

# Desenvolvimentos da biopolpação no Brasil

## *Biopulping developments in Brazil*

**Autor/Author\*:** André Ferraz

**Palavras-chave:** Biodegradação da madeira, biopolpação, celulose, lignina, polpa e papel

**Keywords:** *Biopulping, cellulose, lignin, pulp and paper, wood biodegradation*

### RESUMO

A biopolpação é uma tecnologia cuja aplicação pode ser vantajosa para polpação mecânica ou química. Ela apresenta benefícios tais como produção de polpa mais resistente, economia de energia ou de produtos químicos. Este artigo apresenta uma visão de conjunto dos recentes trabalhos no sentido de desenvolver processos de biopolpação no Brasil, fornecendo também informações relevantes sobre o desenvolvimento da biopolpação em escala mundial. Foram biotratados cavacos de madeira de *Eucalyptus grandis* com *Ceriporiopsis subvermispora* numa planta-piloto com capacidade de 50 t, e usados para produzir polpas TMP e CTMP em escala industrial. Foram observadas economias de energia de até 18% e 27% na produção de polpas TMP e CTMP com grau de refino de 450-470 CSF (*Canadian Standard Freeness*). Apesar de resultar produção de polpas bio-TMP mais escuras, branqueamento de um estágio, com 5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi suficiente para aprimorar os valores de alvura de polpas bio-TMP e de controle para 70% e 72% ISO, respectivamente. A compreensão dos mecanismos de biopolpação também é relevante, porque poderiam ser selecionadas espécies fúngicas mais resistentes e competitivas com base num projeto orientado para a função depuração. No que se refere às alterações químicas na madeira induzidas pelo fungo, esforços recentes assinalaram dois diferentes tipos de transformação da madeira. Um envolve intensa despolimerização de lignina em curtos períodos de biotratamento, enquanto o outro indica que reações de esterificação de oxalato secretado pelo fungo nas cadeias de polissacarídeos

### ABSTRACT

*Biopulping is a technology which application can be advantageous to mechanical or chemical pulping. It presents benefits such as the creation of stronger pulp, as well as energy or chemicals savings. This paper gives an overview of the recent efforts to develop biopulping processes in Brazil as well as provides critical information on biopulping development worldwide. Eucalyptus grandis wood chips have been biotreated by Ceriporiopsis subvermispora in a 50-ton biopulping pilot-plant and used to produce TMP and CTMP pulps on a mill scale. Up to 18% and 27% energy savings have been observed for producing 450-470 CSFreeness TMP and CTMP pulps. Despite darker bio-TMP pulps are produced, one-stage bleaching with 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was sufficient to improve brightness values to 70% and 72% for bio-TMP and control pulps, respectively. Understanding biopulping mechanisms is also relevant because more resistant and competitive fungal species could be selected with basis on a function-directed screening project. As far as the chemical changes induced by the fungus in wood are concerned, recent efforts have pointed out for two different types of wood transformations. One of them involves intense lignin depolymerization in short biotreatment periods, while the other indicates that esterification reactions of oxalate secreted by the fungus on the polysaccharides chains increase the water saturation point*

#### \*Referências dos Autores: / Author's references:

Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, Brasil  
Lorena's Engineering School, São Paulo State University, Lorena, SP - Brazil

#### \*Autor correspondente: / Corresponding author:

A. Ferraz, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, CP 116, 12602-810 Lorena, SP – Brasil  
Phone/Fax: 55 12 3153 3165E - E-mail: aferraz@debiq.faequil.br



elevam o ponto de saturação de água das fibras. Espera-se que ambas as transformações afetem as ligações fibra-fibra e, conseqüentemente, a resistência física da madeira.

## INTRODUÇÃO

A biopolpação é o pré-tratamento fúngico de cavacos de madeira, projetado como um processo de fermentação de estado sólido, para a produção de polpas mecânica ou química. O processo é direcionado à produção de polpas para fabricação de papel de menor demanda de energia para o desfibramento/refinação, ou economia de produtos químicos, bem como melhores propriedades de resistência. O conceito de biopolpação se baseia na capacidade de alguns fungos de decomposição branca formar colônias e degradar seletivamente a lignina da madeira, deixando, desta maneira, a celulose relativamente intacta. Há necessidade de certas condições de processo e exigências de projeto para se obter o efeito de biopolpação [1]. A biopolpação pode ser realizada em biorreatores de diferentes tipos, inclusive pilhas de cavacos a céu aberto, dependendo das necessidades do microrganismo específico para a obtenção dos resultados estabelecidos. Durante a etapa do biotratamento deveria ser mantido um elevado teor de umidade (aproximadamente no ponto de saturação das fibras) nos cavacos de madeira, isso a fim de assegurar ótima formação de colônias e penetração de hifas fúngicas. O grau de assepsia deveria ser controlado, para assegurar colonização bem-sucedida da madeira pela linhagem fúngica específica usada, dependendo de sua resistência à contaminação e também capacidade de competir com a biota microbiana existente nos cavacos de madeira.

