

Estudo cinético abrangente da polpação kraft de *Eucalyptus globulus*

*Comprehensive kinetic study on kraft pulping of *Eucalyptus globulus**

Parte 2 / Part 2:

Formação e Degradação de Ácido Hexenurônico

Formation and Degradation of Hexenuronic Acid

Autores/Authors*: Herbert Sixta¹
Ewa Wiktoria Rutkowska²

Palavras-chave: *E. globulus*, polpação kraft, formação e degradação de ácido hexenurônico.

Keywords: *E. globulus*, kraft pulping, formation and degradation of hexenuronic acid.

RESUMO

Os grupos laterais 4-O-metil- α -D-glucurônicos (MeGlcA) na cadeia principal de xilana de *Eucalyptus globulus* são parcialmente transformados em ácido hexenurônico (HexA) mediante β -eliminação de metanol.

A formação de ácido hexenurônico ligado à cadeia principal de xilana e a sua degradação/dissolução foram descritas por uma reação consecutiva de primeira ordem. Em conformidade com outros estudos, a temperatura e a carga de álcali efetivo revelaram uma forte influência sobre o teor de ácido hexenurônico na polpa, enquanto o efeito da sulfidez evidenciou-se insignificante. O papel da força iônica em relação ao teor de HexA permaneceu obscuro. Aumento da força iônica resultou em teor máximo de HexA mais alto e, conseqüentemente, em número kappa mais elevado (aprox. 58), mas, com a progressiva deslignificação para um número kappa típico para polpa kraft não-branqueada de *E. globulus* (cerca de 15), o teor de HexA diminuiu para um nível mais de 20% inferior, quando comparado com polpas cozidas com força iônica mais baixa.

ABSTRACT

The 4-O-methyl- α -D-glucuronic (MeGlcA) side groups in the xylan backbone of *Eucalyptus globulus* are partly transformed to hexenuronic (HexA) acid by β -elimination of methanol.

The formation of hexenuronic acid bound to the xylan backbone and its degradation/dissolution were described by a consecutive first-order reaction. In agreement to other studies, the temperature and the effective alkali charge revealed a strong influence on the hexenuronic acid content in the pulp, while the effect of sulfidity proved to be insignificant. The role of ionic strength on the HexA content remained unclear. An increase in the ionic strength resulted in a higher maximum HexA content shifted to a higher kappa number (about 58), but with progressive delignification to a kappa number typical for unbleached *E. globulus* kraft pulp (about 15), the HexA content decreased to a level more than 20% lower as compared to pulps cooked at lower ionic strength.

INTRODUÇÃO

É característico de polpas kraft de madeira de fibra curta seu teor relativamente alto de grupos de ácido hexenurônico

INTRODUCTION

Characteristic for hardwood kraft pulps is their relatively high content of hexenuronic acid groups

*Referências dos Autores: / Authors' references:

1 - Lenzing AG Pulp Research, Werkstraße 1, 4860 Lenzing, Áustria / Austria
E-mail: h.sixta@lenzing.com

2 - Kompetenzzentrum Holz GmbH, St.-Peter-Str. 25, A-4021 Linz, Áustria / Austria
E-mail: e.rutkowska@lenzing.com

(HexA), ligados à cadeia principal de xilana (E. A. K. Pettersson 2002). Diferentemente da polpação de madeira de fibra longa, na polpação de madeira de fibra curta a redução do teor de HexA parece ocorrer somente com números kappa muito baixos, que normalmente não são obtidos durante processos de polpação comercial (X.-S. Chai 2001a). O mecanismo da desmetoxilação de MeGlcA, induzida por álcali, durante a polpação kraft, foi relatado pela primeira vez por Clayton (D. W. Clayton 1963) e posteriormente comprovado por Johansson e Samuelson, mediante a utilização de um composto dimérico do modelo (M. H. Johansson 1977a, 1977b). Contudo, a importância do HexA para as propriedades da polpa kraft não-branqueada e para a capacidade de branqueamento foi identificada somente dezoito anos mais tarde, por Teleman *et al.* (A. Teleman 1995) e Buchert *et al.* (J. Buchert 1995). A presença de HexA em polpas kraft de madeira de fibra curta contribui com 25-30% no número kappa da polpa, explicando, assim, a baixa eficiência da deslignificação por oxigênio de polpas kraft de madeira de fibra curta. Ficou demonstrado que o HexA desempenha um papel importante na reversão da alvura da polpa (A. Granström 2001) e que contribui para consumo de produtos químicos de branqueamento (T. Vuorinen 1999). A ozonização sob condições ácidas é particularmente eficiente na remoção de HexA, devido à presença de um grupo de ácido carboxílico não-saturado. A velocidade de reação da degradação do HexA no decorrer da ozonização em alta consistência revelou ser de quatro a nove vezes maior do que a velocidade de reação da lignina residual (A. Van Tran 2006). Recentemente, foram envidados alguns esforços no sentido de compreender melhor tanto os mecanismos da formação de HexA quanto os de sua degradação/dissolução (X.-S. Chai 2001a, A. I. D. Daniel 2003, S. Danielsson 2006, M. Ek 2001, J. P. Simao 2005a, J. P. Simao 2005b). Até agora, há consenso no sentido de que as reações do HexA dependem principalmente da temperatura e da carga de álcali, concluindo-se que uma redução considerável dos teores de HexA só pode ser obtida quando são aplicadas temperaturas elevadas e altas cargas de álcali (M. Ek 2001).

O presente trabalho propõe um modelo cinético simplificado, que descreve a formação de HexA a partir de ácido 4-O-metil- α -D-glucurônico (MeGlcA) e a degradação/dissolução do HexA durante a polpação kraft de *E. globulus*. Além disso, é exemplificada a influência da concentração de álcali efetivo, da sulfidez do licor de cozimento e da força iônica, expressa na forma de concentração de íons de sódio, nos perfis de concentração de HexA.

MATERIAL E MÉTODOS

Para os estudos cinéticos, cavacos de *E. globulus* recebidos da ENCE, M'Bopicua, Uruguai, com espessura média de 4 mm, foram ulteriormente cortados no laborató-

(HexA) linked to the xylan backbone (E. A. K. Pettersson 2002). Different to softwood pulping, in hardwood pulping the decrease in HexA content seems to occur only at very low kappa numbers, normally not achieved during commercial pulping processes (X.-S. Chai 2001a). The mechanism of the alkali-induced demethoxylation of MeGlcA during kraft pulping was first reported by Clayton (D. W. Clayton 1963) and later verified by Johansson and Samuelson using a dimeric model compound (M. H. Johansson 1977a, 1977b). However, the importance of HexA for the unbleached kraft pulp properties and bleachability was identified only eighteen years later by Teleman *et al.* (A. Teleman 1995) and Buchert *et al.* (J. Buchert 1995). The presence of HexA in hardwood kraft pulps contributes to 25-30% of the pulp kappa number and thus explains the low efficiency of oxygen delignification of hardwood kraft pulps. HexA was shown to play an important role in the brightness reversion of pulp (A. Granström 2001) and contributes to the consumption of bleaching chemicals (T. Vuorinen 1999). Ozonation under acidic conditions is particularly efficient in HexA removal due to the presence of an unsaturated carboxylic acid group. The reaction rate of HexA degradation in the course of high consistency ozonation revealed to be four- to nine-fold greater as compared to the reaction rate of residual lignin (A. Van Tran 2006). Recently, some efforts have been made to better understand the mechanisms of both the HexA formation and HexA degradation/dissolution (X.-S. Chai 2001a, A. I. D. Daniel 2003, S. Danielsson 2006, M. Ek 2001, J. P. Simao 2005a, J. P. Simao 2005b). So far, it is agreed that the HexA reactions are mainly dependent on temperature and alkali charge, which concludes that a considerable decrease in HexA contents can only be achieved when high temperatures and high alkali charges are applied (M. Ek 2001).

The present work proposes a simplified kinetic model that describes the formation of HexA from 4-O-methyl- α -D-glucuronic acid (MeGlcA) and the degradation/dissolution of HexA during kraft pulping of *E. globulus*. Moreover, the influence of effective alkali concentration, the sulfidity of the cooking liquor and the ionic strength, expressed as sodium ion concentration, on the HexA concentration profiles are exemplified.

