

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

BRUNO DE FREITAS HOMEM DE FARIA

**PROCESSO DE POLPAÇÃO ORGANOSSOLVE DA MADEIRA DE
Eucalyptus sp. COM O USO DE ETANOL E ÁCIDO FOSFÍNICO**

VIÇOSA – MINAS GERAIS

2013

BRUNO DE FREITAS HOMEM DE FARIA

**PROCESSO DE POLPAÇÃO ORGANOSSOLVE DA MADEIRA DE
Eucalyptus sp. COM O USO DE ETANOL E ÁCIDO FOSFÍNICO**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do curso de graduação em Engenharia Florestal.

Orientador: Prof. José Lívio Gomide

VIÇOSA – MINAS GERAIS

2013

BRUNO DE FREITAS HOMEM DE FARIA

PROCESSO DE POLPAÇÃO ORGANOSSOLVE DA MADEIRA DE

***Eucalyptus* sp. COM O USO DE ETANOL E ÁCIDO FOSFÍNICO**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do curso de graduação em Engenharia Florestal.

APROVADA: 11 de Novembro de 2013.

Fernando José Borges Gomes

Mauro Manfredi

Prof. José Lívio Gomide
Orientador

“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes.”

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF), ao Laboratório de Celulose e Papel (LCP) por todo aprendizado e pelas conquistas profissionais e pessoais.

Em especial, agradeço ao professor José Lívio Gomide, pela sua orientação, por seu profissionalismo, que o fez ser pra mim um dos exemplos a ser seguido. Ao Mauro Manfredi por ser um grande incentivador e uma pessoa espetacular não só comigo, mas com todos ao seu redor. Aos amigos do LCP, em especial à Flaviana, Diego, Arnaldo e Cássio.

Aos meus pais, Dalmo e Gorete, por serem depois de Jesus Cristo as pessoas mais maravilhosas e admiradas por mim e sem dúvida sem eles eu não seria uma pessoa feliz. À minha irmã Nayara por ser meu esteio mais próximo na vida acadêmica e minha melhor amiga.

Aos meus grandes amigos de República Matagal (2031), em especial ao Patrick, Natanael, Carlos Henrique e Mateus um obrigado por toda ajuda e ensinamentos de convivência. Aos meus familiares, avó, tios, primos e à família Faêda que, não somente na vida acadêmica me auxiliaram, mas também na vida pessoal. A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigado!

BIOGRAFIA

Bruno de Freitas Homem de Faria, filho de Dalmo Homem de Faria e Maria Gorete de Freitas Faria, nasceu em 10 de fevereiro de 1989, na cidade de Ubá, Minas Gerais.

Em 2006, concluiu o ensino médio na Escola Estadual Senador Levindo Coelho, em Ubá, Minas Gerais.

Em 2009, ingressou no curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV), onde concluirá sua graduação no ano de 2014.

CONTEÚDO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1.	O Etanol como Solvente	3
2.2.	Precipitação da Lignina.....	5
2.3.	Adição de Catalizador e a Solubilização da Lignina.....	6
2.4.	Potencialidades do Processo de Polpação Organossolve	10
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	11
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	14
5.	CONCLUSÕES	21
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22

EXTRATO

FARIA, Bruno de Freitas Homem de. Monografia de graduação. Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2013. **PROCESSO DE POLPAÇÃO ORGANOSSOLVE DA MADEIRA DE *Eucalyptus* sp. COM O USO DE ETANOL E ÁCIDO FOSFÍNICO.** Orientador: José Lívio Gomide.

Esse estudo consistiu em 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 subproduto lignocelulósico, demonstrando o potencial do processo no âmbito das biorrefinarias.

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.

Os parâmetros 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 e estes estão diretamente ligados à eficiência do processo e qualidade da polpa, sendo esta destinada à produção de papel, polpa para dissolução ou até mesmo polpa com características favoráveis à sacarificação.