Outro tópico relevante refere-se à compreensão dos mecanismos de biopolpação, uma vez que poderiam ser selecionadas espécies fúngicas mais resistentes e competitivas com base em projeto direcionado para a função depuração. A degradação e/ou modificação seletivas de lignina nativa na madeira por fungos de decomposição branca pode facilitar a sua remoção ou amolecimento no processo de polpação subsequente. Contudo, o grau de remoção de lignina durante o pré-tratamento fúngico não está relacionado com a economia de energia na polpação biomecânica [2,3], nem com o aumento das velocidades de deslignificação, observado na polpação *organosolv* [4] e no processo kraft [5]. Dados obtidos de uma única espécie fúngica, ou de diversas espécies, consideradas conjuntamente, indicam que não há uma correlação clara entre a eficiência da biopolpação e as perdas de peso ou de componentes da madeira. Numa primeira abordagem, pode-se postular que modificações morfológicas da madeira, ou a remoção de alguns componentes secundários da madeira, tais como resinas ou polifenóis (extrativos), poderiam ser responsáveis pelos benefícios da biopolpação. Não obstante, modificações superestruturais da madeira, que resultam em aumento de porosidade e remoção de extrativos, são usualmente progres-

*of the fibers. Both transformations are expected to affect the fiber-fiber bonding and, consequently, the physical resistance of wood.*

## INTRODUCTION

*Biopulping is the fungal pretreatment of wood chips, designed as a solid-state fermentation process, for production of mechanical or chemical pulp. The process is directed towards production of pulps for papermaking with decreased energy requirements for defibering/refining or with chemical savings as well as improved strength properties. The concept of biopulping is based on the ability of some white-rot fungi to colonize and degrade selectively lignin in wood thereby leaving cellulose relatively intact. There are certain process conditions and design requirements necessary to gain a biopulping effect [1]. Biopulping can be carried out in bioreactors of different types, including open chip piles, depending on the requirements of the particular microorganism would have for optimal results. High moisture content (at about the fiber saturation point) should be kept in wood chips during the biotreatment step to ensure an optimal colonization and penetration of fungal hyphae. The degree of asepsis should be controlled to ensure a successful wood colonization by the particular fungal strain used depending on its resistance against contamination and ability to compete with the microbial biota available in the wood chips.*

*Another relevant subject is to understand biopulping mechanisms, since more resistant and competitive fungal species could be selected with basis on a function-directed screening project. The selective degradation and/or modification of native lignin in wood by white-rot fungi can facilitate its removal or softening in a subsequent pulping process. However, the extent of lignin removal during fungal pretreatment is not related to the energy savings in biomechanical pulping [2,3] or to the increase in delignification rates observed in organosolv [4] and kraft pulping [5]. Data obtained from a single fungal species or from several species considered altogether indicate that there is no clear correlation between the biopulping efficiency and the wood weight or component losses. As a first approach, it can be postulated that morphological wood modifications or removal of some minor wood components such as resins or polyphenols (extractives) could be responsible for the biopulping benefits. Nevertheless, ultrastructural wood modifications that result in porosity increase*



sivas em função do tempo de biodegradação, ao passo que os benefícios da biopolpação não o são [5]. Resultados recentes assinalam boas correlações entre os benefícios da biopolpação e a intensa despolimerização da lignina, observada durante os estágios iniciais do biotratamento da madeira por fungos seletivos de decomposição branca [5-7]. A esterificação de oxalato, produzida pelo fungo nas fibras, aumenta o ponto de saturação das fibras e está bem correlacionada a economias de energia observadas na polpação biomecânica [3].

Este artigo fornece uma visão geral dos recentes desenvolvimentos da biopolpação realizada numa planta-piloto com capacidade de 50 t, existente no Brasil, bem como de novas metodologias de polpação de amostras de madeira biotratadas. Também são discutidos progressos em relação aos mecanismos envolvidos na transformação de componentes da madeira pelo fungo de biopolpação, o *C. subvermispota*, usado na maioria das vezes.

### **Processamento de TMP e CTMP de *Eucalyptus grandis* biotratado em planta-piloto com capacidade de 50 t**

Foram avaliados cavacos de madeira de *E. grandis* biotratados com *C. subvermispota* numa pilha de cavacos de 50 t, para processamento de TMP e CTMP em escala industrial [8,9]. Para um dos ensaios, o consumo de energia para produzir polpas com 450-470 CSF sob condições de processamento de TMP e CTMP foi reduzido em 18% e 27%, respectivamente.

As polpas bio-TMP, produzidas industrialmente, eram mais escuras que a TMP de controle [9], enquanto a CTMP apresentava valores de alvura semelhantes em ambos os casos [8]. Na TMP, foi observada redução de até 16 pontos de alvura para as polpas preparadas nas pesquisas da planta-piloto [9]. Todavia, foi interessante notar que quando a bio-TMP de *E. grandis* foi submetida a branqueamento com peróxido, a reação de controle, em que biopolpa tratada com ácido pentacético-de-triamina-dietilênica foi embebida em álcali (pH 11) e, em seguida, lavada em água, proporcionou aumento da alvura inicial da bio-TMP de 44% para 55% ISO. Inversamente, o mesmo tratamento teve efeito de branqueamento insignificante na TMP de controle (Figura 1). Este resultado indica que uma fração dos cromóforos presentes em biopolpas é facilmente removível por meio de um simples tratamento alcalino. Com idênticas cargas de peróxido, a bio-TMP obteve mais pontos de branqueamento do que as polpas de controle. No entanto, a alvura final das biopolpas era sempre ligeiramente inferior à alvura das polpas de controle, independentemente da carga de peróxido aplicada. Para o caso de branqueamento de um estágio, com 5% de peróxido de hidrogênio, os valores de alvura eram de 70% e de 72% para a bio-TMP e as polpas de controle, respectivamente. Dosagens mais altas de peróxido tiveram um efeito não-significativo na alvura final de ambas as polpas (Figura 1).