MATERIAL AND METHODS

For the kinetic studies, *E. globulus* chips received from ENCE, M'Bopicua, Uruguay, with an average thickness of 4 mm were further cut in the laboratory.

rio. Após a classificação, suas dimensões médias estavam reduzidas a 9,6 mm de comprimento, 4,9 mm de largura e 1,9 mm de espessura. A composição química da madeira foi a seguinte: 22,1% de lignina Klason (KL) (T 222 om-98); 4,6% de lignina solúvel em ácido (T om-250); 47,3% de celulose (C); 2,2% de glucomanana (GM); 21,8% de 4-O-metilglucuronoxilana (X) (CTA [Cromatografia de Troca Aniônica] com detecção DAP [Detecção Amperométrica Pulsada] após uma hidrólise total com H_2SO_4 de acordo com (H. Sixta 2001)) e 2,0% de resinas e cinza (T 211 om-93; ISO 14453:1997). O teor de ácido hexenurônico (HexA) na polpa foi determinado por uma hidrólise seletiva da ligação glicosídica entre o grupo de ácido hexenurônico e a cadeia de xilana, seguida de oxidação e conversão num composto colorido para determinação colorimétrica (G. Gellerstedt 1996). O número kappa <20 foi determinado de acordo com T236 cm-85, >20 de acordo com SCAN-C 1:00, e a viscosidade de acordo com SCAN 15:88. Os licores de cozimento foram preparados a partir de NaOH(s), $Na_2S.H_2O$ (s) e NaSH(s). A concentração de sódio foi ajustada mediante adição gravimétrica de NaCl. As concentrações de álcali efetivo e residual foram analisadas de acordo com SCAN-N 30:85 e a sulfidez de acordo com SCAN-N 31:94.

Antes das investigações cinéticas, a madeira foi submetida a um estágio de impregnação uniforme, num digestor de 10 L, a 100°C, por 60 min, com $[OH^-] = 0,37$ mol/L, $[HS^-] = 0,16$ mol/L, $[Na^+] = 1,5$ mol/L, com uma relação L/S de 10:1. Com uma perda de rendimento de 6,5%, a composição da madeira impregnada se alterou para 18,9% de KL; 47,1% de C; 0,7% de GM; 17,9% de X e 1,5% de resinas e cinza. KL pode ser calculada a partir do número kappa mediante um fator de 0,183 (18,9/103,3).

Após a drenagem do licor de impregnação, os cavacos foram transferidos para um reator Parr de 400 mL, a fim de prosseguir com as investigações cinéticas. O vaso de pressão de aço inoxidável foi provido de um sistema de aquecimento externo e medição e controle tanto da pressão quanto da temperatura. A temperatura foi elevada a uma taxa de cerca de 5°C por minuto para a temperatura de cozimento preestabelecida. O tempo de aquecimento e qualquer desvio da temperatura de cozimento objetivada foram corrigidos para condições isotérmicas mediante a utilização da expressão (a), que é reprodução da Eq.1 da Parte 1, de acordo com o procedimento descrito também na Parte 1. As condições do cozimento kraft de *E. globulus*, aplicadas à investigação cinética na formação de HexA e à degradação/dissolução do HexA, estão indicadas na Tabela 1:

After screening their average dimensions were reduced to 9.6 mm in length, 4.9 mm in width and 1.9 mm in thickness. The wood chemical composition was as follows: 22.1% Klason lignin (KL) (T 222 om-98); 4.6% acid soluble lignin (T om-250); 47.3% cellulose (C); 2.2% glucomannan (GM); 21.8% 4-O-methylglucuronoxylan (X) (AEC with PAD detection after total hydrolysis with H_2SO_4 according to (H. Sixta 2001)) and 2.0% resins and ash (T 211 om-93; ISO 14453:1997). The hexenuronic acid (HexA) content in the pulp was determined by a selective hydrolysis of the glycosidic linkage between the hexenuronic acid group and the xylan chain followed by oxidation and conversion to a coloured compound for colorimetric determination (G. Gellerstedt 1996). The kappa number <20 was determined according to T236 cm-85, and >20 according to SCAN-C 1:00, the viscosity according to SCAN 15:88. The cooking liquors were prepared from NaOH(s), $Na_2S.H_2O$ (s) and NaSH(s). The sodium concentration was adjusted by gravimetric addition of NaCl. Effective and residual alkali concentrations were analyzed according to SCAN-N 30:85 and sulfidity according to SCAN-N 31:94.

Prior to the kinetic investigations, the wood was subjected to a uniform impregnation stage in a 10 L-digester at 100°C for 60 min with $[OH^-] = 0.37$ mol/L, $[HS^-] = 0.16$ mol/L, $[Na^+] = 1.5$ mol/L at a L/S ratio of 10:1. With a yield loss of 6.5%, the composition of the impregnated wood changed to 18.9% KL, 47.1% C, 0.7% GM, 17.9% X and 1.5% resins and ash. KL can be calculated from kappa number by a factor of 0.183 (18.9/103.3).

After drainage of the impregnation liquor, the chips were transferred to a 400 mL Parr reactor to proceed with the kinetic investigations. The stainless steel pressure vessel was provided with an external heating system and measurement and control of both pressure and temperature. The temperature was increased at a rate of about 5°C per minute to the pre-set cooking temperature. The heating-up time and any deviation from the target cooking temperature were corrected for isothermal conditions using the following expression, reproduced from Eq. 1 of Part 1:

According to the procedure described in part 1. The conditions of E. Globulus kraft cooking applied for the kinetic investigation on HexA formation and HexA degradation/dissolution are given in Table 1:

a

$$t_{T_0} = \int_{t_{T_i}}^{t_{T_0}} \text{Exp} \left(-\frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_{T_0}} \right] \right) \cdot dt$$

Tabela 1 - Condições do cozimento kraft de *E. globulus* aplicadas à investigação cinética sobre a formação de HexA e a degradação/dissolução de HexA

*Table 1 - Conditions of *E. globulus* kraft cooking applied for the kinetic investigation on HexA formation and HexA degradation/dissolution*

PARÂMETROS PARAMETERS	UNIDADES UNITS	PARÂMETROS ALTERADOS CHANGED PARAMETERS				PARAM. CONSTANTES CONST. PARAMETERS
Temperatura <i>Temperature</i>	°C	140	150	160	170	160
[OH ⁻]	mol/L	0,10	0,52	1,23		0,52
[HS ⁻]	mol/L	0,17	0,29	0,64		0,29
[Na ⁺]	mol/L	0,80	1,50	2,50		1,5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ácido hexenurônico (ácido 4-deoxihex-4-enurônico ou HexA) é formado de ácido 4-O-metil- α -D-glucurônico (MeGlcA) após a β -eliminação de metanol durante os estágios preliminares de cozimento. O HexA contribui para o número kappa (11,6 mmol de HexA correspondem a 1 unidade kappa) (J. Li 1997) e causam maior reversão da alvura da celulose e do papel (A. Granström 2001). Os perfis da concentração de HexA em madeira de fibra longa diferem significativamente dos relatados em relação à polpação de madeira de fibra curta (X.-S. Chai 2001a). A formação de HexA na polpação de madeira de fibra longa é muito rápida e a degradação/dissolução do HexA já se inicia na fase principal do cozimento (X.-S. Chai 2001a). Gustavsson *et al.* investigaram a influência da concentração de íons de hidroxila [OH⁻], da concentração de íons de sulfeto de hidrogênio [HS⁻], da força iônica [Na⁺] e da temperatura sobre a degradação/dissolução de HexA na polpação kraft de madeira de abeto vermelho (C. A.-S. Gustavsson 2000). De acordo com um modelo cinético simplificado, a velocidade de remoção de HexA aumenta com [OH⁻] crescente, [Na⁺] crescente, [HS⁻] crescente e temperatura de cozimento crescente. Levando-se em conta a cinética de deslignificação, isto se traduz em teor reduzido de HexA com determinado número kappa corrigido (o número kappa do HexA é subtraído), mediante a aplicação de elevado [OH⁻], elevado [Na⁺], baixa temperatura e baixo [HS⁻].