O processo de polpação em si é caracterizado pela individualização dos constituintes morfológicos da madeira. A obtenção destes derivados advém de processos mecânicos, semi-mecânicos e químicos. Dentre os processos de polpação, o mais utilizado no mundo é o processo Kraft. Este utiliza o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio, que são solventes inorgânicos, para individualização dos componentes da madeira.

Com base nas informações citadas, o processo de polpação organossolve é uma alternativa isenta de solventes inorgânicos. Neste trabalho o solvente orgânico escolhido

foi o etanol, por apresentar propriedades mais favoráveis ao processo comparado aos outros solventes orgânicos citados na literatura.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. O Etanol como Solvente

Dentre os solventes mais utilizados, o etanol é o mais estudado e tem apresentado os melhores resultados (MUURINEN, 2000). Os álcoois 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 idealmente 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 recuperá-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).

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 o efeito do teor de etanol na dissolução da lignina segue um comportamento sigmoide, com máximo valor de deslignificação próximo de 50% de etanol. A deslignificação depende da ação da água e do etanol. A água empunha 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 relação licor/madeira parece surtir efeito quando as 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 último 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.

2.2. Precipitação da Lignina

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.

2.3. Adição de Catalizador e a Solubilização da Lignina

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 a 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). Depois de 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 -éter (AZIZ *et al.*, 1988; SARKANEN, 1990; MCDONOUGH, 1993; GIRARD, 1998; AZIZ & GOYAL, 2003). As ligações α -éter são hidrolisadas mais rapidamente do que as ligações β -éter (MCDONOUGH, 1993; GIRARD, 1998), principalmente nas estruturas contendo fenóis livres (MCDONOUGH, 1993).

Segundo Sarkanem (1990), o mecanismo de hidrólise das ligações α -éter 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).

McDonought (1993) menciona que em estruturas contendo fenol livre, a hidrólise de ligações α -éter pode gerar uma quinona metídeo. As ligações α -éter também podem ser clivadas em reações de substituição nucleofílicas na posição benzílica. Com catalisador ácido, pode ocorrer a direta hidrólise da ligação α -éter 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 -éter 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 -éter. Goyal *et al.* (1992) estudou 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 -éter 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 -éter 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 -éter 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 à 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 uma quinona metídeo. Na acidólise de ligações β -éter, 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 (PAZNER & 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 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 quanto 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).

2.4. Potencialidades do Processo de Polpação Organossolve

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 fosfínico 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.

3. MATERIAL E MÉTODOS

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 devido à necessidade de cobertura total dos cavacos pelo licor. 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 807,6 e 811,0 kg/m³. 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 realizados 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

descarregá-lo. O licor de lavagem tinha a mesma composição do licor branco de cozimento. Em seguida, a polpa foi lavada apenas com água a temperatura ambiente 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 quanto ao número kappa e viscosidade adotando-se, respectivamente, os procedimentos das normas TAPPI T236 om-06 e TAPPI T230 om-08.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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(120min)	82,2	22,1	53,1	2,0
2(60+60min)	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 sobre as fibras.

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 nas reações conduzidas com 2 estágios de polpação, o restante do experimento foi conduzido utilizando-se esta metodologia.

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 eficiente, ou seja, não ocorreu individualização das fibras.

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 diminuir, acarretando a desaceleração da redução do número kappa.