*and extractives removal are usually progressive with biodegradation time, whereas the biopulping benefits are not [5]. Recent results point out for good correlations between biopulping benefits and intense lignin depolymerization observed during the initial stages of wood biotreatment by selective white-rot fungi [5-7]. Esterification of oxalate produced by the fungus to the fibers improves the fiber saturation point and correlates well with energy savings observed in biomechanical pulping [3].*

*This paper provides an overview of the recent advances of biopulping performed on a 50-ton pilot-plant established in Brazil, as well as on new methodologies for pulping biotreated wood samples. Advances on the mechanisms involved in wood component transformation by the mostly used biopulping fungus, *C. subvermispota*, is also discussed.*

### ***TMP and CTMP processing of *Eucalyptus grandis* biotreated on a 50-ton pilot plant***

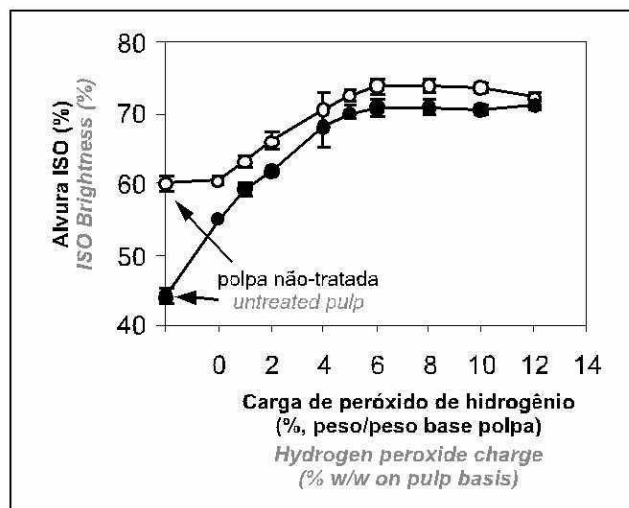
*E. grandis* wood chips biotreated by *C. subvermispota* in a 50-ton chip pile have been evaluated for TMP and CTMP processing on a mill scale [8,9]. For one of the trials, energy consumption under TMP and CTMP processing conditions were reduced by 18% and 27%, respectively for producing pulps with 450-470 CSF.

*Industrially produced bio-TMP pulps were darker than control-TMP [9], while CTMP presented similar brightness values in both cases [8]. In TMP, a reduction of up to 16 brightness points has been observed for the pulps prepared on the pilot-plant studies [9]. However, it was interesting to note that when bio-TMP from *E. grandis* was submitted to peroxide bleaching, the control reaction, in which DTPA-treated biopulp was soaked in alkali (pH 11) and then washed in water, provided an increase in initial bio-TMP brightness from 44% to 55% ISO. Conversely, the same treatment had a negligible bleaching effect on the control-TMP (Figure 1). This result indicates that a fraction of the chromophores present in biopulps are easily removable by a simple alkaline treatment. At identical peroxide loads, bio-TMP gained more bleaching points than the control-pulps. However, the final brightness of the biopulps was always slightly lower than the brightness of the control pulps, regardless of the peroxide charge applied. For one-stage bleaching, with 5% hydrogen peroxide, brightness values were 70% and 72% for bio-TMP and control pulps, respectively. Higher peroxide dosages had negligible effect on the final brightness of both pulps (Figure 1).*



Testes de fotorreversão e de reversão térmica, realizados em TMP e bio-TMP branqueadas, mostraram que a bio-TMP era mais estável durante as primeiras horas de fotoamarelecimento, em comparação com a TMP de controle [9]. Por exemplo, bio-TMP branqueada, com alvura inicial de 63%, perdeu 18 pontos de alvura após 1 hora de fotorreversão, enquanto a TMP de controle, com a mesma alvura inicial, perdeu 24 pontos durante o mesmo período. Contudo, uma fotorreversão prolongada resultou em valores de alvura semelhantes para ambas as polpas. A bio-TMP perdeu menos pontos de alvura do que a TMP de controle, do início

ao fim dos testes de reversão térmica. Diagramas da reversão da alvura em função da alvura inicial permitem uma ampla visão da estabilidade da alvura das polpas estudadas. Com base nesses gráficos (Figura 2), fica claro que a estabilidade da alvura da TMP de controle e da bio-TMP branqueadas em relação à fotorreversão era semelhante, enquanto a bio-TMP era ligeiramente mais estável em relação à reversão térmica do que a TMP de controle.

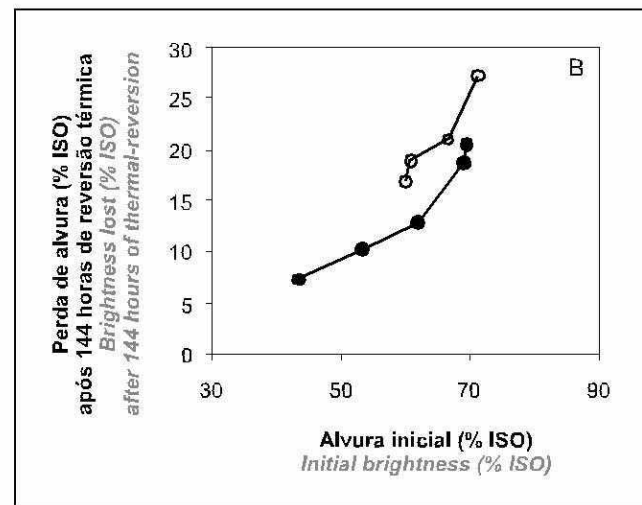
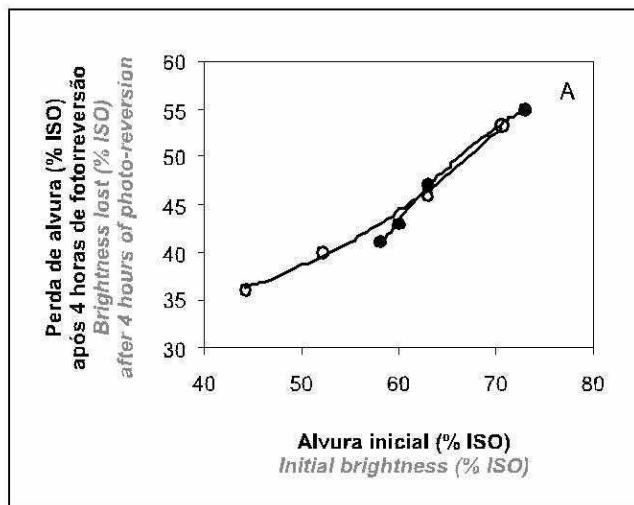