Concorda-se amplamente que o teor de HexA de polpas de madeira de fibra curta aumenta durante as fases iniciais da deslignificação principal e não se reduz até que sejam atingidos números kappa muito baixos (X.-S. Chai 2001a). Devido ao fato de o cozimento da polpa não atingir um número kappa tão baixo na prática industrial, o teor de HexA de polpas de madeira de fibra curta é significativamente mais alto do que o de polpas de madeira

RESULTS AND DISCUSSION

*Hexenuronic acid (4-deoxyhex-4-enuronic acid or HexA) is formed from 4-O-methyl- α -D-glucuronic acid (MeGlcA) after β -elimination of methanol during the preliminary cooking stages. HexA contributes to the kappa number (11.6 mmol of HexA correspond to 1 kappa unit) (J. Li 1997) and causes an increased brightness reversion of pulp and paper (A. Granström 2001). The HexA concentration profiles in softwood differ significantly from those reported in hardwood pulping (X.-S. Chai 2001a). The formation of HexA in softwood pulping is very fast, and the degradation/dissolution of HexA starts already in the bulk phase of the cook (X.-S. Chai 2001a). Gustavsson *et al.* investigated the influence of hydroxyl ion [OH⁻] concentration, hydrogen sulphide ion [HS⁻] concentration, ionic strength [Na⁺] and temperature, on the degradation/dissolution of HexA in kraft pulping of spruce (C. A.-S. Gustavsson 2000). According to a simplified kinetic model, the rate of HexA removal increases with increasing [OH⁻], increasing [Na⁺], increasing [HS⁻], and increasing cooking temperature. Taking the delignification kinetics into account, this translates into a reduced HexA content at a given corrected kappa number (the kappa number of HexA is subtracted) by applying a high [OH⁻], a high [Na⁺], a low temperature, and a low [HS⁻].*

It is widely agreed that the HexA content of hardwood pulps increases during the initial phases of bulk delignification and does not decrease until very low kappa numbers are attained (X.-S. Chai 2001a). Because the pulp will not cook to such low kappa number in mill practice, HexA content of hardwood pulps is significantly higher as compared to softwood pulps. Both the lower HexA formation and

de fibra longa. Tanto a menor formação de HexA quanto as taxas retardadas de redução de HexA na polpação kraft convencional de madeira de fibra curta, em comparação com madeira de fibra longa, têm sido atribuídas ao maior consumo de álcali efetivo nos estágios iniciais do cozimento, devido a uma maior exigência de neutralização dos ácidos hidroxicarboxílicos formados, originados da degradação de hemiceluloses. Isso indica claramente que a concentração de íons de hidróxido e o nível de temperatura são parâmetros decisivos que controlam a concentração de HexA, tanto na polpa quanto em solução.

A redução de MeGlcA na polpa, mediante a formação de HexA ou a clivagem de ácido metilglucurônico e, subsequentemente, a clivagem de HexA a partir da cadeia principal da xilana, pode ser descrita por reações em série (Eq. 1):

Bem recentemente, este esquema de reação foi proposto por Danielsson *et al.* (S. Danielsson 2006). Em seu estudo, os teores de MeGlcA e HexA de xilana da celulose e de xilana dissolvida foram investigados com $[OH^-]$ (0,4 mol/L) e $[HS^-]$ (0,2 mol/L)

constantes, com uma relação L/S de 75:1 e três diferentes níveis de temperatura (140°C, 150°C e 160°C), em função dos tempos de reação. De acordo com as suas descobertas, o grau de substituição de MeGlcA e HexA em xilana dissolvida era mais alto do que na xilana da celulose.

Neste relatório, o teor de HexA da polpa foi acompanhado em função da temperatura, $[OH^-]$, $[HS^-]$ e da força iônica $[Na^+]$. A formação líquida de HexA ligado à cadeia principal de xilana e a sua degradação/dissolução são descritas por uma reação consecutiva de primeira ordem, de acordo com o seguinte esquema de reação (Eq. 2):

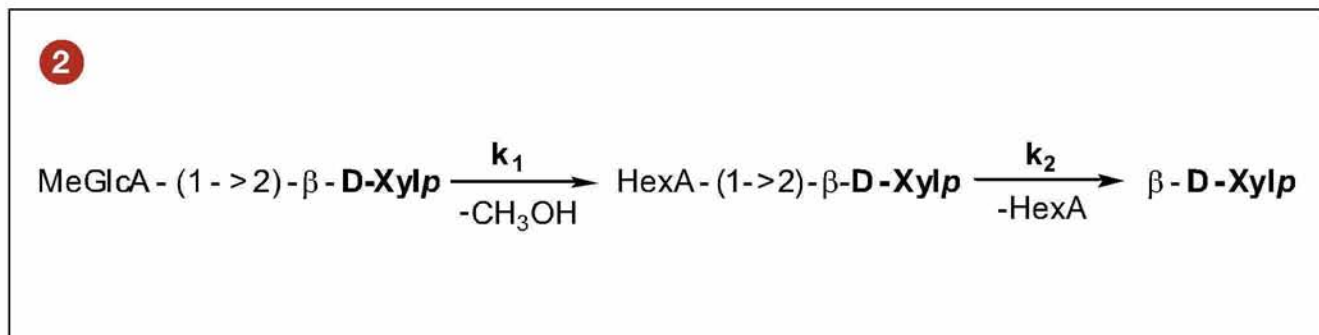
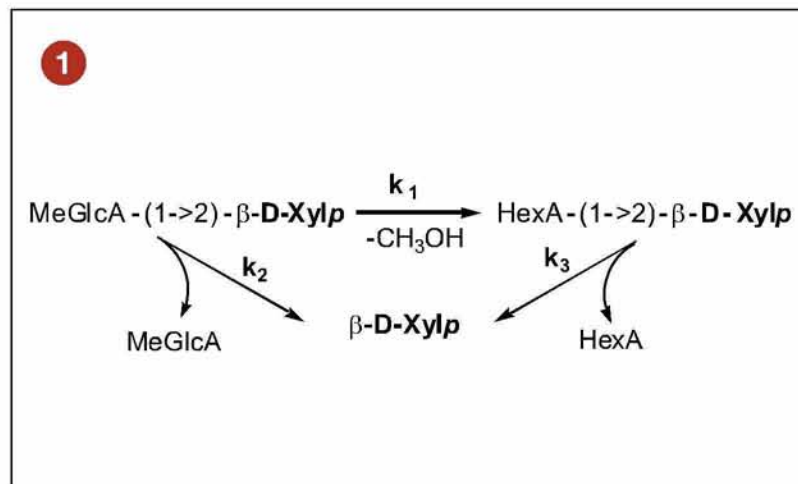
the delayed HexA reduction rates in conventional kraft pulping of hardwood as compared to softwood has been attributed to the higher effective alkali consumption in the early stages of cooking due to a higher demand for neutralization of the formed hydroxycarboxylic acids originated from the degradation of hemicelluloses. This clearly indicates that hydroxide ion concentration and the temperature level are decisive parameters controlling the HexA concentration both in the pulp and in solution.

The decrease of MeGlcA in pulp through HexA formation or the cleavage of methylglucuronic acid and subsequently the cleavage of HexA from the xylan backbone can be described by reactions in series (Eq. 1):

*Quite recently, this reaction scheme has been proposed by Danielsson *et al.* (S. Danielsson 2006). In their study the MeGlcA and HexA contents of pulp xylan and of dissolved xylan were investigated at constant $[OH^-]$ (0.4 mol/L) and $[HS^-]$ (0.2 mol/L) at a L/S ratio of*

75:1 and three different levels of temperature (140°C, 150°C and 160°C) as a function of reaction times. According to their findings, the degree of substitution of MeGlcA and HexA in dissolved xylan was higher than in the pulp xylan.

In this report, the HexA content of the pulp was followed as a function of temperature, $[OH^-]$, $[HS^-]$ and ionic strength $[Na^+]$. The net formation of HexA bound to the xylan backbone and its degradation/dissolution are described by a consecutive first-order reaction according to the following reaction scheme (Eq. 2):



(Visando simplicidade, não foram considerados os teores de MeGlcA e HexA da xilana dissolvida).

A alteração do teor de HexA da xilana da celulose é controlada tanto pela concentração de MeGlcA quanto pela de HexA, conforme indicado na Eq. 3.

As condições iniciais são $[HexA] = 0$ com $t = 0$ e $[MeGlcA] = [MeGlcA]_0$ com $t = 0$.

A solução desta equação diferencial está expressa na Eq. 4:

Foi estimada uma concentração inicial de ácido 4-O-metil- α -D-glucurônico (MeGlcA) na xilana da celulose de 166 mmol/kg de madeira assumindo-se uma relação molar entre o MeGlcA e xilose de 0.1378 : 1, relatada por Evtuguin *et al.* (D. V. Evtuguin 2003) e o teor de xilana determinado experimentalmente, de 16,0% em peso (madeira absolutamente seca). A Figura 1 exibe o desenvolvimento de teores de HexA na polpa, em função do tempo de reação, para os diferentes níveis de temperatura. Ela mostra o padrão típico de sucessivas reações de primeira ordem.

