

EFEITO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE ADICIONADAS COM POLIELECTROLITOS EM PAPÉIS DE FIBRAS DE EUCALITPO NÃO BRANQUEADAS

Cruces-Cerro, J.^{1*}, D'Almeida, M.L.O.², Ferreira, P.J.T.³, Park, S.W.¹

1 Engenharia Química, EPUSP. São Paulo, Brasil. jorgecrucescerro@gmail.com*

2 Laboratório de Papel e Celulose-CT Floresta, IPT. São Paulo, Brasil

3 Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta, Departamento de Engenharia Química Universidade de Coimbra, Pólo II, R. Sílvio Lima, 3030-790 Coimbra, Portugal

RESUMO

A celulose nanofibrilada (CNF) produzida a partir de biomassa tem ganhado a atenção devido a sua natureza biodegradável, às altas propriedades mecânicas, ao seu potencial valor económico e por ser produto renovável, com muito interesse científico e comercial. Quando usadas em massa, têm-se dois grandes inconvenientes. O primeiro é o alto custo de produção das CNF, devido ao elevado consumo de energia durante sua produção. No entanto, pré-tratamentos químicos e/ou enzimáticos podem ser utilizados para reduzir o consumo de energia. O segundo, é a limitada retenção das CNF na matriz do papel e, principalmente, o impacto negativo na retenção durante o fabrico de papel. A adição de polieletrólitos adequados, junto com as CNF, podem ser empregados para incrementar a retenção das mesmas e limitar a influencia das CNF na drenabilidade. CNF tem sido empregada como aditivo no fabrico de papel, porém no nosso conhecimento o efeito da lignina e dos agentes de retenção e drenagem não têm sido avaliados. Para conhecer os benefícios das CNF na fabricação do papel e, simultaneamente, sua interação com a lignina, uma pasta Kraft de eucalipto industrial deslignificada com o oxigênio (O₂) e CNF produzida a partir do rejeito dos cleaners industriais de uma fábrica Kraft de eucalipto obtida por NaClO oxidação mediada TEMPO, foram utilizados neste estudo. Também, polieletrólitos catiônicos industriais foram utilizados para reter as CNF na matriz do papel. Folhas de laboratório foram preparadas no mesmo grau de refinação em diferentes condições de adição de aditivos químicos e CNF. As propriedades de resistência mecânicas, a opacidade e a porosidade Gurley foram avaliadas. Microscopia electrónica de varredura (SEM) foi empregada para ilustrar a estrutura das folhas formadas. Os resultados mostram que ao utilizar CNF, ou aditivos químicos, separadamente, as propriedades mecânicas aumentam, a opacidade diminui e não tem impacto na porosidade. Quando são fabricados papéis com CNF e agentes de retenção catiônicos junto, a tração, o estouro, a opacidade e a porosidade Gurley, praticamente mantem-se constantes, porém o rasgo aumenta.

PALAVRAS CHAVE: Celulose Nanofibrilada (CNF); Polieletrólitos; Pasta de Celulose; Lignina; Propriedades Físicas; Microscopia.