**Figura 1. Respostas do branqueamento de polpas termomecânicas, preparadas a partir de cavacos de madeira de *E. grandis* não-tratados (círculos vazios) e biotratados com *C. subvermispora* (círculos pretos)**

*Figure 1. Bleaching responses of thermomechanical pulps prepared from untreated (open circles) and *C. subvermispora*-biotreated *E. grandis* wood chips (black-filled circles)*

*Photo- and thermal-reversion tests performed on bleached TMP and bio-TMP showed that bio-TMP were more stable during the first hours of photo yellowing when compared to control-TMP [9]. For example, bleached bio-TMP with 63% initial brightness lost 18 brightness points after 1 hour of photo-reversion, while control-TMP with the same initial brightness lost 24 points during the same period. However, prolonged photo-reversion resulted in similar brightness values for both pulps. Bio-TMP lost less brightness points*

*than control-TMP throughout the thermal reversion tests. Plots of brightness reversion as a function of initial brightness permit a broad view of the brightness stability of the studied pulps. Based on these plots (Figure 2), it is clear that the brightness stability of bleached control and bio-TMP to photo-reversion were similar, while bio-TMP was slightly more stable to thermal-reversion than control-TMP.*



**Figura 2 - Fotorreversão (A) e reversão térmica (B) da alvura em função de níveis de alvura inicial em polpas TMP branqueadas com peróxido, preparadas a partir de cavacos de madeira de *E. grandis* não-tratados (círculos abertos) e biotratados com *C. subvermispora* (círculos pretos)**

*Figure 2. Photo- (A) and thermal-reversion (B) of brightness as a function of initial brightness levels in peroxide-bleached TMP pulps prepared from untreated (open circles) and *C. subvermispora*-biotreated *E. grandis* wood chips (black filled circles)*

### Polpas bio-CTMP de *E. grandis*

Polpas bio-CTMP, produzidas industrialmente, até esta data não foram avaliadas com detalhes, mas foram estudadas polpas preparadas em laboratório a partir de *E. grandis*, biotratadas num biorreator de 100 L por 15 dias [8]. Amostras biotratadas e controles não-inoculados foram pré-cozidos em sulfito alcalino e pós-refinados em moinho Jokro. Este simples procedimento demonstrou ser eficiente para a produção de polpas CTMP com propriedades de resistência semelhantes às observadas em polpas CTMP produzidas industrialmente a partir de *E. grandis*. O rendimento total da polpa, a quantidade de polpa rejeitada e os níveis do grau de refino da polpa são apresentados na Tabela 1. O rendimento total da polpa variou de 87% a 76%, em função do tempo de refino. As biopolpas apresentaram menor rendimento total do que as polpas de controle, para períodos de refino semelhantes. Por outro lado, as biopolpas fibrilavam mais rapidamente e continham menores quantidades de rejeitos. Comparando-se os rendimentos da polpa com base em níveis de refino semelhantes, verifica-se que os rendimentos da polpa eram semelhantes em ambos os casos. Uma rápida fibrilação das biopolpas poderia representar aumento na produtividade do processo, ou economia de energia durante a etapa de refino, já que seria necessário menor tempo de refinação para atingir o grau de drenagem desejado. Por exemplo, para atingir um

### Bio-CTMP pulps from *E. grandis*

Industrially produced bio-CTMP pulps were not evaluated in details to date, but lab-prepared pulps from *E. grandis* biotreated in a 100-L bio-reactor for 15 days were studied [8]. Biotreated samples and non-inoculated controls were pre-cooked in alkaline sulfite and post-refined in a Jokro mill. This simple procedure showed to be efficient to produce CTMP pulps with strength properties similar to that observed in industrially-produced CTMP pulps from *E. grandis*. Total pulp yield, amount of rejected pulp, and freeness pulp levels are presented in Table 1. Total pulp yield varied from 87% to 76% as a function of the beating time. The biopulps presented lower total pulp yield than the control pulps at similar refining periods. On the other hand, the biopulps fibrillated more rapidly and contained lower amounts of rejects. When pulp yields are compared at similar refining levels, pulp yields were similar in both cases. Rapid fibrillation of the biopulps could represent increases in the process throughput or energy savings during the refining step, since a reduced beating time is necessary to achieve a desired freeness level. For example, to achieve 400

**Tabela 1 – Rendimento de polpação, quantidade de rejeitos e grau de fibrilação de polpas CTMP, preparadas a partir de cavacos de madeira de *Eucalyptus grandis*, não-tratados e biotratados**

*Table 1 - Pulping yield, amount of rejects and degree of fibrillation of CTMP pulps prepared from untreated and biotreated Eucalyptus grandis wood chips*

Tempo de refino (min) <i>Beating time (min)</i>	<i>E. grandis</i> não-tratado <i>Untreated E. grandis</i>			<i>E. grandis</i> biotratado <i>Biotread E. grandis</i>		
	Rendimento total (%)	Rejeitos (%)	CSF (mL)	Rendimento total (%)	Rejeitos (%)	CSF (mL)
	Total yield (%)	Rejects (%)	CSF (mL)	Total yield (%)	Rejects (%)	CSF (mL)
30	86,8	33,6	708	84,9	30,4	702
30	86.8	33.6	708	84.9	30.4	702
60	84,3	10,0	638	83,2	7,4	622
60	84.3	10.0	638	83.2	7.4	622
90	83,4	2,8	504	79,5	1,2	424
90	83.4	2.8	504	79.5	1.2	424
120	80,8	0	432	77,6	0	323
120	80.8	0	432	77.6	0	323
135	78,3	0	323	76,0	0	253
135	78.3	0	323	76.0	0	253