Os parâmetros do modelo se originam da análise de regressão não-linear dos resultados experimentais, mediante utilização de

$$\frac{d[HexA]}{dt} = k_1 \cdot [MeGlcA] - k_2 \cdot [HexA]$$

$$[HexA] = \frac{k_1 \cdot [MeGlcA]_0}{(k_2 - k_1)} \cdot (\text{Exp}(-k_1 t) - \text{Exp}(-k_2 t))$$

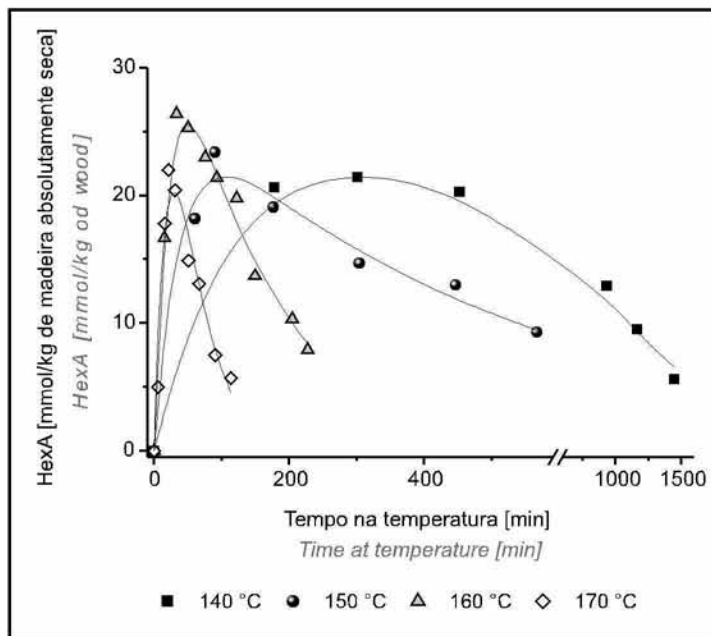


Figura 1 - O efeito da temperatura nos teores de HexA da xilana da celulose durante o cozimento kraft de *E. globulus*. Valores experimentais em relação a predições do modelo para os teores de HexA. Condições de cozimento constantes: $[OH^-] = 0,52$ mol/L, $[HS^-] = 0,28$ mol/L e $[Na^+] = 1,5$ mol/L, L/S = 40:1

Figure 1 - The effect of temperature on HexA contents of the pulp xylan during kraft cooking of *E. globulus*. Experimental values vs. model predictions for the HexA contents. Constant cooking conditions: $[OH^-] = 0.52$ mol/L, $[HS^-] = 0.28$ mol/L and $[Na^+] = 1.5$ mol/L, L/S = 40:1

(For simplicity, the MeGlcA and HexA contents of the dissolved xylan were not considered).

The change of the HexA content of pulp xylan is controlled by both the MeGlcA and the HexA concentrations, as shown in Eq. 3.

The initial conditions are $[HexA] = 0$ at $t = 0$ and $[MeGlcA] = [MeGlcA]_0$ at $t = 0$. The solution of this differential equation is expressed in Eq. 4:

An initial concentration of 4-O-methyl- α -D-glucuronic acid (MeGlcA) in pulp xylan of 166 mmol/kg wood was estimated by assuming a molar ratio between MeGlcA and xylose of 0.1378 : 1 reported by Evtuguin *et al.* (D. V. Evtuguin 2003) and the experimentally determined xylan content of 16.0 wt% (od wood). Fig 1 displays the course of HexA contents in pulp as a function of reaction time for the different temperature levels. It shows the typical pattern of successive first-order reactions.

The model parameters originate from nonlinear regression analysis of the experimental re-

Scientist® como software de ajuste de dados. Os valores das constantes de velocidade estão indicados na Tabela 2, juntamente com as energias de ativação.

As energias de ativação para a formação de HexA (116,5 kJ/mol) e de degradação/dissolução do HexA (140,3 kJ/mol), relacionadas na Tabela 2, são perfeitamente comparáveis com as relatadas por Danielsson *et al.*, ainda que, diferentemente das nossas investigações, eles tenham considerado o teor de HexA da soma da xilana da celulose e da xilana dissolvida. Em contraposição, as energias de ativação correspondentes, para a formação de HexA e a degradação de HexA, relatadas por Simao *et al.* (J. P. Simao 2005a, J. P. Simao 2005b), estavam em nível

significativamente mais baixo (92 e 110 kJ/mol, respectivamente), também em comparação com as energias de ativação para a degradação de carboidratos e deslignificação,

sults using Scientist® as data fitting software. The values of the rate constants are shown in Table 2 together with the energies of activation.

The energies of activations for HexA formation (116.5 kJ/mol) and HexA degradation/dissolution (140.3 kJ/mol) listed in Table 2 are quite comparable to those reported by Danielsson et al., although, differently to our investigations, they considered the HexA content of the sum of the pulp xylan and the dissolved xylan. In contrast, the corresponding activation energies for HexA formation and HexA degradation reported by Simao et al. (J. P. Simao 2005a,

J. P. Simao 2005b) were at a significantly lower level (92 and 110 kJ/mol, respectively) also compared to the activation energies for degradation of carbohydrates and delignification, as shown in the joined Table A,

Tabela 2 - Velocidades de reação e energias de ativação para a formação de HexA e a degradação/dissolução de HexA durante a polpação kraft de *E. globulus* (Parâmetros do modelo adotado nas Eqs. 2 – 4)

*Table 2 - Reaction rates and activation energies for HexA formation and HexA degradation/dissolution during kraft pulping of *E. globulus* (Model parameters used in Eqs. 2 – 4)*

TEMPERATURA TEMPERATURE [°C]	k ₁ k ₁ [min ⁻¹]	k ₂ k ₂ [min ⁻¹]
140	0,0019	0,0058
150	0,0040	0,0135
160	0,0078	0,0329
170	0,0192	0,0927
E _A [kJ/mol]	116,5	140,3
ln A [min ⁻¹]	27,6	35,6

Tabela A - Constantes cinéticas para deslignificação e decomposição de carboidratos de *E. globulus*

*Table A - Kinetic constants for delignification and carbohydrate degradation of *E. globulus**

COMPONENTE COMPONENT	L ₀ L ₀	CH ₀ CH ₀	A A	EA EA	a a	b b	c c	Fator Factor	k _r k _r
	madeira absol. seca % odw kappa#	madeira absol. seca % odw	(1/(M*min))	kJ/mol					(1/(min))
Lignina inclusive HexA <i>Lignin including HexA</i>									
L1*	3,2								
	17,1	93,5	0,4527	131,4	0,63	0,32	-0,63	1,3	0,00
L3	1,8	9,8	0,0402	133,0	1,47	0,00	-0,68	0,5	0,00

CH1*		5,6							
CH2		15,3	0,2415	140,9	1,54	0,00	0,00	1,0	0,11
CH3		50,3	0,0031	174,6	2,35	0,00	0,00	2,0	0,00

* calculado a partir do equilíbrio de massa

* calculated from mass balance

conforme indicado na Tabela A aqui reproduzida da Parte 1 e (N. Andersson 2003), indicando que, com temperatura crescente, os grupos laterais de HexA serão progressivamente decompostos, enquanto os teores de carboidratos e de lignina na celulose permanecem menos afetados. Contudo, os resultados não são comparáveis, porque o seu método em relação às condições experimentais e ao esquema de reação proposto foi um tanto diferente.

Acompanhando o teor de HexA da polpa em função do número kappa, com diferentes níveis de temperatura, pode-se ver que a degradação/dissolução de HexA excede a formação de HexA somente com números kappa inferiores a 15 (na polpa), ainda que o $[OH^-]$ seja mantido constante em 0,52 mol/L, o que está ilustrado na Figura 2.

Em conformidade com os resultados das investigações cinéticas - vide Tabela A anterior, reproduzida da Parte 1 e esta Tabela 2 -, o teor de HexA na xilana da celulose, com determinado número kappa, se reduz à medida que a temperatura se eleva.

É amplamente aceito o fato de que o nível da concentração de íons de hidroxila controla tanto a formação de HexA, mediante a eliminação do grupo 4-O-metoxila, quanto a degradação/dissolução do HexA, mediante clivagem alcalina de HexA da cadeia principal de xilana ou mediante dissolução do HexA ligado à cadeia de xilana. Em seu estudo cinético, Simao *et al.* relataram

ordens de reação bastante altas sobre a concentração de íons de hidroxila, sendo a ordem para a degradação / dissolução mais alta do que para a formação de HexA, indicando uma redução do teor de HexA na xilana da celulose quando se aumenta a concentração de álcali efetivo durante a deslignificação residual (J. P. Simao 2005a). A forte influência do $[OH^-]$ sobre os perfis de concentração de HexA foi confirmada no nosso estudo, conforme ilustrado na Figura 3.

a reproduction of Table 1 - Part 1 and (N. Andersson 2003)), indicating that, with increasing temperature, the HexA side groups will be progressively degraded, while the carbohydrate and lignin contents in the pulp remain less affected. However, the results are not comparable because their approach with respect to experimental conditions and the proposed reaction scheme was somewhat different.

Following the HexA content of the pulp as a function of the kappa number at different temperature levels, it can be seen that the HexA degradation/dissolution exceeds the HexA formation only at kappa numbers below 15 (on pulp), even though the $[OH^-]$ is kept constant at 0.52 mol/L which is illustrated in Fig 2.

