Kuo, M-L; Ku, Y-C.** (1993): Alcohol pulping of plantation Taiwan and Eucalyptus part II. Scanning electron microscope observations, *Bulletin of Taiwan Forestry Res.* 8(3), 177.
- Williamson, P. N.** (1987): Repap's Alcell Process: How it works and what it offers, *Pulp Paper Canada.* 82(12), 47.
- Xu, Y.; Li, K.; Zhang, M.** (2007): Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects.* 301, 255.
- Xu, Y.; Zhang, M.; Li, K.** (2011): Lignin reprecipitation on ethanol pulp fibres determined with AFM and XPS, *Appita J.* 64(3), 278.
- Zhang, M.; Xu, Y.; Li, K.** (2007): Removal of residual lignin of ethanol-based organosolv pulp by a alkali extraction process. *J. App. Polymer Sci.* 107, 630.
- Zhou, J.; Sui, X.; Shi, H.** (2009): Study on the structural change of lignin during auto-catalysed ethanol-water pulping of aspen by H-NMR, *Bioresources,* 4(3), 979.

CARACTERIZAÇÃO E RECUPERAÇÃO DO LICOR RESIDUAL DA POLPAÇÃO ETANOL AUTOCATALIZADA DO EUCALIPTO

Autores: Mauro Manfredi; Bruno de Freitas Homem Faria; José Lívio Gomide, Jorge Luiz Colodette

Palavras chave: Licor etanol, recuperação, subproduto, organossolve, lignina.

RESUMO

O presente estudo apresenta a caracterização quantitativa e qualitativa do licor residual da polpação etanol autocatalizada de *Eucalyptus* sp. e a recuperação, quantificação e caracterização dos subprodutos sólidos do licor residual. A caracterização do licor residual baseou-se em quantificação de sólidos orgânicos e inorgânicos, teor de etanol e balanço de massa dos estágios de polpação e da lavagem. A taxa máxima de recuperação de etanol foi de 96,6% do etanol usado na polpação. A recuperação dos sólidos do licor foi realizada através de precipitação resultante da remoção do etanol. Foi possível recuperar 63% dos sólidos dissolvidos no licor. Essa fração representou 31% da madeira usada na polpação com rendimento de 51%. Considerando a polpa e o subproduto sólido recuperado, o rendimento global do processo foi de 82%. O subproduto sólido recuperado do licor residual apresentou um teor de lignina de 60,2% e 29,2% de carboidratos. Os sólidos dissolvidos no filtrado da etapa de lavagem com água não foi recuperado, sendo considerado nesse estudo como perda.

1. INTRODUÇÃO

Uma das características dos processos organossolves é o potencial de geração de subprodutos a partir dos sólidos solúveis no licor residual da polpação. Em outras palavras, esses processos podem permitir o uso mais eficiente da biomassa. No caso dos processos a base de alcoóis, também desperta interesse a relativa simplicidade dos sistemas de recuperação. Em tese, a recuperação dos alcoóis e dos sólidos dissolvidos no licor pode ser realizada com processos simples como destilação e a filtração.

Ha muitos anos o processo de polpação com etanol vem sendo estudado. Em 1932, Kleinert e Tayenthal patentearam o uso de alcoóis como agente deslignificante para materiais lignocelulósicos. No entanto, a baixa eficiência e qualidade da polpa dos processos organossolves de polpação fizeram com que a atenção dos cientistas estivesse voltada para processos mais promissores em termos de eficiência de deslignificação e qualidade da polpa, como os processos soda e o kraft. Atualmente, preocupações com questões ambientais, a competitividade do setor papelero e os avanços científicos, principalmente na área de biomateriais, tem impulsionado um crescente interesse em pesquisas no âmbito de biorrefinarias, ressurgindo assim estudos com os processos organossolve. As indústrias sucroalcooleiras e de celulose são fortes campos de atuação devido ao seu elevado consumo de biomassa e eficiência relativamente baixa.

O presente estudo consiste em continuidade ao trabalho publicado por Manfredi et al. (2012) onde foi investigado o efeito das condições de polpação na produção de celulose de eucalipto com o processo etanol-água. A melhor condição de polpação indicada pelos autores foi selecionada para a obtenção do licor residual usado nesse experimento. O objetivo desse estudo foi caracterizar o licor residual, estimar a perda de etanol envolvida no processo de polpação, avaliar o potencial de geração de subproduto sólido a partir do licor residual bem como caracterizar esse subproduto.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Uma característica importante do licor residual do processo etanol é a facilidade de recuperação dos reagentes. A temperatura de ebulição do etanol é menor do que a da água, possibilitando a sua recuperação por destilação. Segundo González et al. (2008), a taxa de

recuperação é de 95-97%. Kleinert (1974) conseguiu recuperar de 99,3-99,5%, com perdas equivalentes a 0,5-0,7% da massa da madeira. Valores semelhantes foram obtidos por Láxen et al. (1988), que obtiveram 15 kg por tonelada de polpa.