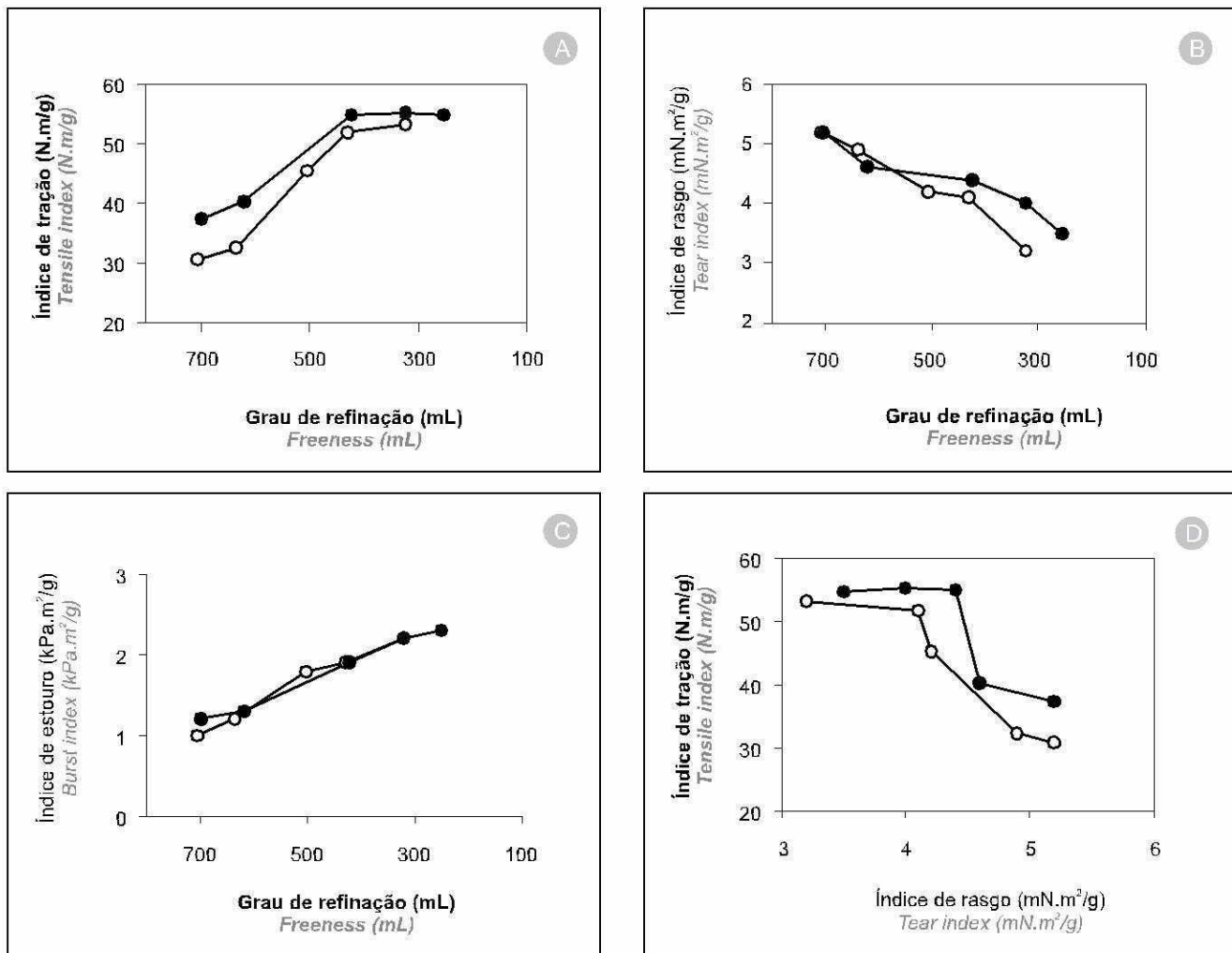


grau de drenagem de 400 mL, a polpa de controle requeria 125 min de refinação, enquanto a biopolpa requeria somente 95 min (tempo de refino reduzido em 24%).

As propriedades de resistência de polpas preparadas a partir de amostras biotratadas durante 15 dias estão representadas na Figura 3. Os índices de resistência à tração da biopolpa aumentaram significativamente (+24,3% e +6,2%, com graus de refinação de 630 mL e 430 mL, respectivamente), enquanto a resistência ao rasgo melhorou somente para polpas com graus de refinação inferiores a 500 mL (+25%, com grau de refino de 320 mL). Os índices de estouro eram semelhantes para ambas as polpas. Gráficos de tração versus rasgo (Figura 3D) indicaram claramente que as biopolpas apresentavam melhores propriedades de resistência do que as polpas de controle, já que foram obtidos índices de tração mais altos em toda a faixa de índices de rasgo. Scott *et al.* [10], avaliando um processo de TMP de dois estágios em escala laboratorial, para *E. grandis* biotratado, observaram que a economia de energia para produzir polpas com um grau de refino de 400 mL era de 17%, e que polpas bio-TMP, comparadas com as polpas de controle,

mL of freeness, the control pulp required 125 min of beating, while the biopulp required only 95 min (beating time reduced by 24%).