In agreement with the results of the kinetic investigations - see previous Table A reproduced from Part 1 and Table 2 -, the HexA content in pulp xylan at a given kappa number decreases with increasing temperature.

It is widely accepted that the level of hydroxyl ion concentration controls both the formation of HexA by the elimination of the 4-O-methoxyl group and the degradation/dissolution of HexA by alkaline cleavage of HexA from the xylan backbone or by dissolution of HexA linked to the xylan chain. In their kinetic study Simao

et al. reported rather high reaction orders on the hydroxyl ion concentration, the order for degradation/dissolution being higher than for HexA formation indicating a lowering of the HexA content in the pulp xylan when increasing the effective alkali concentration during residual delignification (J. P. Simao 2005a). The strong influence of $[OH^-]$ on the HexA concentration profiles has been confirmed in our study as illustrated in Fig 3.

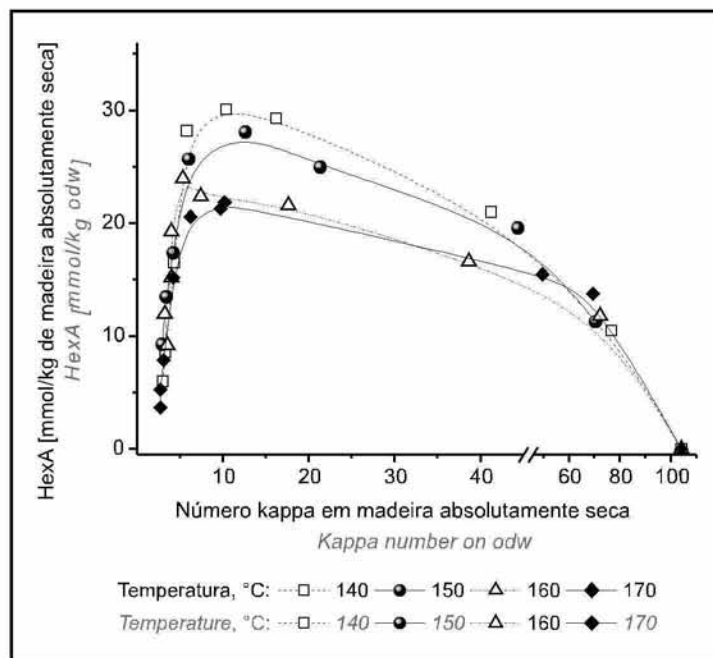


Figura 2 - O efeito da temperatura sobre a quantidade de HexA em relação ao número kappa (em madeira seca). Condições de cozimento constantes: $[OH^-] = 0,52$ mol/L, $[HS^-] = 0,28$ mol/L, $[Na^+] = 1,5$ mol/L, L/S = 40:1

Figure 2 - The effect of temperature on the amount of HexA vs. kappa number (on dry wood). Constant cooking conditions: $[OH^-] = 0.52$ mol/L, $[HS^-] = 0.28$ mol/L, $[Na^+] = 1.5$ mol/L, L/S = 40:1

É interessante notar que o teor de HexA na polpa continua a aumentar com números kappa abaixo de 15 e concentração de álcali efetivo de apenas 0,10 mol/L, conforme demonstrado na Figura 3. Isto pode ser explicado pela observação de que, com uma baixa concentração de íons de hidroxila, a reprecipitação de frações de HexA-xilana domina sobre a divisão, induzida por álcali, da cadeia lateral de HexA. Infelizmente, o teor mais alto de HexA na polpa não-branqueada, com número kappa de 12 a 20, ocorre com $[OH^-]$ mediano de 0,52 mol/L, típica para modernos cozimentos de deslocamento. Obviamente, este nível de concentração de álcali efetivo ainda não é suficiente para favorecer a clivagem da cadeia lateral de HexA. É necessário mais do que o dobro de $[OH^-]$ para manter o teor de HexA em nível baixo (cerca de 10 mmol/kg de madeira a. s.). Contudo, sabe-se que tais condições reduzem o rendimento da celulose, particularmente o teor de hemiceluloses, deteriorando, desta maneira, a resistência da polpa.

Em concordância com outros autores, a sulfidez do licor de cozimento não causa influência perceptível sobre os perfis da con-

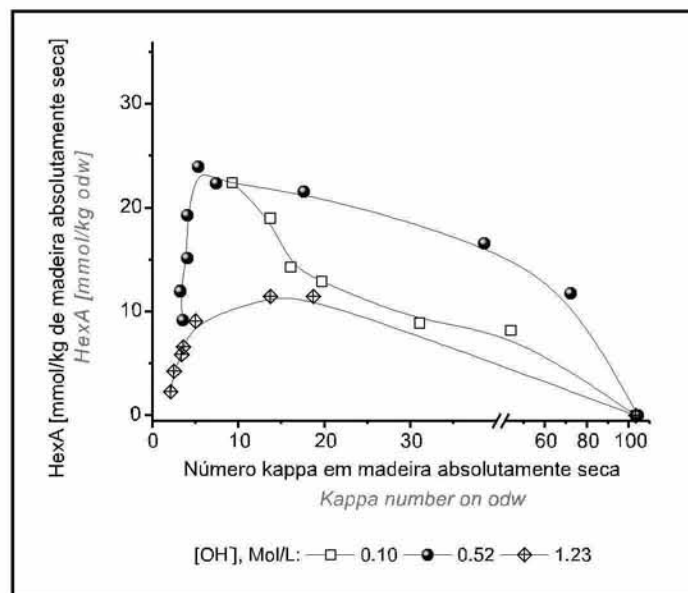


Figura 3 - O efeito de $[OH^-]$ na quantidade de HexA em relação ao número kappa (em madeira seca). Condições de cozimento constantes: Temperatura = 160°C, $[HS^-]$ = 0,28 mol/L, $[Na^+]$ = 1,5 mol/L, L/S = 40:1

Figure 3 - The effect of $[OH^-]$ on the amount of HexA vs. kappa number (on dry wood). Constant cooking conditions: Temperature = 160 °C, $[HS^-]$ = 0.28 mol/L, $[Na^+]$ = 1.5 mol/L, L/S = 40:1

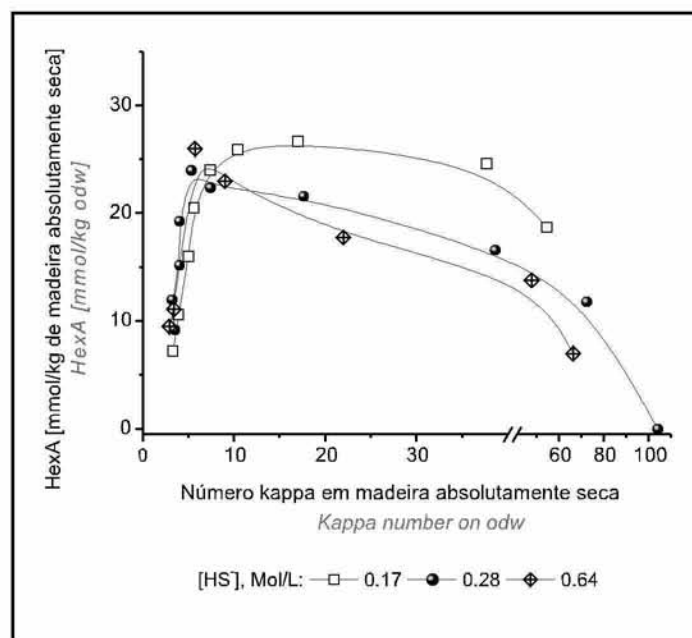


Figura 4 - Efeito de $[HS^-]$ na quantidade de HexA em relação ao número kappa (em madeira seca). Condições de cozimento constantes: Temperatura = 160°C, $[OH^-]$ = 0,52 mol/L, $[Na^+]$ = 1,5 mol/L, L/S = 40:1

Figure 4 - The effect of $[HS^-]$ on the amount of HexA vs. kappa number (on dry wood). Constant cooking conditions: Temperature = 160 °C, $[OH^-]$ = 0.52 mol/L, $[Na^+]$ = 1.5 mol/L, L/S = 40:1

Interestingly, the HexA content in pulp continues to rise for kappa numbers below 15 at an effective alkali concentration of only 0.10 mol/L as demonstrated in Fig 3. This may be explained by the observation that at a low hydroxyl ion concentration re-precipitation of HexA-Xylan fractions dominates over alkali-induced splitting of the HexA side chain. Unfortunately, the highest HexA content in the unbleached pulp, kappa number 12 to 20, occurs at a medium $[OH^-]$ of 0.52 mol/L, typical for modern displacement cooks. Obviously, this level of effective alkali concentration is not yet sufficient to favour the cleavage of the HexA side chain. It needs more than twice the $[OH^-]$ to keep the HexA content at a low level (around 10 mmol/kg o.d. wood). However, such conditions are known to decrease pulp yield, particularly the hemiceluloses content and thus deteriorate pulp strength.