EFFECT OF CELLULOSE NANOFIBRILS ADDED WITH CATIONIC POLYELECTROLYTE TO PAPERS FROM UNBLEACHED EUCALYPTUS FIBER

Cruces-Cerro, J.^{1*}, D'Almeida, M.L.O.², Ferreira, P.J.T.³, Park, S.W.¹

*1 *Chemical Engineering, EPUSP. São Paulo Brazil. jorgecrucescerro@gmail.com*

2 Paper and Pulp Laboratory-CT Forest, IPT. São Paulo Brazil

3 Faculty of Sciences and Technology University of Coimbra, Portugal

ABSTRACT

Nanofibrillated cellulose (CNF) produced from biomass has gained growing attention due to its biodegradable nature, exceptional mechanical properties and potential economic value to obtain renewable products, with very scientific and commercial interest. When used in mass CNF has two major drawbacks. The first is the high cost of production of CNF, due to the high energy consumption during production. However, chemical and/or enzymatic pre-treatments as well as new refining strategies can be used to reduce the energy consumption. The second drawback is the limited retention of CNF in the paper matrix and, mainly, its negative impact on drainability, during papermaking. The addition of adequate polyelectrolytes, together with the CNF, can be used to increase retention itself and to limit the CNF influence on drainability. CNF has been used as additive in papermaking, but to our knowledge the overall effect of residual lignin and of retention and drainage agents has not yet been evaluated. To access the influence of CNF in papermaking and, simultaneously, its interaction with lignin, an industrial eucalyptus Kraft pulp delignified with oxygen (O₂) and CNF produced from the industrial cleaners rejects of an eucalyptus Kraft mill by NaClO oxidation mediated by TEMPO, were used in this study. Also, industrial cationic polyelectrolytes were used to retain CNF in the paper matrix. Handsheets were prepared in lab with the same freeness and different conditions of chemical additives and CNF addition. The mechanical properties, opacity and Gurley porosity were evaluated. Scanning electron microscopy (SEM) was used to access the structure of the formed sheets. The results show that both CNF and chemical additives, separately, promote the mechanical resistances, decrease the opacity and have no impact on porosity. When manufacturing paper with CNF and the cationic retention agents together, tensile, burst, opacity and Gurley porosity practically remain constant, but tear increases.

KEYWORDS: Nanofibrillated Cellulose (CNF); Polyelectrolytes; Cellulose Pulp; Lignin; Physical Properties; Microscopy.

INTRODUÇÃO

Atualmente, existe um interesse generalizado no estudo das aplicações da celulose nanofibrilada (CNF). A elevada resistência mecânica, cristalinidade e área específica, e o facto de ser um material renovável e biodegradável [1] levou ao estudo das aplicações das CNF em diversas áreas, tais como reforço em compósitos, revestimentos, medicina e barreiras de líquidos e gases [2-4].

Um desafio comum na fabricação da celulose nanofibrilada é o elevado consumo de energia. Níveis de consumo de 20 MWh/t de matéria seca, na obtenção de CNF, por processo puramente mecânicos, já foram relatados [5]. Pré-tratamentos podem ser empregados para diminuir a energia utilizada na fabricação das CNF, entre eles, o pré-tratamento de oxidação mediada TEMPO [6]. Permite a diminuição do consumo de energia, durante a produção das CNF, alcançando nanofibras de tamanho inferior aos processos mecânicos, obtendo um incremento nas propriedades das CNF.

Papéis Kraftliner são produzidos, principalmente, a partir de celulose Kraft marrom de pinus com gramaturas de 30 a 200 g/m², geralmente. Estes apresentam como principais propriedades a elevada resistência à tração, ao estouro e ao rasgo. Essas propriedades físico-mecânicas – juntamente com a gramatura, espessura e umidade – conferem ao papel a qualidade necessária para atender as necessidades a que se destina. Além de celulose marrom, no fabrico de papéis Kraftliner, são usados aditivos químicos na suspensão de fibras, tais como amidos, colas e polieletrólitos catiônicos. Os dois primeiros são empregados, principalmente, para aumentar a resistência do papel a seco e a úmido. Os últimos são utilizados para melhorar a agregação/floculação e, conseqüentemente, a retenção de finos e minerais durante o fabrico do papel. Se os polieletrólitos catiônicos têm baixo/médio peso molecular e elevada densidade de carga, os mecanismos de agregação de partículas funcionam por mecanismos de mosaico – patching. Se tiverem alto peso molecular, e média ou baixa densidade de carga, a agregação das partículas envolve a formação de pontes [7].

O uso das CNF no papel é uma das mais promissoras áreas de aplicação, esperando-se que estes materiais encontrem muitas implementações em escala comercial num futuro próximo e seu uso têm sido bem documentado [8]. Quando usadas como aditivo em massa incrementam as propriedades mecânicas, a reologia, a maciez a resistência ao ar e a densidade do papel. Trabalhos observaram que as CNF melhoram a retenção de cargas minerais na formação de papel [9]. Também foram utilizados auxiliares de retenção catiônicos junto com CNF para avaliar sua influência na drenagem [10]. CNF têm sido empregadas em pastas TMP [5] e branqueadas [9-11], entretanto não tem sido estudada sua adição em pastas não branqueadas, tais como as usadas em fabricação de Kraftliners, nem avaliada sua interação com os aditivos químicos empregados na fabricação destes papéis.