Láxen et al. (1988) realizaram um estudo detalhado sobre a perda de etanol e sugeriram haver basicamente quatro mecanismos. O etanol pode ser eliminado junto com os produtos sólidos do licor residual ou junto com o metanol na destilação do metanol (processos industriais), junto com a polpa ou junto com a água de lavagem. Segundo os autores, nenhuma dessas formas de perda é afeta muito o balanço e a recuperação é economicamente viável. Diversos autores relatam que o etanol é consumido durante o processo, reagindo com a lignina formando compostos etoxilados (CRAMER et al., 1939; SARKANEN et al., 1971 citados por TUBINO e MAMBRIM, 1990; FEGEL e WENGEL, 1989; GALLAGHER et al. 1989). Muurinen (2000) discorda e sugere que a perda de etanol ocorre principalmente por escapes de gases.

Outra característica importante do licor residual do processo etanol é a sua composição de natureza orgânica. No processo autocatalisado o licor é praticamente livre de substâncias inorgânicas (KLEINERT, 1974; VALLEJOS et al., 2011). Segundo Vallejos, et al (2011), no licor residual do processo Alcell® (processo a base de etanol que operou em escala industrial), por exemplo, apenas 0,05% dos sólidos são de natureza inorgânica. A madeira e alguns aditivos podem ser a fonte dessas substâncias.

O licor residual do processo etanol contém diversos subprodutos com potencial de comercialização. Nos experimentos de Gomide (1978), cerca de 55,2% da madeira foi solubilizada no licor e 90% desses sólidos dissolvidos foram recuperados. Segundo o autor, 5% da madeira foi perdida devido à formação de compostos voláteis, como furfural, hidroximetil furfural, metanol, ácido acético e ácido fórmico. As principais substâncias encontradas no licor residual são compostos fenólicos, furfural, sacarídeos das hemiceluloses, alcoóis, ácidos orgânicos e produtos resinosos da degradação do furfural (LORA e AZIZ, 1985; PYE e LORA, 1991).

Em uma revisão de literatura, Girard (1998) fez um levantamento sobre a capacidade de produção de subprodutos de um processo etanol-água. O autor apontou que para cada tonelada de polpa produzida obtém-se cerca de 300 kg de lignina, 20 a 70 kg de furfural, 225 kg de pentose e hexose e 54 kg de ácido acético.

De uma maneira geral, o principal subproduto do processo é a lignina. Além da expressiva quantidade gerada, a sua natureza reativa confere à lignina um grande potencial para comercialização (MABEE et al., 2006). É uma lignina hidrofóbica e muito semelhante à lignina nativa, exceto pelo seu baixo peso molecular (LORA et al., 1988; GALLAGHER et al. 1989). São basicamente estruturas monoméricas (BROWING, 1963 citado por TUBINO e MAMBRIM, 1990; GOMIDE, 1978; PLA et al., 1986; LORA et al. 1998, citados por MUURINEN, 2000).

Uma característica muito importante da lignina residual do processo etanol é a sua pureza, uma vez que o grau de pureza da lignina influencia sua utilização. A lignina do processo Alcell® apresenta cerca de 98,9% de pureza, onde a principal impureza é o etanol (0,55% da massa) seguido de xilose (0,29% da massa) e de ácido acético (0,14% da massa) (VALLEJOS et al., 2011).

O mecanismo mais indicado para recuperar a lignina consiste em reduzir o teor de etanol para menos de 30%, acidificar o licor a uma faixa de pH inferior a 3 e reduzir a temperatura para níveis inferiores a 75°C (LORA et al., 1988). Nessas condições, a lignina precipita e pode ser isolada por filtração. Aproximadamente 85% da lignina solubilizada pode ser recuperada (TIRTIWIDJOJO et al., 1988). O restante é uma lignina solúvel em água, provavelmente na forma de complexos com carboidratos (TIRTIWIDJOJO et al., 1988).

É possível ainda obter mais do que um tipo de lignina. Através do processo Alcell®, duas frações de ligninas podem ser recuperadas. A primeira vem da diluição e precipitação do licor residual. A segunda provém do sistema de destilação. A segunda fração tem menor peso molecular e maior conteúdo de grupos carboxílicos (CREAMER et al., 1997 citados por MUURINEN 2000).