In agreement with other authors, the sulfidity of the cooking liquor does not cause a noticeable influence on the HexA concentration profiles

centração de HexA (X.-S. Chai 2001b, J. P. Simao 2005b). Todavia, ao ser plotado o teor de HexA na polpa em relação ao número kappa, a sulfidez parece afetar o teor de HexA (Figura 4).

O efeito da sulfidez pode ser atribuído à sua influência aceleradora da velocidade de deslignificação, mais do que num envolvimento direto nas reações do HexA.

Aumento da força iônica de 1,5 mol/L para 2,5 mol/L resulta em aumento dramático do máximo teor de HexA na polpa, com número kappa de cerca de 35 em madeira seca (correspondente a número kappa de cerca de 58 em polpa seca), conforme representado na Figura 5. A mudança do teor máximo de HexA para números kappa consideravelmente mais altos pode ser atribuída ao impacto negativo de uma alta força iônica na velocidade de deslignificação (vide Figura* e Tabela B, reproduções da Figura 1 e Tabela 2 da Parte 1).

O pequeno valor na Figura 5 revela que o máximo teor de HexA na polpa aparece após o mesmo tempo de reação, enquanto o nível é quase 40% mais alto, em comparação com o teor de HexA a níveis mais baixos de forças iônicas, 1,5 mol/L e 0,8 mol/L, respectivamente. Um exame mais minucioso revela que ambas as velocidades de reação, a da formação de HexA e a da degradação/dissolução de HexA, aumentam com força iônica crescente (Figura 6).

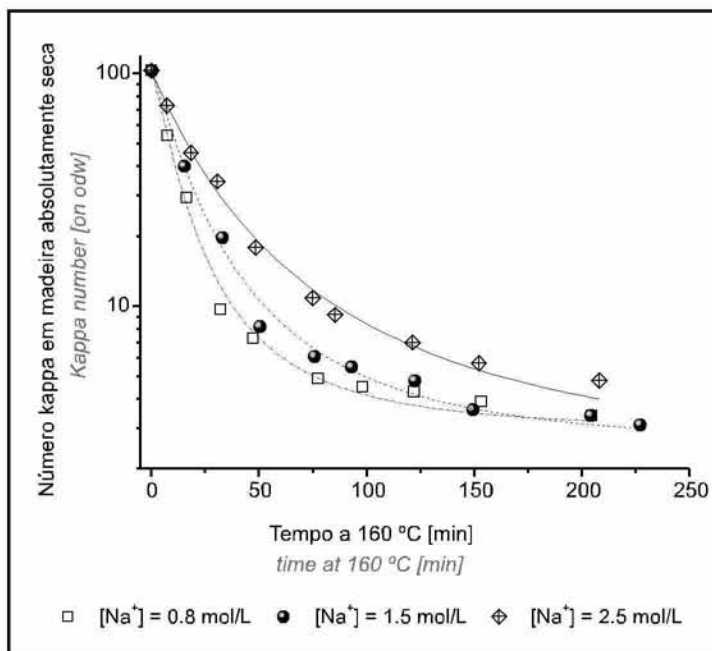
(X.-S. Chai 2001b, J. P. Simao 2005b). However, when plotting the HexA content in pulp against the kappa number, the sulfidity appears to affect the HexA content (Figure 4).

The effect of sulfidity may be attributed to its accelerating influence on the delignification rate rather than on a direct involvement in the HexA reactions.

An increase in ionic strength from 1.5 mol/L to 2.5 mol/L leads to a dramatic increase of the

maximum HexA content in the pulp at a kappa number of about 35 on dry wood (corresponding to a kappa number of about 58 on dry pulp) as depicted in Fig 5. The shift of the maximum HexA content to considerably higher kappa numbers can be attributed to the negative impact of a high ionic strength on the delignification rate (see Figure* and Table B, reproductions of Figure 1 and Table 2 of Part 1)

The small figure inside Fig 5 reveals that the maximum HexA content in pulp appears after the same reaction time, while the level is almost 40% higher as compared to the HexA content at lower levels of ionic strengths, 1.5 mol/L and 0.8 mol/L, respectively. A closer examination shows that both reaction rates, HexA formation and HexA degradation/dissolution, increase with increasing ionic strength (Figure 6).



Figura* - Desenvolvimento do número kappa durante a polpação kraft de *E. globulus* a 160°C, [OH⁻] constante = 0,52 mol/L, [HS⁻] = 0,28 mol/L e três níveis de [Na⁺]

Figure - Course of kappa number during kraft pulping of *E. globulus* at 160 °C, constant [OH⁻] = 0.52 mol/L, [HS⁻] = 0.28 mol/L and three levels of [Na⁺]*

Tabela B - Constantes cinéticas para cisões de cadeias durante a polpação kraft de *E. globulus*

*Table B - Kinetic constants for chain scissions during kraft pulping of *E. globulus**

PARÂMETROS DO MODELO MODEL PARAMETER	UNIDADES UNITS	VALOR VALUE
DP _{n,0}		4900
ln A	min ⁻¹	36,5
E _A	kJ*mol ⁻¹	180,3
d		1,1
e		0,7

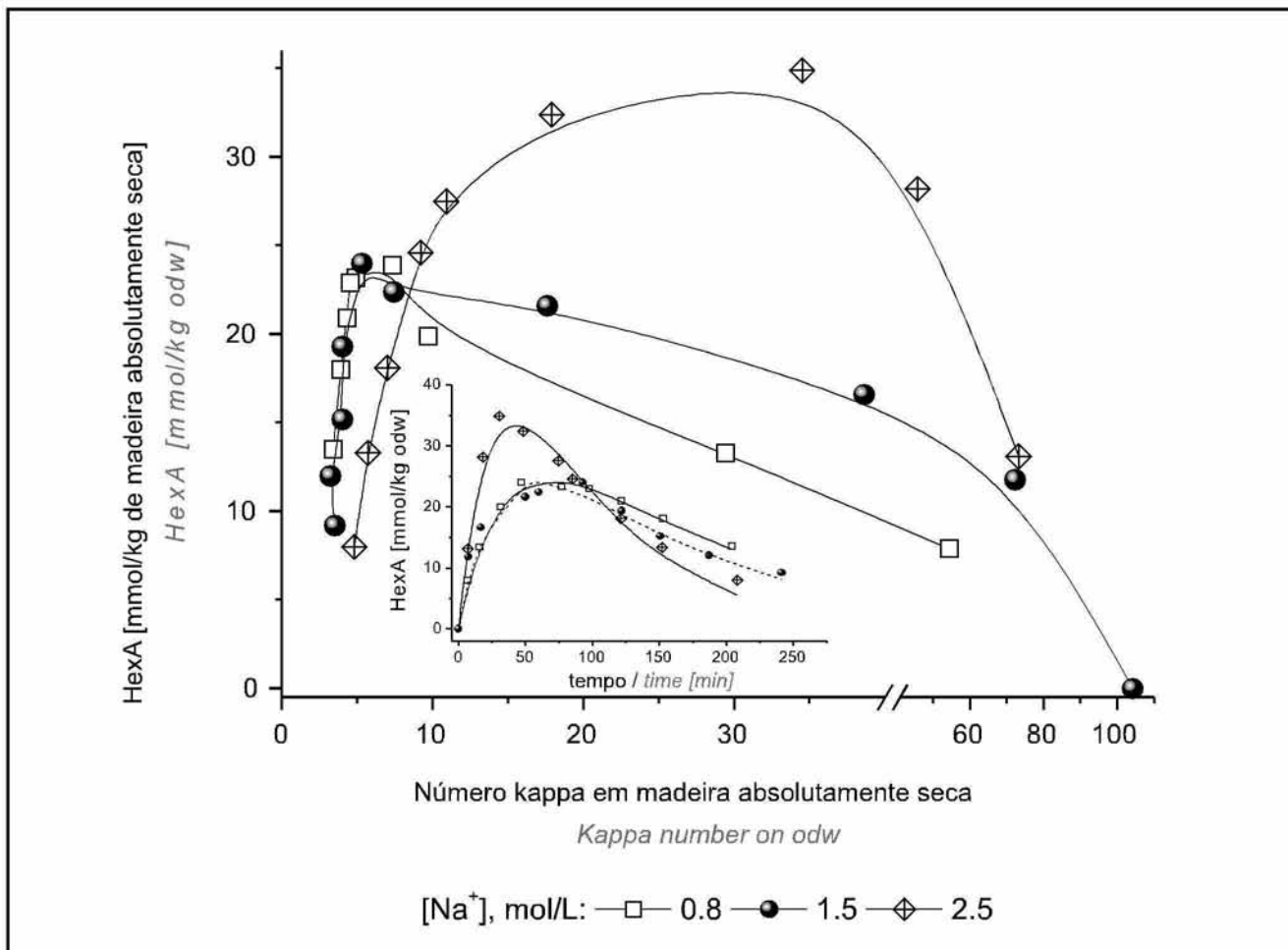


Figura 5 - Efeito da força iônica, expressa na forma de $[Na^+]$, na quantidade de HexA em relação ao número kappa (em madeira seca). Condições de cozimento constantes: Temperatura = 160°C, $[OH^-]$ = 0,52 mol/L, $[HS^-]$ = 0,28 mol/L, L/S = 40:1