Como comentado, poucos ou nenhum trabalho centram suas pesquisas em estudar a interação das CNF e dos polieletrólitos catiônicos em pastas não branqueadas. Assim, o objetivo deste estudo é conhecer a influência destes aditivos e sua interação com a lignina na fabricação de papéis Kraftliner a partir de fibras curtas de eucalipto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Seleção das matérias primas

Pasta não branqueada de eucalipto (UHKP), deslignificada com oxigênio (O₂), com número Kappa 9.21 e viscosidade intrínseca 845 dm³/kg, foi obtida de uma fábrica de

celulose do Brasil na saída da torre de pasta marrom. Da mesma fábrica, adquiriu-se o resíduo celulósico da saída dos *cleaners*.

Foram utilizados aditivos químicos de fabricação de papéis Kraftliner, doados por um produtor de pasta Kraft não branqueada de pinus (USKP). Na Tabela 1 se apresentam os aditivos químicos e sua descrição:

Tabela 1: Aditivos Químicos utilizados

Aditivo	Descrição
Amido	Amido catiônico de milho
Cola	Cola de breu comercial
Poliacrilamida catiônica	Polímero catiônico de retenção de alto peso molecular

Produção das CNF

O rejeito dos *cleaners* foi submetido a tratamento de separação por densidade, lavagem e peneirado em equipamento Somerville para eliminação dos possíveis contaminantes e minerais e obtenção dos finos de celulose branqueados. Antes e depois do tratamento de separação por densidade, lavagem e peneiramento foi determinado o teor de cinzas (norma ISO 1762:2015) para conhecer a eficiência da limpeza.

Os finos de celulose foram pré-tratados com NaClO e quantidades catalíticas de TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperdina-1-oxyl radical) e NaBr de acordo com o método descrito na literatura [12]. Em seguida, foram passados através de um homogeneizador uma vez a 500 bar e outra vez a 1000 bar.

Preparação dos materiais

Foram realizadas curvas de refinação em refinador PFI conforme norma ISO 1762: 2015 com a pasta celulósica a 0, 2000 e 4000 PFI. Por outra parte, a pasta também foi refinada em refinador Valley (ISO 5264-2:2011) até atingir o Schopper utilizado pelo fornecedor de químicos na fabricação de Kraftliner [34°SR (1,00)] e empregada como substrato fibroso. Após desintegração, a pasta celulósica foi diluída até uma consistência de 1% em água de osmose.

Formação de Folhas

Folhas de papel de laboratório foram produzidas em formador de folhas, modelo PFI do *Norwegian Pulp and Paper Research Institute*, a 0, 2000 e 4000 PFI. Com a pasta refinada a 34°SR, foram realizadas folhas de laboratório em diferentes condições de adição de aditivos químicos. Todas as folhas foram produzidas seguindo os requisitos da norma ISO 5269-1: 2005. As formulações que contêm fibras, CNF, amido e cola e polímero foram preparadas de modo que folhas de laboratório tivessem um peso total de 90 g/m².

Inicialmente, uma mistura da suspensão de fibras com ou sem CNF foi preparada e, após 120 segundos de agitação magnética, foi adicionada a mistura de amido/cola. Após 115 s (um tempo total de 295 s a partir do início do processo de mistura) foi adicionado a poliacrilamida catiônica e a mistura agitada durante mais 5 s. A mistura foi, em seguida, transferida para o formador de folhas. As quantidades de cada componente adicionado em cada série de experiências são apresentados na Tabela. 2:

Tabela 2: Condições e quantidades de cada componente utilizado na formação de folhas

Condição	CNF (%)	Amido (%) e Cola (%)	Poliacrilamida catiônica (%)
Referência	0	0	0
1	1	0	0
2	2	0	0
3	3	0	0
4	0	1,00 + 0.12	0.02
5	0	0.50 + 0.06	0.02
6	2	1,00 + 0.12	0.02
7	2	0.50 + 0.06	0.02