Além da lignina, o licor residual contém outro subproduto de valor comercial, o furfural. O furfural é gerado a partir da degradação das xilanas (TIRTIWIDJOJO et al., 1988). Dados na literatura demonstram que cerca de 3,8% da madeira é convertida em furfural

(GIRARD e HEININGEN, 1997; GIRARD, 1998). Esse valor pode variar de acordo com as condições do processo. Girard (1998) demonstrou que a produção de furfural é favorecida pelo aumento da temperatura e do tempo e pela redução do pH e do teor de etanol. O furfural é recuperado durante a destilação do etanol. Uma quantidade quatro vezes maior de furfural poderia ser obtida a partir do processamento das pentoses (ANON, 1991; PYE e LORA, 1991).

No licor residual também são encontrados ácidos orgânicos, como o ácido fórmico e o ácido acético. Esses ácidos tendem a recircular pelo sistema uma vez que são recuperados junto com o etanol durante o flaxeamento, elevando o seu nível ciclo após ciclo (LÁXEN et al, 1988). A evaporação e secagem do licor residual removem 100% do ácido acético e 99% do furfural (GIRARD e HEININGEN, 1997).

Conforme mencionado, uma das vantagens da polpação com etanol está relacionada com o potencial de obtenção dos subprodutos. No entanto, mesmo sem a comercialização, os resíduos sólidos no licor podem ser utilizados como combustível. Segundo Kleinert (1974), os sólidos do licor residual têm poder calorífico de 3800 a 4000 kcal/kg seco. Em comparação, os sólidos do licor negro de um processo kraft proporcionam de 3100 à 3600 kcal/kg seco (VAKKILAINEN, 1999).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo, o licor residual foi obtido em laboratório através da polpação de 800g (massa seca) de *Eucalyptus* sp em reator PARR 4555-85. A definição das condições de polpação foi baseada no estudo de Manfredi *et al.* (2012). Foi utilizada uma solução de etanol-água 50% (base massa), relação licor/madeira de 6/1 e dois estágios de polpação, cada um com 60 minutos a 180°C. Ao final do 1º estágio o reator foi drenado e licor fresco foi adicionado (mesma quantidade e composição que o utilizado no 1º estágio), dando início ao 2º estágio de polpação. Ao término do 2º estágio, o reator foi drenado e adicionou-se licor fresco a 70°C (mesma quantidade e composição dos utilizados durante os estágios de polpação) para a etapa de lavagem. O reator foi aquecido e drenado ao atingir 160°. Posteriormente a polpa foi lavada com 20 litros de água a temperatura ambiente. A Figura 1 ilustra o esquema de polpação e lavagem.

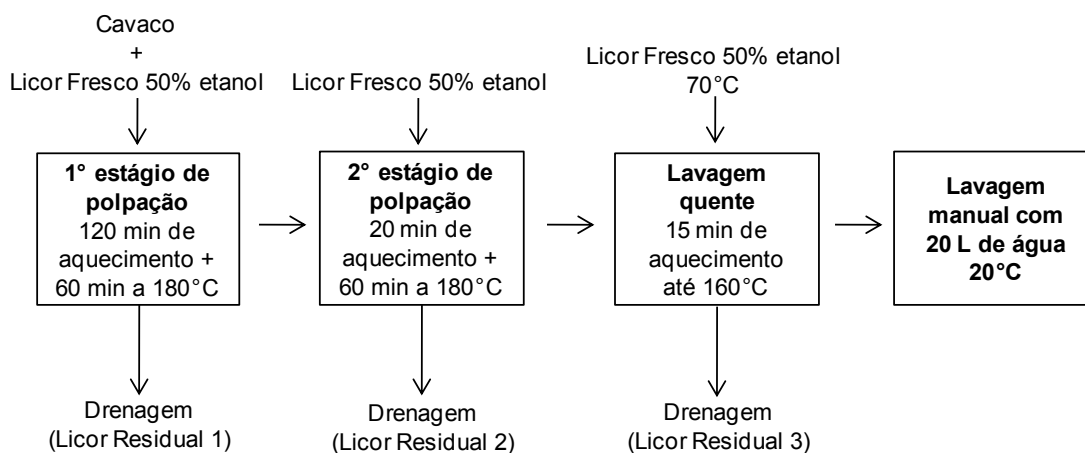


Figura 1 – Fluxograma da polpação e lavagem

Os licores residuais de cada estágio, inclusive o filtrado da lavagem com água, foram coletados para a caracterização e realização do experimento de recuperação de etanol e dos sólidos dissolvidos. A caracterização consistiu em quantificar a massa total, para o cálculo de balanço, e determinação do teor de etanol e de sólidos dissolvidos. O teor de etanol foi determinado pelo método de densimetria eletrônica conforme a norma ABNT 15639. O teor de sólidos foi obtido por diferença de massa após submeter uma alíquota de 50 g do licor a 105°C por 48h.