Strength properties of pulps prepared from 15-day biotreated samples are shown in Figure 3. Biopulp tensile indexes increased significantly (+24.3% and +6.2% at 630 mL and 430 mL of freeness, respectively), while tear strength improved only for pulps with freeness values below 500 mL (+25% at 320 mL of freeness). Burst indexes were similar for both pulps. Tensile versus tear graphs (Figure 3D) clearly indicated that the biopulps presented better strength properties than the control pulps, since higher tensile indexes were obtained for the entire range of tear indexes. Scott *et al.* [10], evaluating a lab-scale two-stage TMP process for biotreated *E. grandis* observed that energy saving for producing pulps with 400 mL of freeness was 17%, and bio-TMP pulps presented doubled tensile and tear indexes when



**Figura 3. Propriedades de resistência de polpas CTMP, preparadas em escala laboratorial a partir de cavacos de madeira de *Eucalyptus grandis* não-tratados (símbolos abertos) e biotratados (símbolos pretos)**  
**Figure 3. Strength properties of CTMP pulps prepared on lab-scale from untreated (open symbols) and biotreated (black filled symbols) *Eucalyptus grandis* wood chips**



exibiam índices de tração e de rasgo duas vezes mais altos. Essa maior resistência das biopolpas vem permitir a preparação de misturas de polpas para produção de papel tissue usando-se 80% de bio-TMP e somente 20% de polpa kraft branqueada, ao invés da típica proporção de 50%-50% usada com polpas TMP convencionais. No caso de polpas CTMP de *E. grandis*, os aumentos nas propriedades de resistência não foram tão significativos quanto os observados na TMP. Para fins de comparação, polpas bio-CTMP com um grau de refinação de 400 mL apresentaram índices de tração e de rasgo com melhoria de 6% e 13%, respectivamente (Figura 3).

### Mecanismos de biopolpação

Embora a tecnologia de biopolpação tenha sido avaliada em escala industrial [1,9,10], seus fundamentos químicos e bioquímicos ainda não foram totalmente compreendidos. Em geral, os efeitos benéficos do pré-tratamento da madeira com fungos de decomposição branca são obtidos nos estágios iniciais da biodegradação, sendo as perdas de peso inferiores a 5% [1]. Durante períodos de biodegradação breves, de uma semana de duração, cavacos de madeira biotratados tornam-se mais macios e mais fáceis de serem rompidos ao longo dos eixos das fibras. Este efeito de amolecimento tem constituído a base para uma proposição inicial de pré-tratamento biológico de cavacos de madeira para polpação mecânica [1]. Na polpação mecânica, cavacos de madeira são desagregados em refinadores de discos para produzir fibras soltas e bem-fibriladas, adequadas para a fabricação de papel. O processo envolve demanda intensiva de energia, e a qualidade da polpa depende de diversas variáveis, inclusive da configuração dos refinadores, da espécie da madeira e do nível de refino desejado. Deste modo, cavacos de madeira que se separam ao longo das fibras mediante aplicação de menor força mecânica poupariam energia e proporcionariam polpas mais resistentes, simplesmente porque as fibras sofreriam menos danos durante as etapas de refino.

A despeito de um amplo processo de pesquisa ao longo da última década, muitas questões continuam pendentes. Por que cavacos de madeira biotratados facilitam os processos de polpação? Quais são as alterações químicas induzidas pelo fungo na madeira que proporcionam o efeito de amolecimento supracitado? Quais são os agentes bioquímicos envolvidos? Há um fator isolado que é responsável pelos benefícios da biopolpação? No que concerne as alterações químicas induzidas pelo fungo na madeira, estudos recentes têm assinalado dois diferentes tipos de transformação da madeira. Um envolve intensa despolimerização da lignina em períodos de biotratamento de curta duração [6,7,11], enquanto o outro indica que reações de esterificação de oxalato secretado pelo fungo nas cadeias de polissacarídeos aumentam o ponto de saturação de água das fibras [3]. Espera-se que ambas as transformações afe-

*compared to control pulps. This improved strength of biopulps allows the preparation of pulp blends for tissue paper production using 80% bio-TMP and only 20% bleached kraft pulp instead the typical 50%-50% used with conventional TMP pulps. In the case of CTMP pulps of *E. grandis*, increases in the strength properties were not as significant as observed for TMP. For comparison purposes, bio-CTMP pulps with 400 mL of free-ness presented tensile and tear indexes improved by 6% and 13%, respectively (Figure 3).*

### Mechanisms on biopulping

*Although biopulping technology has been evaluated on mill scale [1,9,10], its chemical and biochemical bases are not completely understood. In general, the beneficial effects of wood pretreatment with white-rot fungi are obtained at the early stages of biodegradation, weight losses being lower than 5% [1]. Within biodegradation periods as short as one week, biotreated wood chips become softer and easier to disrupt along the fiber axes. This softening effect has been the basis for initial proposal of biological pretreatment of wood chips for mechanical pulping [1]. In mechanical pulping, wood chips are disrupted in disk refiners to produce free and well fibrillated fibers suitable for papermaking. The process is energy intensive and pulp quality depends on several variables including the refiners design, wood species, and the desired refining level. In this way, wood chips that disrupt along fibers by requiring less mechanical strain would save energy and provide stronger pulps simply because fibers would suffer less damage during refining steps.*

*Despite extensive investigation over the last decade many questions still remain. Why biotreated wood chips facilitate pulping processes? What are the chemical changes induced by the fungus in wood that provide the aforementioned softening effect? What are the biochemical agents involved? Is there a single factor responsible for the biopulping benefits? As far as the chemical changes induced by the fungus in wood are concerned, recent efforts have pointed out for two different types of wood transformations. One of them involves intense lignin depolymerization in short biotreatment periods [6,7,11], while the other indicates that esterification reactions of oxalate secreted by the fungus on the polysaccharides chains increase the water saturation point of the fibers [3]. Both transformations are expected to*



tem a ligação fibra-fibra e, conseqüentemente, a resistência física da madeira. Obviamente, essas alterações da estrutura da madeira não são eventos isolados, e a modificação global na estrutura e superestrutura da madeira afetaria o comportamento de cavacos de madeira biodegradados durante os processos de polpação mecânica ou química.

Um fato que requer atenção adicional é a falta de correlação entre os benefícios da biopolpação e a grandeza da perda de peso ou de componentes da madeira. Por exemplo, o grau de remoção de lignina durante o pré-tratamento fúngico não está relacionado com a economia de energia no processo de polpação biomecânica [2,3], nem com o aumento das velocidades de deslignificação, observadas na polpação *organosolv* [4] e polpação kraft [5]. Dados obtidos a partir de uma única espécie de fungo, ou de diversas espécies, consideradas conjuntamente, indicam que não há uma correlação clara entre a eficiência da biopolpação e as perdas de peso ou de componentes da madeira [2-5].