Ensaio nas Folhas Formadas

Após condicionamento das folhas de papel realizadas (ISO 187:1990), nas diferentes condições de formação, foram realizados os ensaios de laboratório descritos na Tabela 3:

Tabela 3: Ensaio e norma utilizada

Ensaio	Norma
Gramatura	ISO 536: 2012
Índice de Tração	ISO 1924-2: 2008
Índice de Rasgo	ISO 1974:2012
Índice de Estouro	ISO 2758: 2014
Opacidade*	ISO 2471: 2008
Resistência ao ar Gurley*	ISO 5636-5: 2013

*Nota: Não foi determinada na condição Referência (Tabela 2)

Para analisar a estrutura das folhas formadas, amostras foram cortadas e revestidas com uma fina camada de ouro. Posteriormente, foi realizada microscopia eletrônica de varredura (SEM) na condição 0 e 1 em um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo marca FEI modelo Quanta 400, com detector INCA PentaFETx3.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Limpeza do rejeito dos *cleaners*

Antes do tratamento de limpeza, o rejeito dos *cleaners* apresentou um teor de cinzas de 22,38 (0,71), após o tratamento apresentou um resultado de 3,34 (0,05), portanto considerou-se que a limpeza foi completa, obtendo os finos do processo.

Caracterização da Pasta

Na Figura 1 se apresentam as curvas de refinação a 0, 2000 e 4000 PFI para os índices de tração e estouro (esquerda) e para o índice de rasgo e porosidade Gurley (direita). Observa-se que a medida o a pasta é refinada os índices de resistência mecânica aumentam, como esperado. Da mesma forma a maior grau Schopper, a permeabilidade ao ar diminui, maior a resistência ao ar Gurley (Fig.1, esquerda). No entanto, não se observa uma queda importante da opacidade, a qual têm valores de 97.36 (0.10), 96.86 (0.09), 96.68 (0.17), para 0 PFI, 2000 PFI e 4000 PFI, respetivamente.

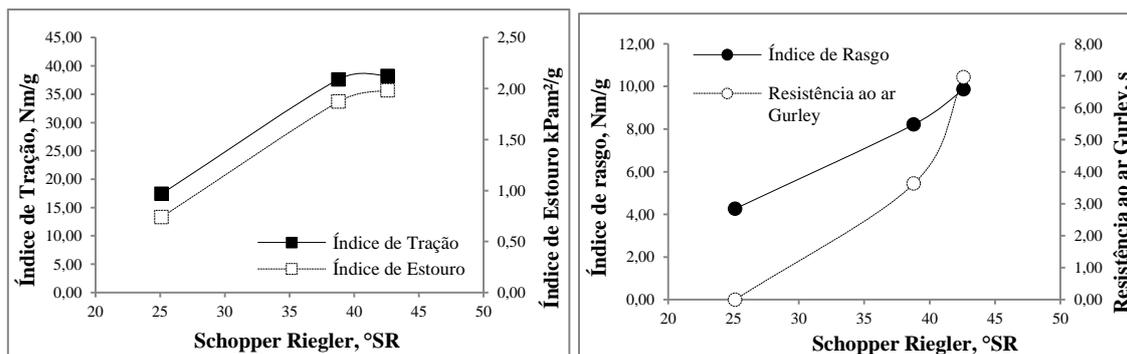


Figura 1: Curvas de refinação para os índices de tração e estouro (esquerda) e para o índice de rasgo e a resistência ao ar Gurley (direita)

A Tabela 4 mostra os efeitos de adição de CNF e/ou aditivos químicos, nas diferentes condições realizadas, para os índices de tração rasgo e estouro. Observa-se que a adição de CNF incrementa as propriedades das folhas formadas. No entanto, o acréscimo da quantidade de CNF utilizadas (de 1% para 2% e para 3%), não apresenta um aumento significativo dos índices de resistência.