Para o experimento de recuperação de subprodutos, alíquotas de 1500 g dos licores da polpação (primeiro e segundo estágio) e da lavagem a quente foram acondicionadas em béqueres e submetidas ao banho cinemático a 90°C até a evaporação de 70% do seu volume, objetivando a remoção do etanol. Em seguida, o material precipitado foi coletado e a fase líquida foi centrifugada por 15 min a 4000 RPM. O sobrenadante foi coletado para experimento de acidificação onde o material precipitado foi incorporado ao precipitado do tratamento em banho cinemático, compondo a fração sólida recuperada. A fração sólida recuperada foi submetida a liofilização para a determinação da massa e caracterização química.

O experimento de acidificação da fase líquida resultante da centrifugação foi realizado apenas com o licor residual do 2º estágio. Alíquotas de 50 mL tiveram o seus pHs ajustados para 2,5, 2,0, 1,5 e 1,0. Após 10 minutos, cada uma dessas alíquotas foi novamente centrifugada a 4000 RPM por 15 min. O material precipitado foi coletado e teve a sua massa determinada após secagem em estufa por 24 horas a 105°C.

A Figura 2 demonstra o esquema geral da metodologia desse experimento.

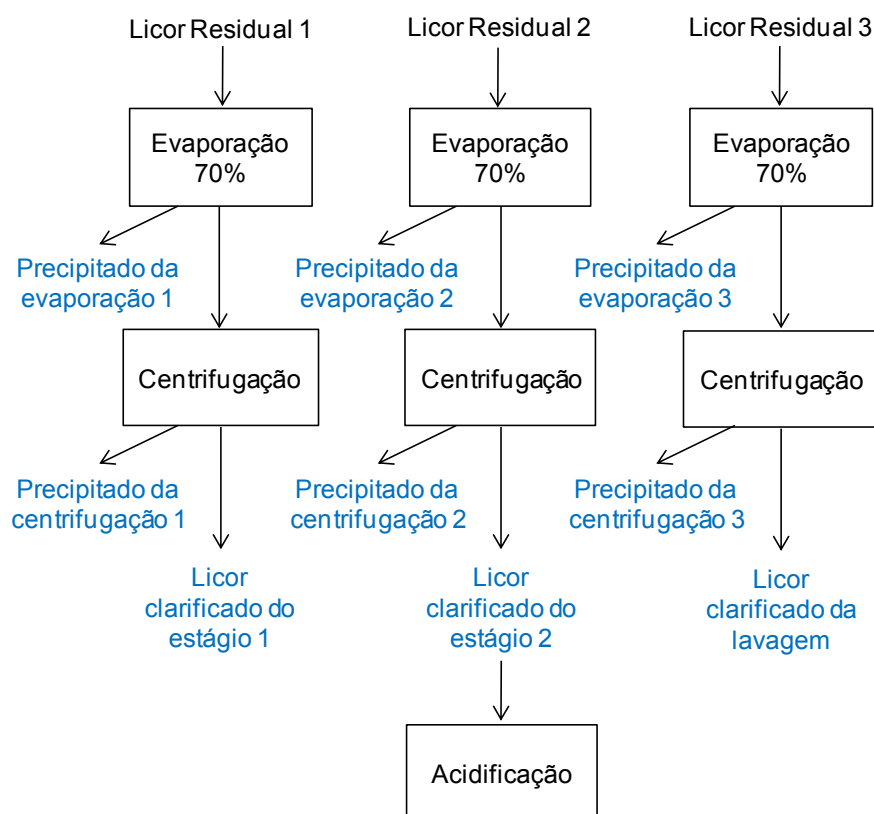


Figura 2 – Organograma do experimento

Os sólidos recuperados dos licores foram caracterizados quanto aos teores de lignina, carboidratos e de cinzas. O teor de lignina foi obtido de acordo com a norma TAPPI 222 om-11. Os carboidratos foram quantificados em aparelho Dionex seguindo os procedimentos de Wallis et al., (1996). O teor de cinzas foi obtido através de diferença gravimétrica após incineração a 600°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 ilustra o balanço de massa do licor. No primeiro estágio, apenas 85% da massa de licor adicionada foi coletada como licor residual. O restante foi absorvido pela madeira/polpa e carregado para o segundo estágio da polpação. No segundo estágio a absorção de licor foi ainda maior. Apenas 74% do licor inicial, o que inclui o *carry-over* do 1º estágio, foi

coletado como licor residual. Ao longo do processo de deslignificação a capacidade de retenção de líquidos da madeira tende a aumentar devido à remoção de lignina e saturação dos cavacos.