Figure 5 - The effect of ionic strength, expressed as $[Na^+]$, on the amount of HexA vs. kappa number (on dry wood). Constant cooking conditions: Temperature = 160°C, $[OH^-]$ = 0.52 mol/L, $[HS^-]$ = 0.28 mol/L, L/S = 40:1

Verificou-se que aumento da força iônica, expresso na forma de $[Na^+]$, promove a velocidade de degradação de HexA também na polpação kraft de madeira de abeto vermelho norueguês (C. A.-S. Gustavsson 2000). Com cozimento prolongado, que é necessário para obter baixos números kappa, o teor de HexA se reduziu muito mais rapidamente com força iônica mais elevada do que com força iônica mais baixa. Conseqüentemente, o teor mais baixo de HexA, com números kappa inferiores a 10 (em madeira absolutamente seca, correspondente a um número kappa de cerca de 20 na polpa), foi obtido com a concentração mais alta de íons de sódio (2,5 mol/L). Isto concorda plenamente com os resultados relatados por Ek *et al.*, ao usar também *E. globulus* como fonte de madeira (M. Ek 2001). O baixo teor de HexA foi explicado pelos tempos de cozimento bastante longos, necessários para atingir baixos números kappa

*An increase in ionic strength, expressed as $[Na^+]$, was found to promote the rate of HexA degradation also in kraft pulping of Norwegian spruce (C. A.-S. Gustavsson 2000). With prolonged cooking, which is necessary to obtain low kappa numbers, the HexA content decreased much faster at higher ionic strength as compared to lower ionic strength. As a consequence, the lowest HexA content at kappa numbers below 10 (on o.d. wood corresponding to a kappa number of about 20 on pulp) was accomplished with the highest sodium ion concentration (2.5 mol/L). This is in full agreement with the results reported by Ek *et al.* using also *E. globulus* as a wood source (M. Ek 2001). The low HexA content was explained by the rather long cooking times needed at the high ionic strength to reach low kappa*

no caso da alta força iônica. Os presentes resultados indicam claramente que o baixo teor de HexA não pode ser atribuído a uma extensa dissolução de xilana que, tipicamente, pode ser esperada em caso de tempos de cozimento prolongados. A Figura 7 demonstra que a relação entre o HexA e a xilana se reduz muito mais rapidamente com números kappa inferiores a 10 (em madeira absolutamente seca) ao se proceder a cozimento com força iônica elevada.

Pode-se especular que o fenômeno de aumento das velocidades de reação, tanto da formação quanto da dissolução/degradação de HexA com concentrações de íons de sódio crescentes, é esclarecido pela teoria de Donnan, que prediz uma concentração mais alta de íons de hidroxila, enquanto o material polimérico dissolvido (lignina e xilana) está acumulado no volume das fibras.

Será preciso empreender experimentos adequados com o modelo a fim de explicar melhor a razão do aumento das velocidades de formação e de degradação de HexA em associação ao aumento da força iônica.

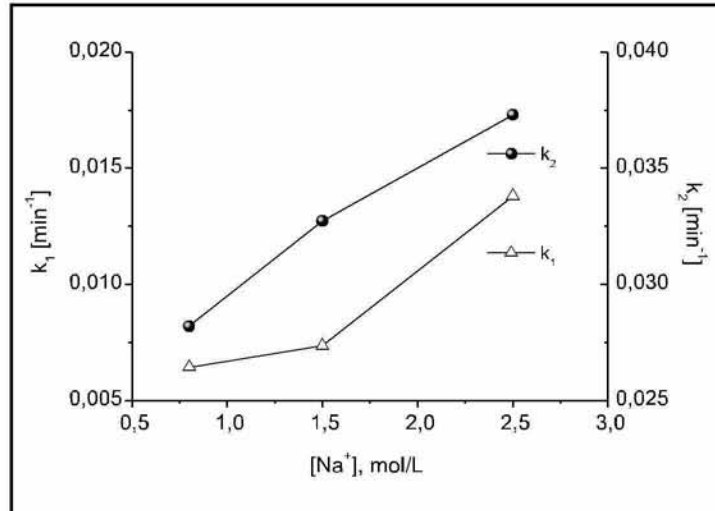


Figura 6 - Velocidades de reação da formação de HexA (k_1) e da degradação/dissolução de HexA (k_2) em relação à força iônica expressa na forma de $[Na^+]$. Condições de cozimento constantes: Temperatura = 160°C, $[OH^-] = 0,52$ mol/L, $[HS^-] = 0,29$ mol/L, L/S = 40:1

Figure 6 - Reaction rates of HexA formation (k_1) and HexA degradation/dissolution (k_2) vs. ionic strength, expressed as $[Na^+]$. Constant cooking conditions: Temperature = 160 °C, $[OH^-] = 0.52$ mol/L, $[HS^-] = 0.29$ mol/L, L/S = 40:1

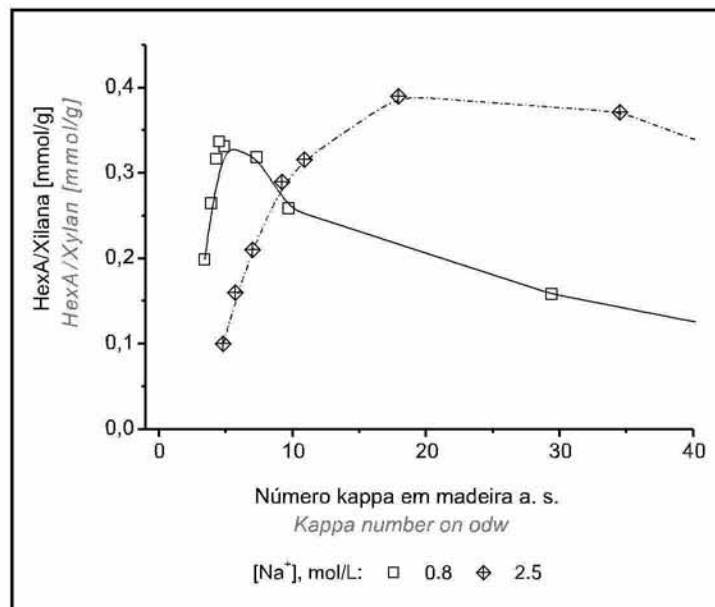


Figura 7 - Relação entre o HexA e a xilana em relação ao número kappa (em madeira seca) para a força iônica mais baixa (0,8 mol $[Na^+]$ /L) e mais alta (2,5 mol $[Na^+]$ /L). Condições de cozimento constantes: Temperatura = 160°C, $[OH^-] = 0,52$ mol/L, $[HS^-] = 0,28$ mol/L, L/S = 40:1

Figure 7 - The HexA to xylan ratio vs. kappa number (on dry wood) for the lowest (0.8 mol $[Na^+]$ /L) and highest (2.5 mol $[Na^+]$ /L) ionic strength. Constant cooking conditions: Temperature = 160 °C, $[OH^-] = 0.52$ mol/L, $[HS^-] = 0.28$ mol/L, L/S = 40:1

numbers. The present results clearly show that the low HexA content cannot be attributed to an extensive dissolution of xylan which typically can be expected by prolonged cooking times. Fig 7 demonstrates that the HexA to xylan ratio decreases much faster at kappa numbers below 10 (on o.d. wood) when cooking at high ionic strength.

It may be speculated that the phenomenon of an increase in the reaction rates of both HexA formation and dissolution/degradation with raising sodium ion concentrations is accounted for by the Donnan theory which predicts a higher hydroxyl ion concentration, while the dissolved polymeric material (lignin and xylan) is accumulated in the fiber volume.

Adequate model experiments have to be undertaken to better explain the reason for the increase of both HexA formation and degradation rates along with an increase in ionic strength.