Uma ampla remoção de extrativos durante a biodegradação da madeira por alguns fungos de decomposição branca deveria proporcionar alguma redução no álcali necessário para o cozimento por processo kraft. É bem conhecido o fato de que extrativos da madeira, resinas e grupos acetila são responsáveis por consumo de álcali na fase inicial da polpação kraft [12]. A remoção de extrativos pode resultar em canais de resina desobstruídos, facilitando a penetração do licor e reduzindo o consumo de álcali ativo por componentes não-ligninas. Com efeito, este benefício tem sido referido como justificativa para o condicionamento (envelhecimento) de cavacos de madeira, bem como para o biotratamento de cavacos pelo fungo não-degradador de lignina *Ophiostoma piliferum* [13,14].

Experimentos de polpação com cavacos de madeira livres de extrativos têm sido úteis para avaliar melhor os benefícios da remoção de extrativos durante a biopolpação. Os teores de lignina residual em polpas preparadas a partir de amostras sem extrativos são intermediários entre os controles indecompostos e amostras biotratadas por *C. subvermispora* [5], o que significa que a remoção de extrativos facilita a polpação pelo processo kraft subsequente. Todavia, isto não consegue explicar todos os benefícios observados na polpação por processo bio-kraft, uma vez que até mesmo uma amostra sem extrativos (preparada mediante extração em etanol) não é deslignificada tão facilmente quanto as amostras biotratadas. O grau de remoção de extrativos durante a biopolpação corrobora esta conclusão, já que, de forma semelhante às perdas de lignina, perdas de extrativos são progressivas em função do tempo de biodegradação, ao passo que os benefícios do biotratamento não o são [5].

As alterações induzidas em cavacos de madeira que proporcionam benefícios para processos de polpação

*affect the fiber-fiber bonding and, consequently, the physical resistance of wood. Obviously, these changes in wood structure are not isolated events and the overall change in the wood structure and ultrastructure would affect the behavior of biodegraded wood chips during mechanical or chemical pulping processes.*

*One fact requiring additional attention is the lack of correlation between the biopulping benefits and the extent of wood weight or component losses. For example, the extent of lignin removal during fungal pretreatment is not related to the energy savings in biomechanical pulping [2,3] or to the increase in delignification rates observed in organosolv [4] and kraft pulping [5]. Data obtained from a single fungal species or from several species considered altogether indicate that there is no clear correlation between the biopulping efficiency and the wood weight or component losses [2-5].*

*Extensive removal of extractives during wood biodegradation by some white-rot fungi should provide some reduction in the alkali needed for the kraft cooking. It is well known that wood extractives, resins and acetyl groups are responsible for alkali consumption in the initial phase of kraft pulping [12]. Extractives removal can result in unobstructed resin canals, facilitating the liquor penetration and reducing the active alkali consumption by non-lignin components. Actually, this benefit has been reported for seasoning of wood chips as well as for wood chips biotreatment by the non-lignin degrader fungus *Ophiostoma piliferum* [13,14].*

*Pulping experiments with extractive-free wood chips have been useful to better evaluate the benefits of extractives removal during biopulping. The residual lignin contents in pulps prepared from extractive-free samples are intermediate between the undecayed controls and samples biotreated by *C. subvermispora* [5], which means that extractives removal facilitates the subsequent kraft pulping. However, it cannot explain all the benefits observed in bio-kraft pulping, since even a sample without extractives (prepared by ethanol extraction) is not delignified as easily as the biotreated samples. The extent of extractives removal during biopulping corroborates this conclusion, since, similarly to lignin losses, extractive losses are progressive with biodegradation time, whereas the benefits of the biotreatment are not [5].*



mecânicos não são necessariamente as mesmas requeridas para a polpação química. É relevante observar que, embora esteja correlacionada aos benefícios envolvidos na polpação biomecânica [3], não se espera que a esterificação de oxalato nas fibras apresente um claro benefício para a polpação por processo kraft, porque os ésteres de oxalato consumiriam parcela do álcali ativo usado no processo de cozimento.


Numa outra área de atividade, foi recentemente referido o fato de que algumas faixas de radiação no infravermelho próximo (NIR) da madeira se alteram significativamente em períodos de biodegradação de curta extensão, tais como de 4 dias [15]. Essas alterações das intensidades de faixas NIR provam que modificações estruturais em componentes da madeira têm início em estágio muito incipiente do processo de biodegradação. Mais relevante é o fato de que faixas NIR podem refletir não somente alterações nas ligações co-valentes de componentes da madeira, mas também modificações na ligação entre as fibras, tais como pontes de hidrogênio. É possível que alterações secundárias em ligações de hidrogênio entre superfícies de fibras sejam responsáveis pelo efeito de amolecimento observado em cavacos de madeira biotratados por fungos de decomposição branca, que facilita o rompimento da matriz lignocelulósica por meio de refinadores de discos.

Todas estas observações experimentais enfatizam o fato de que as transformações que ocorrem na madeira durante a biodegradação precisam ser investigadas em detalhe, se quisermos chegar a uma descrição abrangente da química da biopolpação.

### Observações finais

A avaliação industrial de cavacos de madeira biotratados com *C. subvermispora* numa planta-piloto de 50 t de capacidade demonstrou que economias de energia equivalentes podem ser obtidas na biopolpação em escala laboratorial e industrial. No que se refere às alterações químicas induzidas pelo fungo na madeira, esforços recentes assinalam dois diferentes tipos de transformação da madeira. Um deles envolve intensa despolimerização da lignina em períodos de biotratamento de curta duração, enquanto o outro indica que reações de esterificação de oxalato secretado pelo fungo nas cadeias de polissacarídeos aumentam o ponto de saturação de água das fibras. Presume-se que ambas as transformações afetem a ligação entre as fibras e, conseqüentemente, a resistência física da madeira.