A lavagem da polpa foi realizada com 4,8 kg de licor fresco mais 1,45 kg de licor residual carregado do segundo estágio de polpação. Aproximadamente 77% desse licor foi coletado como licor residual da lavagem com etanol. Mais de 1,4 kg de licor foi carregado junto com a polpa para a lavagem com água.

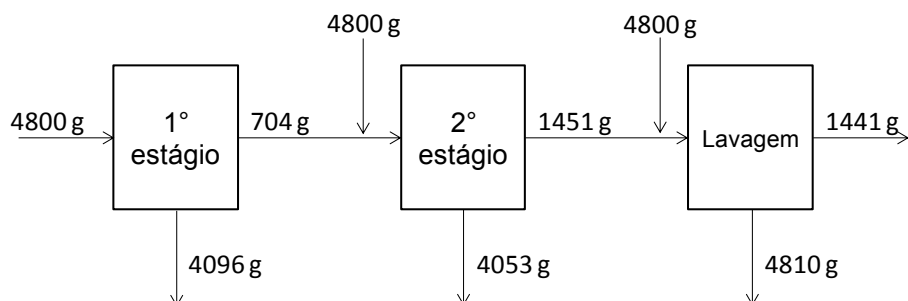


Figura 3 – Fluxograma do balanço de massa dos licores.

O teor de etanol dos licores residuais foi ligeiramente menor do que o do licor fresco (Tabela 1). Esses resultados evidenciam que ocorre perda de etanol durante o processo, conforme reportado na literatura (CRAMER et al., 1939; SARKANEN et al., 1971 citados por TUBINO e MAMBRIM, 1990; KLEINERT, 1974; LÁXEN et al., 1988; FEGEL e WENGEL, 1989; GALLAGHER et al. 1989; MUURINEN, 2000; GONZÁLEZ et al., 2008). Os motivos das perdas não foram investigados nesse estudo.

No total foram adicionados 7,2 kg de etanol e, com base nas massas e teores de etanol dos licores residuais, incluindo o filtrado da lavagem com água, foram recuperados 6,956 kg de etanol. Portanto, se for considerada eficiência de destilação de 100%, a máxima taxa de recuperação de etanol possível nesse processo seria de 96,6%. Valor semelhante ao reportado por González et al. (2008), mas menor que os constatado por Kleinert (1974) e Láxen et al. (1988).

Tabela 1 – Características dos licores residuais.

Características	LF	LR1	LR2	LRL	Carry over
Massa (g)	4800	4096	4053	4810	1441
Volume (mL)	5393	4501	4503	5344	1601
Teor de etanol (%)	50,0	47,3	47,8	49,3	49,3
Densidade (g.cm ⁻³)	0,89	0,91	0,90	0,90	0,90
pH	8,0	3,6	3,8	6,5	6,5
Teor de sólidos (g.L ⁻¹)	0,0	51,0	24,7	8,0	8,0
Massa de sólidos (g)	0,0	229,6	111,2	42,8	12,8

LF= licor fresco, LR1= licor residual do 1º estágio; LR2= licor residual do 2º estágio; LRL= Licor residual da lavagem. Carry-over= carregado com a polpa para a lavagem com água.

Na Tabela 1, considerando os LR1, LR2 e LRL, o licor residual continha um teor de sólidos orgânicos de 3%, ou 26,7 g.L⁻¹. O licor residual do 1º estágio apresentou a maior carga de sólidos. É nesse primeiro estágio do cozimento que ocorre a solubilização dos constituintes

da madeira mais susceptíveis às condições da polpação, como extrativos, grupos acetila e compostos lignocelulósicos de fácil acesso e reatividade.

Para a recuperação de subprodutos sólidos, como a lignina, alíquotas de 1500 g dos licores residuais de cada estágio (LR1, LR2 e LRL) foram submetidos à evaporação, seguido de centrifugação. A evaporação foi realizada até a redução de 70% do volume do licor buscando a remoção do etanol. Praticamente todo o subproduto sólido foi recuperado nessa etapa, tendo a centrifugação contribuindo muito pouco. Os resultados demonstraram que foi possível recuperar 246,1 g de subproduto sólido dos três licores somados. Essa que representa 31% da massa de madeira usada na polpação, tendo o rendimento total sido de 51,1% (MANFREDI et al, 2012). Portanto, 82% da madeira foi convertida em produtos sólidos somando-se a polpa e os subprodutos recuperados dos licores. Cerca de 18% da madeira foi perdida como fração solúvel em água, possivelmente na forma de açúcares e carboidratos ou como sólidos solúveis carregados para a etapa de lavagem com água. Dos sólidos recuperados dos licores residuais, 60,2 % estavam no LR1, 29,2% no LR2 e 10,6% no LRL.