CONCLUSÕES

O modelo cinético proposto descreve adequadamente a formação de HexA ligado à cadeia principal da xilana, bem como a sua degradação/dissolução. Infelizmente, os resultados não foram muito encorajadores e confirmaram os resultados de outros autores, em termos gerais, no sentido de que o teor de HexA não pode ser reduzido a níveis baixos mediante a seleção de condições de cozimento apropriadas, sem que ao mesmo tempo seja deteriorada a qualidade da polpa e reduzido o seu rendimento. Verificou-se que as energias de ativação para a formação de HexA, a degradação/dissolução de HexA e a deslignificação de *E. globulus* durante a polpação kraft foram de 116,5, 140,3 e 131,4 (L_2), ou 133,0 kJ/mol (L_3), respectivamente. As diferenças nas energias de ativação indicam que o cozimento a temperatura mais elevada pode ser vantajoso no sentido da obtenção de teor de HexA mais baixo na polpa. Uma concentração muito alta de álcali, principalmente nas partes finais do cozimento, é necessária para reduzir substancialmente o teor de HexA. Sabe-se, contudo, que tais condições de cozimento degradam os carboidratos, particularmente as hemiceluloses, e, conseqüentemente, reduzem o rendimento da polpa e a sua resistência. O papel da força iônica, expressa na forma de $[Na^+]$, em relação ao teor de HexA, ainda não está bem esclarecido. Aumento da força iônica resultou em teor máximo de HexA mais alto e, conseqüentemente, em número kappa mais elevado (cerca de 58), mas, com a progressiva deslignificação para um número kappa típico de polpa kraft não-branqueada de *E. globulus* (cerca de 15), o teor de HexA baixou para um nível mais de 20% inferior, em comparação a polpas cozidas com força iônica mais baixa.

No entanto, mais trabalho terá de ser desenvolvido para que se chegue a uma compreensão das reações dos componentes individuais da madeira, inclusive as diferentes substâncias da hemicelulose, a estrutura molecular e supramolecular da celulose e substâncias estranhas, tais como resinas e componentes inorgânicos.

AGRADECIMENTO

Foi concedido suporte financeiro pelo governo austríaco, pelas províncias de Áustria Baixa, Áustria Alta e Caríntia, bem como pela Lenzing AG. Também expressamos a nossa gratidão à Universidade Johannes Kepler, de Linz, à Universidade de Recursos Naturais e Biociências Aplicadas, de Viena, e à Lenzing AG, pelas suas contribuições em espécie. ▲

CONCLUSIONS

*The proposed kinetic model adequately describes the formation of HexA bound to the xylan backbone and its degradation/dissolution. Unfortunately, the results were not very encouraging and confirmed the results of other authors, in broad terms, in a sense that the HexA content cannot be reduced to low levels by choosing appropriate cooking conditions without simultaneously deteriorating pulp quality and decreasing pulp yield. The energies of activation for the formation of HexA, the degradation/dissolution of HexA, and the delignification of *E. globulus* during kraft pulping were found to be 116.5, 140.3 and 131.4 (L_2) or 133.0 kJ/mol (L_3), respectively. The differences in activation energies indicate that cooking at higher temperature may be advantageous to achieve a lower HexA content in the pulp. A very high alkali concentration, especially in the later parts of the cook, is necessary to substantially decrease the HexA content. Such cooking conditions, however, are known to degrade the carbohydrates, particularly the hemicelluloses, and consequently to decrease pulp yield and pulp strength. The role of ionic strength, expressed as $[Na^+]$, on the HexA content is not yet elucidated. An increase in the ionic strength resulted in a higher maximum HexA content shifted to a higher kappa number (about 58), but with progressive delignification to a kappa number typical for unbleached *E. globulus* kraft pulp (about 15), the HexA content decreased to a level more than 20% lower as compared to pulps cooked at lower ionic strength.*

However, more work has to be conducted to create an understanding of the reactions of the single wood components, including the different hemicellulose substances, molecular and supra-molecular structure of cellulose and alien substances such as resins and inorganic components.

ACKNOWLEDGMENT

Financial support was provided by the Austrian government, the provinces of Lower Austria, Upper Austria and Carinthia as well as by the Lenzing AG. We also express our gratitude to the Johannes Kepler University, Linz, the University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Vienna, and Lenzing AG for their in kind contributions. ▲

REFERÊNCIAS / REFERENCES

- Andersson, N.; Wilson, D. I.; Germard, U. (2003): An improved kinetic model structure for softwood kraft cooking. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 18 (2) 200-209
- Buchert, J.; Teleman, A.; Harjunpää, V.; Tenkanen, M.; Viikari, L.; Vuorinen, T. (1995): Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. *Tappi J.* 78 (11) 125-130
- Chai, X.-S.; Luo, Q.; Yoon, S. H.; Zhu, J. Y. (2001a): The fate of hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods. *Journal of Pulp and Paper Science* 27 (12) 403-406
- Chai, X.-S.; Yoon, S.-H.; Li, J. (2001b): The fate of hexenuronic acid groups during alkaline pulping of loblolly pine. *Journal of Pulp and Paper Science* 27 (12) 407-411
- Clayton, D. W. (1963): The alkaline degradation of some hardwood 4-O-methyl-D-glucuronoxylans. *Svensk papperstidning* 66 (4) 115-124
- Daniel, A. I. D.; Neto, C. P.; Evtuguin, D. V.; Silvestre, A. J. D. (2003): Hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* kraft pulps: Variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. *Tappi* 2 (5) 3-8
- Danielsson, S.; Kisara, K.; Lindström, M. E. (2006): Kinetic study of hexenuronic and methylglucuronic acid reactions in pulp and in dissolved xylan during kraft pulping of hardwood. *Industrial Engineering Chemical Research* 45 2174-2178
- Ek, M.; Gustavsson, C.; Kadiric, J.; Teder, A. In Formation and dissolution/degradation of hexenuronic acids during kraft pulping of *Eucalyptus globulus*, Proceedings of the 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components, Belo Horizonte, Brazil, 2001; pp 99-106.
- Evtuguin, D. V.; Tomás, J. L.; Silva, A. M. S.; Neto, C. P. (2003): Characterization of an acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydr. Res.* 338 597-604
- Gellerstedt, G.; Li, J. (1996): An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. *Carbohydr. Res.* 294 41-51
- Granström, A.; Eriksson, T.; Gellerstedt, G.; Rööst, C.; Larsson, P. (2001): Variables affecting the thermal yellowing of TCF-bleached birch kraft pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 16 (1) 18-23
- Gustavsson, C. A.-S.; Al-Dajani, W. W. (2000): The influence of cooking conditions on the degradation of hexenuronic acid, xylan, glucomannan and cellulose during kraft pulping of softwood. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 15 (2) 160-167
- Johansson, M. H.; Samuelson, O. (1977a): Alkaline destruction of birch xylan in the light of recent investigations of its structure. *Svensk Papperstidning* 16 519-524
- Johansson, M. H.; Samuelson, O. (1977b): Epimerization and degradation of 2-O-(4-O-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylitol in alkaline medium. *Carbohydr. Res.* 54 295
- Li, J.; Gellerstedt, G. (1997): The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. *Carbohydr. Res.* 302 213-218
- Pettersson, E. A. K.; Ragnar, M.; Lindström, M. E. (2002): Kraft cooking characteristics and hexenuronic acid concentration of pulps from Eucalypt and other hardwood species. *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 17 (3) 222-227
- Simao, J. P.; Egas, A. P. V.; Baptista, C. M. S. G.; Carvalho, M. G. (2005a): Heterogeneous kinetic model for the methylglucuronic and hexenuronic acids reactions during kraft pulping of *Eucalyptus globulus*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 2997-3002
- Simao, J. P.; Egas, A. P. V.; Baptista, C. M. S. G.; Carvalho, M. G.; Castro, J. A. A. M. (2005b): Evolution of methylglucuronic and hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* pulp during kraft delignification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 2990-2996
- Sixta, H.; Schelosky, N.; Milacher, W.; Baldinger, T.; Röder, T. In Characterization of Alkali-soluble Pulp Fractions by chromatography, 11th ISWPC, Nice, France, June 11-14, 2001; 'Ed.'^'Eds.' Nice, France, 2001; p^pp 655-658.
- Teleman, A.; Harjunpää, V.; Tenkanen, M.; Buchert, J.; Hausalo, T.; Drakenberg, T.; Vuorinen, T. (1995): Characterisation of 4-deoxy-b-L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 272 55-71
- Van Tran, A. (2006): High-consistency ozonation of hardwood kraft pulp. *Holzforschung* 60 685-690
- Vuorinen, T.; Fagerström, P.; Buchert, J.; Tenkanen, M.; Teleman, A. (1999): Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups and its application in ECF and TCF bleaching of kraft pulps. *Journal of Pulp and Paper Science* 5 (25) 155-162