Tabela 4: Índices de tração, rasgo e estouro nas condições de formação de folhas

Condição	Referência	1	2	3	4	5	6	7
Índice de Tração (N.m/g)	32.14 (2.50)	42.71 (3.99)	44.81 (3.01)	44.00 (3.11)	46.21 (4.41)	39.60 (2.20)	34.19 (1.93)	34.79 (3.00)
Índice de Rasgo (N.m²/g)	7.24 (0.73)	9.92 (1.08)	9.59 (1.08)	10.57 (0.87)	12.77 (0.39)	8.88 (0.65)	10.85 (1.08)	10.69 (1.07)
Índice de Estouro (kPa.m²/g)	1.83 (0.16)	2.64 (0.19)	2.72 (0.40)	2.78 (0.11)	3.20 (0.44)	2.39 (0.48)	1.88 (0.32)	1.93 (0.36)

Comparando as condições 4 e 5 entre si, nota-se (Tabela 4) que a redução da quantidade de amido e cola na formação de folhas, diminui os índices de resistência mecânica apresentando uma queda maior no índice de rasgo -30% menos na condição 5 com respeito a 4, aproximadamente.

Observa-se na Tabela 4 que ao adicionar CNF e aditivos químicos na formação de folhas (condições 6 e 7), os resultados são semelhantes entre si. Nas mesmas condições, os índices de tração e estouro são similares aos obtidos na condição referência (sem CNF e químicos), porém o índice de rasgo aumenta. Por outro lado, nota-se que ao usar aditivos e CNF na formação de folhas (condições 6 e 7), os valores dos índices de resistência mecânica, exceto rasgo, têm valores inferiores aos obtidos com a adição de CNF e similares aos da condição referência. As CNF fazem ligações de pontes de hidrogênio com as fibras aumentando os índices de resistência. No entanto, quando usadas CNF e aditivos químicos, aparentemente, há floculação das CNF por efeito dos aditivos, não afetando, às propriedades mecânicas das folhas formadas.

Na Tabela 5 se apresentam os resultados para a opacidade e porosidade Gurley nas condições de formação de folhas escolhidas. Observa-se que a opacidade apresenta valores semelhantes em todas as condições de formação de folhas e similares aos obtidos na curva de refinação a 0 PFI, 2000 PFI e 4000 PFI -97.36 (0.10), 96.86 (0.09), 96.68 (0.17), respectivamente. Portanto, não houve mudanças significativas na opacidade, nas condições de formação de folhas utilizadas, com respeito à pasta original. A porcentagem de CNF, com respeito proporção de fibras, utilizada neste

estudo é pequena, não modificando significativamente a opacidade. Brodin *et al.* (2014) descrevem que a adição em massa de CNF, na formação do papel, reduz a área de superfície específica na folha e, portanto, reduz o coeficiente de dispersão da luz diminuindo a opacidade. Entretanto, note-se que nesses autores a proporção de CNF com respeito às fibras é 4% ou superior.

Tabela 5: Opacidade e Resistência ao ar Gurley das condições escolhidas

Condição	1	2	3	4	5	6	7
Ensaio							
Opacidade (%)	95.74 (0.55)	96.13 (0.23)	96.14 (0.12)	96.72 (0.19)	96.83 (0.12)	96.16 (0.30)	96.23 (0.22)
Resistência ao ar Gurley (s)	7.35 (0.47)	7.57 (0.28)	8.65 (0.36)	2.38 (0.56)	1.95 (0.26)	4.45 (0.49)	4.84 (0.46)

Comparando os resultados obtidos para a resistência ao ar (Tabela 5) com a curva de refino (Figura 1), nota-se que ao adicionar CNF a porosidade diminui, provavelmente, ao adicionar CNF aumenta o número de ligações (H-H), fechando a folha de papel, aumentando a resistência ao ar. Ao utilizar aditivos químicos (condições 4 e 5) a porosidade mantém-se constante. As condições 6 e 7 (CNF e aditivos) têm valores compreendidos entre as folhas produzidas com CNF ou com aditivos. Eriksen *et al.* (2008) obtiveram uma queda da permeância ao ar quando adicionadas CNF em pastas TMP.