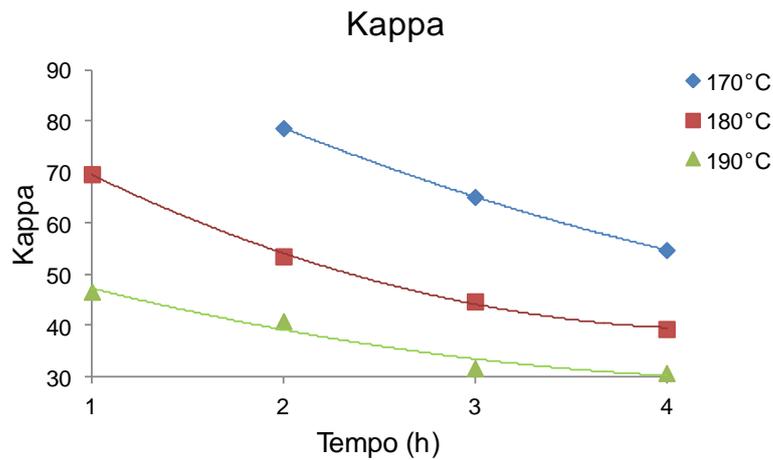


Figura 1. Efeito do tempo e da temperatura no número kappa da polpa.

Os resultados demonstraram que, para os números kappa 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 em geral.

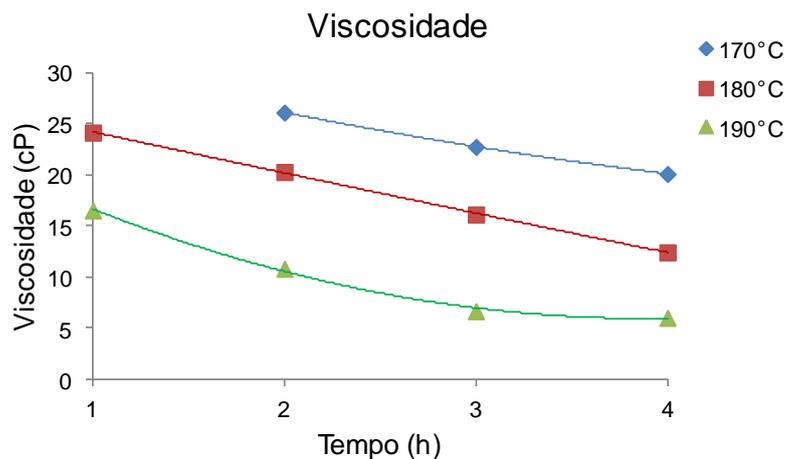


Figura 2. Efeito do tempo e da temperatura na viscosidade da polpa.

Como ocorrido com o kappa e com a viscosidade, o rendimento depurado do processo também é 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 obtida 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 de superior a 50% (Figura 3). Nessa condição, o rendimento e a viscosidade foram semelhantes ao obtido com 2 horas a 180°C, mas o kappa 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, resultando 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.

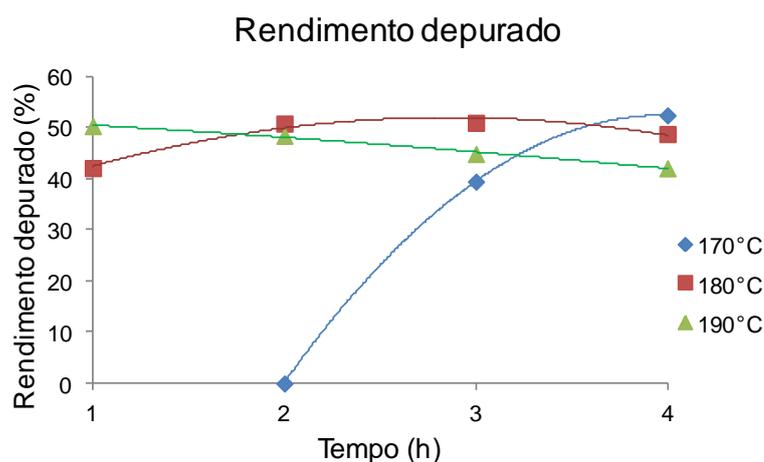


Figura 3. Efeito do tempo e da temperatura no rendimento depurado do processo.

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 optou-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).