A análise de composição química do subproduto sólido recuperado demonstrou ser constituído principalmente de lignina (Tabela 2). Na fração recuperada do LR1, 62% era lignina e 34% carboidratos. A composição do subproduto do LR2 foi de 70% lignina e 30% carboidratos. O subproduto do LRL continha 15,6% de lignina e 78,1% carboidratos. Somando os subprodutos dos três licores residuais, os 246,1 g de subproduto sólido continha 144g de lignina e 90g de carboidratos, representando respectivamente 58,5% e 36,6% do material.

O teor de cinzas dos sólidos recuperados foi consideravelmente baixo. Conforme reportado na literatura, (KLEINERT, 1974; VALLEJOS et al., 2011), o licor residual é praticamente livre de inorgânicos.

Tabela 2 – Caracterização do material precipitado após evaporação.

Características	Licor Residual 1	Licor Residual 2	Licor Residual Lavagem	Total
Massa seca, g	145,8	70,7	25,6	246,1
Cinzas, g	0,1	0,0	0,1	0,2
Lignina, g	90	50	4	144
Carboidratos, g	50	20	20	90
Outros, g	5,7	0,7	1,5	7,9

O licor residual clarificado do 2º estágio (licor restante após a evaporação e centrifugação) foi submetido a acidificação visando a recuperação de produtos lignocelulósicos solúveis em água. A acidificação é umas das técnicas possíveis para a recuperação de lignina do licor residual da polpação etanol. No entanto, a estratégia de acidificação demonstrou-se pouco eficiente (Figura 4), indicando que após a remoção do etanol a acidificação do licor residual não favoreceu a recuperação de sólidos solúveis.

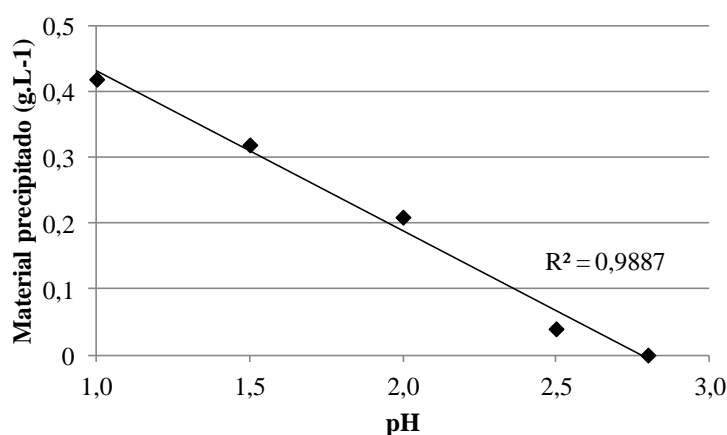


Figura 4 – Quantidade de material precipitado em função do pH.

Dos 800 gramas de madeira, 408,8 gramas foram convertidos em polpa (51,1%), 246,1 gramas em subproduto sólido recuperado do licor (30,8%), restando 145,1 gramas (18,1%) como massa de madeira não recuperada. Parte dessa massa compõe a fração solubilizada no licor residual não recuperada com a evaporação e centrifugação. A análise de sólidos do licor clarificado (LR1 + LR2 + LR3) resultou em teor de sólidos de 14,9 g/L. Considerando o volume desse licor, obteve-se a quantidade de 60,5 g de sólidos solúveis, 7,6% da massa da madeira.

Contudo, mesmo sendo possível recuperar todo o material solubilizado no licor residual clarificado, ainda faltariam 84,6 gramas (10,6% da massa de madeira) para fechar o balanço de massas. Parte dessa massa pode ser perdida pela formação de compostos voláteis, conforme reportado na literatura (GOMIDE, 1978; LORA e AZIZ, 1985; PYE e LORA, 1991). No entanto, a maior parte dessa fração foi perdida durante a lavagem com água. O teor de sólidos da água de lavagem foi de 3,9 g.L⁻¹. A lavagem foi realizada com cerca de 20 litros (aproximadamente 50 m³.t⁻¹), o que corresponde a 78 gramas de material eliminado durante a lavagem e, portanto, a perda de massa de madeira seria 0,8%. Valor significativamente menor do que os 5% reportados por Gomide (1978).

Considerando os dados obtidos nesse experimento, é possível estimar um balanço de massa com geração de subprodutos para a produção de uma tonelada de celulose. A Figura 5 abaixo ilustra um fluxograma completo do balanço de massas do processo. As quantidades de líquido são reportadas como volume, considerando a densidade da água de 1,0 g.cm⁻³ e do etanol de 0,789 g.cm⁻³. Todos os valores foram convertidos para o equivalente a produção de uma tonelada de polpa. As setas em verde indicam o fluxo de licor (fresco ou residual) e água. As setas em azul representam o fluxo de material sólido (madeira, polpa e material precipitado).