### AGRADECIMENTOS

Expressam-se agradecimentos pelo suporte financeiro concedido por FAPESP, CNPq, CAPES e Melhoramentos Papéis Ltda. 

*The changes induced in wood chips that provide benefits for mechanical pulping processes are not necessarily the same ones required for chemical pulping. It is relevant to note that although correlating with the benefits in bio-mechanical pulping [3], esterification of oxalate to the fibers is not expected to present a clear benefit for kraft pulping, because the oxalate esters would consume part of the active alkali used in the cooking process.*


*In another front, it has been recently reported that some near infra-red (NIR) bands from wood change significantly in biodegradation periods as short as 4 days [15]. These changes in NIR band intensities prove that structural changes in wood components initiate very early during biodegradation. More relevant is that NIR bands can reflect not only changes in the covalent bonds of wood components, but also changes in fiber-fiber bonding such as hydrogen bridges. It is possible that minor changes in hydrogen bonding between fiber surfaces would be responsible by the softening effect observed in wood chips biotreated by white-rot fungi that facilitates disruption of the lignocellulosic matrix by disk refiners.*

*All these experimental observations emphasize that the wood transformations occurring during biodegradation need to be explored in details if we are to arrive at a comprehensive description of the biopulping chemistry.*

### Final remarks

*Mill evaluation of wood chips biotreated by *C. subvermispora* on a 50-ton pilot-plant demonstrated that equivalent energy savings can be obtained in lab- and mill-scale biopulping. As far as the chemical changes induced by the fungus in wood are concerned, recent efforts have pointed out for two different types of wood transformations. One of them involves intense lignin depolymerization in short biotreatment periods, while the other indicates that esterification reactions of oxalate secreted by the fungus on the polysaccharides chains increase the water saturation point of the fibers. Both transformations are expected to affect the fiber-fiber bonding and, consequently, the physical resistance of wood.*

### ACKNOWLEDGEMENTS

*Financial support from FAPESP, CNPq, CAPES and Melhoramentos Papéis Ltda. is acknowledged.* 



## REFERÊNCIAS / REFERENCES

- [1] Akhtar M, Blanchette RA, Myers G, Kirk K. *An overview of biomechanical pulping research*. In: Young R, Akhtar M, editors. *Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry*. NY: John Wiley and Sons; 1998. p. 309-83.
- [2] Leatham GF, Myers GC, Wegner TH. (1990): *Biomechanical pulping of aspen chips: Energy savings resulting from different fungal treatments*. Tappi J. 73 (5) 197-200.
- [3] Hunt C, Kenealy W, Horn E, Houtman C. (2004): *A biopulping mechanism: creation of acid groups on fiber*. *Holzforschung* 58 (4) 434-349.
- [4] Ferraz A, Mendonça R, Silva FT. (2000): *Organosolv delignification of white- and brown-rotted Eucalyptus grandis hardwood*. *J Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (1) 18-24.
- [5] Mendonça R, Guerra A, Ferraz, A. (2002): *Delignification of Pinus taeda wood chips treated with Ceriporiopsis subvermispora for preparing high-yield kraft pulps*. *J Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (4) 411-418.
- [6] Guerra A, Mendonça R, Ferraz A. (2002): *Characterization of the residual lignins in Pinus taeda biodegraded by Ceriporiopsis subvermispora by using in situ CuO oxidation and DFRC methods*. *Holzforschung* 56 (2) 157-160.
- [7] Guerra A, Ferraz A, Lu F, Ralph J. (2004): *Structural characterization of lignin during Pinus taeda wood treatment with Ceriporiopsis subvermispora*. *Appl. Environ. Microbiol.* 70 (7) 4073-4078.
- [8] Guerra A, Mendonça R, Ferraz A. (2005): *Bio-chemimechanical pulps from Eucalyptus grandis: strength properties, bleaching, and brightness stability*. *J Wood Chem. Technol.* 25 (4) 203-216.
- [9] Guerra A, Pavan PC, Ferraz A. (2006): *Bleaching, brightness stability and chemical characteristics of Eucalyptus grandis-bio-TMP pulps prepared in a biopulping pilot plant*. *Appita J.* 59 (5) 412-415.
- [10] Scott GM, Akhtar M, Swaney RE, Houtman CJ. *Recent developments in biopulping technology at Madison, WI*. In: Viikari L, Lantto R, editors. *Progress in Biotechnology* 21. Amsterdam: Elsevier; 2002, p. 61-71.
- [11] Guerra A, Mendonça R, Ferraz A. (2003): *Molecular weight distribution of wood components extracted from Pinus taeda biotreated by Ceriporiopsis subvermispora*. *Enzyme Microb. Technol.* 33 (1) 12-18.
- [12] Chiang VL, Cho HJ, Puumala RJ, Eckert RC, Fuller WS. (1987): *Alkali consumption during kraft pulping of Douglas-fir, western hemlock, and red alder*. *Tappi J* 70 (2) 101-104.
- [13] Fischer K, Akhtar M, Blanchette RA, Burnes TA, Messner K, Kirk TK. (1994): *Reduction of resin content in wood chips during experimental biological pulping processes*. *Holzforschung* 48 (4) 285-290.
- [14] Kohler LJF, Dinus RJ, Malcolm EV, Rudie AW, Farrel RL, Brush TS. (1997): *Improving softwood mechanical pulp properties with Ophiostoma piliferum*. *Tappi J* 80 (3) 135-40.
- [15] Schwanninger M, Hinterstoisser B, Gradinger C, Messner K, Fackler K. (2004): *Examination of spruce wood degradation by Ceriporiopsis subvermispora using near and mid infrared spectroscopy*. *J Near Infrared Spectrosc.* 12 (6)397-409.