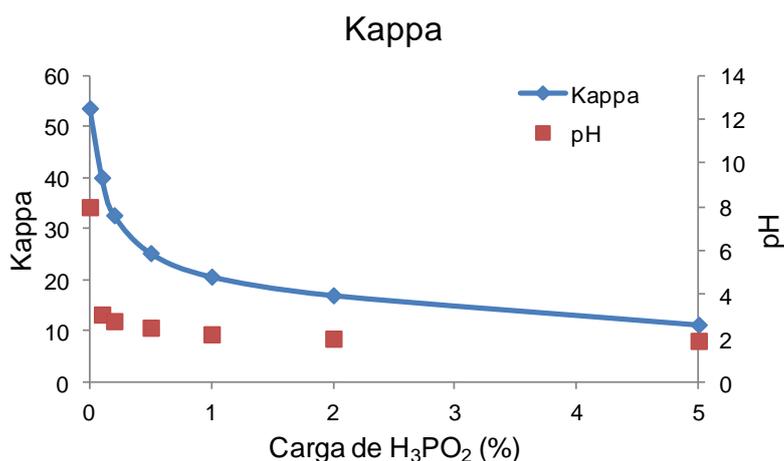


Figura 4. Efeito da adição de ácido fosfínico no número kappa da polpa.

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.

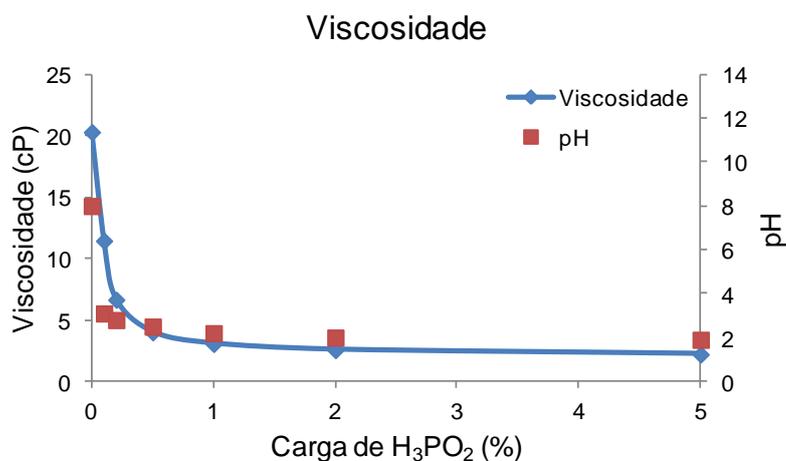


Figura 5. Efeito da adição de ácido fosfínico na viscosidade da polpa.

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.

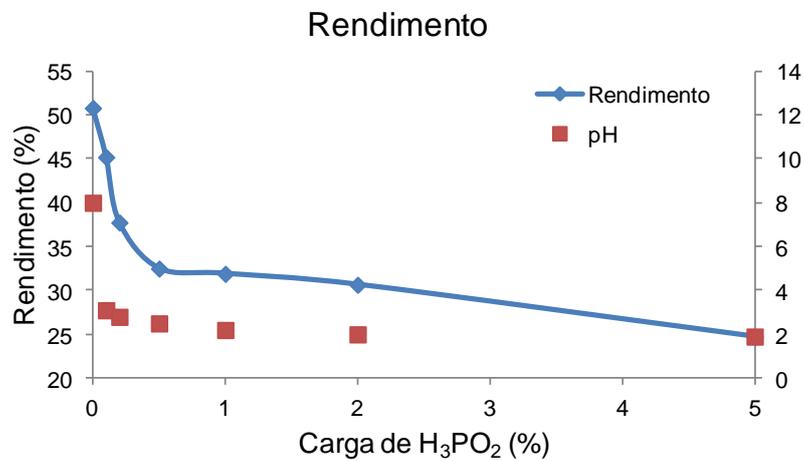


Figura 6. Efeito da adição de ácido fosfínico no rendimento depurado da polpa.

5. 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.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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*. **Holzforschung**, 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 organossolve 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 sugars 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. **Process 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 of 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 autocatalyzed 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 organosolv pulp by a alkali extraction process. **Journal of Applied Polymer Science**. v.107, p.630-636, 2007.