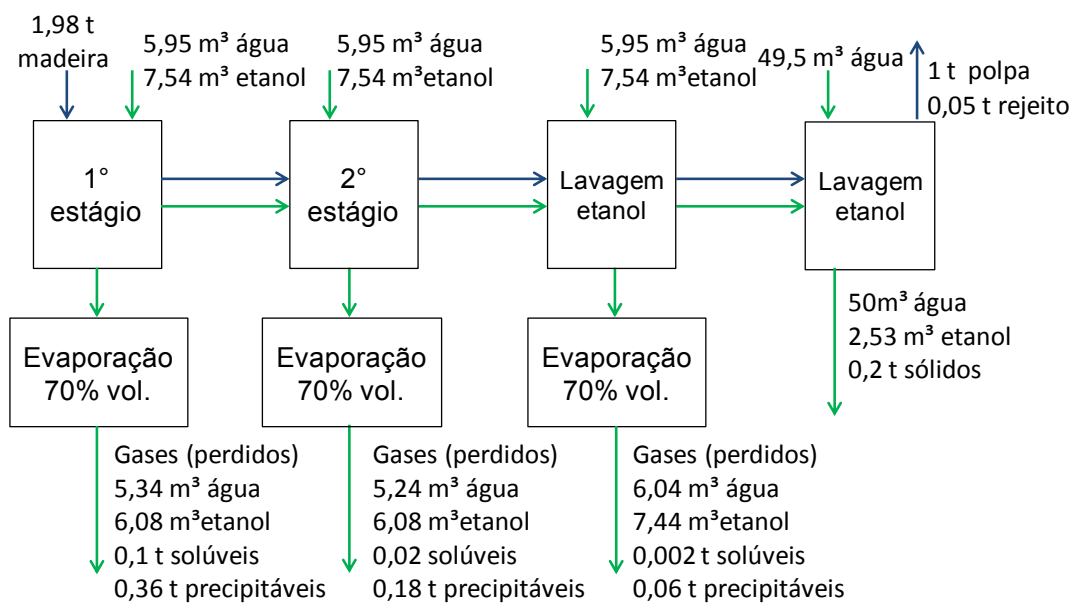


Figura 5 – Fluxograma completo do balanço de massa do processo.

Para a produção de uma tonelada de polpa de eucalipto pelo processo etanol foi necessário 1,98 tonelada de madeira e 22,6 m³ de etanol. Foram gerados cerca de 614 kg de subproduto sólido (31% da madeira) e perdeu-se aproximadamente 0,47 m³ de etanol. Dos 614 kg de subproduto sólido, 351 kg eram lignina, valor semelhante ao reportado por Girard (1998).

CONCLUSÕES

Cerca de 96,6% do etanol utilizado no processo poderia ser recuperado do licor residual, considerando não haver perdas durante o processo de destilação. Aproximadamente 63% da massa de sólidos dissolvidos no licor residual foi recuperada como subproduto sólido. Os teores de lignina e carboidratos desse subproduto foi de 59% e 37%, respectivamente, em praticamente materiais inorgânicos. Após a remoção do etanol, a acidificação dos licores residuais não

favoreceu a recuperação de sólidos dissolvidos. Para a produção de uma tonelada de polpa, seriam gerados 351 kg de lignina.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por financiar o estudo.

REFERÊNCIAS

- ANON. Alcell can offer a green solution. **Pulp and Paper Canada**, v.33, n.4, pp. 53-57, 1991.
- GALLAGHER, D. K.; HERGERT, H. L.; LANDUCCI, L. L. Mechanism of delignification in an autocatalysed solvolysis of Aspen wood. In: International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Pp. 709-718. 1989.
- GIRARD, R. D. **Kinect study of an ethanol-water pulping process**. 1998. 299 p. Tese (Doutorado) – The University of New Brunswick, New Brunswick.
- GIRARD, R.D. & VAN-HEININGEN, A.R.P. Yield determination and mass balance closure of batch ethanol-based solvent cookings. **Pulp and Paper Canada**, v.98, n.8, ago. 1997, pp. 65-68.
- GOMIDE, J. L. **Ethanol pulping of *Eucalyptus viminalis* wood and chemical characterization of the pulp spent liquor**. 1978. 108 p. Tese (Doutorado) – North Carolina State University at Raleigh, Raleigh.
- GONZÁLEZ, M.; TEJADO, Á.; PEÑA, C.; LABIDI, J. Organosolv pulping process simulations. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v.47. p. 1903-1909, 2008.
- KLEINERT, N. K. Organosolv pulping with aqueous alcohol. **Tappy Journal**, Atlanta, v. 57, n. 8, p. 99-102, ago. 1974.
- KLEINERT, T. N. e TAYENTHAL, K. Process of decomposing vegetable fibrous matter for the purpose of the simultaneous recovery of both of the cellulose and of the incrusting ingredients. Mai. 1932. USA 1856567.
- LAXÉN, T.; AITTAMAA, J. LÖNNBERG, B. Chemical pulping of softwood chips by alcohols: 3 Solvent recovery and energy consumption. *Paperi ja Puu*, n. 10, pp. 891-894. 1988.
- LII TIÄ, T.; MIKKONEN, H.; PAANANEN, M.; UUSITALO, J.; TAMMINEN, T.; COLODETTE, J. L. Organosolv pretreatment of lignocellulosics for bioethanol production. In: International Colloquium on Eucalyptus Pulp, 5th, 2011, Porto Seguro. **Proceeding...** Viçosa: UFV/SIF. 12 p.
- LORA, H. J. & AZIZ, S. Organosolv pulping: a versatile approach to wood refining. **Tappi Journal**, Atlanta, n. 8, v. 68, p. 94-97, 1985.
- LORA, J. H.; KATZEN, K.; CRONLUND, M.; WU, C. F. Recovery of Lignin. Patente, nº 4764596, USA, ago. 1988.
- MABEE, W. E.; GREGG, D. J.; ARATO, C.; BERLIN, A.; BURA, R.; GILKES, N.; MIROCHNIK, O.; PAN, X.; PYE, K.; SADDLER, J. N. Updates on softwood-ethanol process development. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v.129, n1-3, pp.55-70, 2006.

MANFREDI, M.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; FARIA, B. F. H.; BARCELOS, T. T. Eucalyptus pulping by catalyzed ethanol process in biorrefinery industry. In: Pulp and Paper International Congress and Exhibition, 45, 2012, São Paulo. **Proceeding**... São Paulo: ABTCP.

MUURINEN, E. **Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulping**. 2000. 314 p. Tese (Doutorado) – University of Oulu, Oulu.

PLA, F.; DOLK, M.; YAN, J. F.; McCARTHY, J. L. Lignin. 23. Macromolecular characteristics of alkali lignin and organosolv lignin from black cottonwood. **Macromolecules**, v.19, n.5, pp.1471-1477, 1986.

PYE, E. K. & LORA, J. H. The Alcell™ process: A proven alternative for kraft pulping **Tappi Journal**, Atlanta. 1991. n. 3, v. 74, p. 113 – 117.

SANSÍGOLO, C. A. & CURVELO, A. A. S. Deslignificação em etanol-água de *Eucalyptus globulus*: características da lignina e da polpa. **O Papel**, v. n.8, pp. 23-29, ago. 1994b.

TIRTOWIDJOJO, S.; SARKANEN, K. V.; PLA, F.; McCARTHY, J. L. Kinetics of organosolv delignification in batch and flow-through reactors. **Holzforschung**, v.42, n.3, pp. 177-183, 1988.

TAPPI STANDARDS. **TAPPI 222 om-11**. Acid-insoluble lignin in Wood and pulp. 2011.

TUBINO, M. & MAMBRIM F. O. Processo híbrido de polpação da madeira de eucalipto com solução aquosa de etanol e hidróxido de sódio contendo baixo teor alcoólico. **O Papel**, Ano LI, n.7, jul. 1990, pp. 33-47.

VALLEJOS, M. E.; FELISSIA, F. E.; CURVELO, A. A. S.; ZAMBON, L. R.; AREA, M. C. Chemical and physico-chemical characterization of lignins obtained from ethanol-water fractionation of bagasse. **Bioresources**, v.6, n.2, pp. 1158-1171, 2011.

VAKKILAINEN, E. Chemical recovery. In: GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. **Chemistry Pulping**. 2. Helsinki: PI/TAPPI, 1999. cap. 11, p. 7-35.

WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Appita Journal**, v.49, n.4, p258-262, 1996.

CONCLUSÕES GERAIS

O processo apresentou resultados satisfatórios para a produção de polpa solúvel, mas pouco potencial para a produção de polpa para papel. Os motivos para os quais foram a degradação dos carboidratos e remoção de hemicelulose. A polpa respondeu bem à deslignificação com oxigênio, sendo possível produzir polpa com elevado grau de alvura mesmo com o kappa alto da polpa marrom. A maior parte dos sólidos solubilizados na polpação foi recuperada. Essa massa de sólidos era composta de 59% lignina e 37% carboidratos/açúcares. O rendimento depurado da polpação foi de 51,2%. Considerando a massa de subprodutos recuperados do licor, cerca de 82% da madeira foi convertido em produto sólido.