A Figura 2 apresenta microfotografias SEM do papel formado na condição 0 [34°SR (1,00)] e mostra os efeitos do refino na pasta celulósica. Observa-se (Fig. 1A) o colapso das fibras devido às forças mecânicas envolvidas durante o processo da refinação. Na Figura 1B nota-se o efeito de corte que exerce a ação mecânica sobre as fibras, o qual permite a entrada de água, determinante na fibrilação externa e interna. Na mesma figura também se observa a remoção parcial da camada S1, mostrando-se na superfície das fibras as fibrilas.

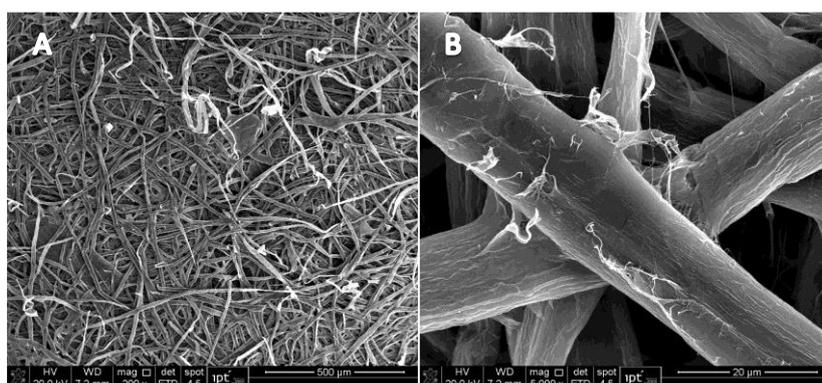


Figura 2: Imagens SEM de papel formado na condição 0 (34 °SR). A) aumento de 200x; B) aumento de 5000x

A Figura 3 apresenta imagens SEM da pasta celulósica com 1% de CNF, utilizadas em massa durante a formação do papel. Observa-se a formação de partículas “esféricas”, de um tamanho aproximado de 5 µm (Fig. 3D), as quais, possivelmente, são aglomerados de CNF. A elevada área específica destas faz que as forças de atração entre CNF-CNF sejam maiores que entre fibra-CNF, formando estes aglomerados “esféricos”.

Aprecia-se na Figura 3, que o “aglomerado de CNF” forma uniões com partes removidas da parede da fibra, o motivo mais provável é a elevada quantidade de

grupos hidroxilo (OH⁻) das CNF. Os grupos OH⁻ ligam junto com as fibras celulósicas, por meio de pontes de hidrogênio. Pode ser que a presença das CNF na pasta celulósica aumenta a interação de fibras de celulose por aumento de ligações entre as CNF e as fibras, durante a formação da folha de papel, criando mais ligações, obtendo propriedades mecânicas semelhantes às obtidas com maiores energias de refinação.

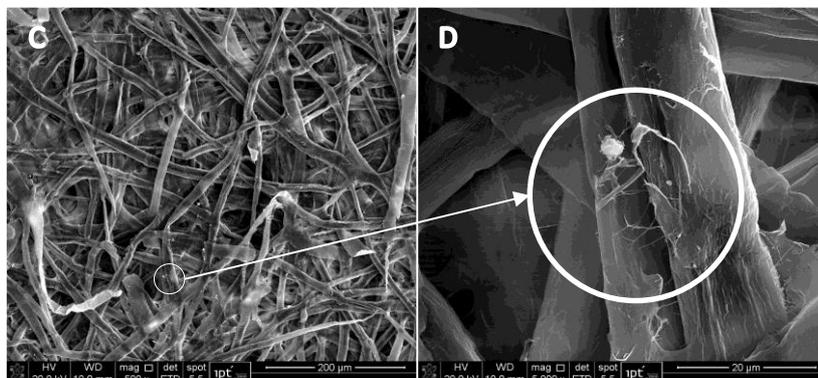


Figura 3: Imagens SEM de papel formado na condição 1 (34 °SR), adição de 1% de CNF. C) aumento de 200x; D) aumento de 5000x

Estudos de adição de CNF em pastas CTMP e TMP tiveram incrementos importantes nas propriedades mecânicas [5, 13]. No entanto, neste trabalho observaram-se aumentos moderados dos índices de resistência, quando usadas CNF. Pastas CTMP e TMP têm lignina com características diferentes às pastas Kraft, além disso, a pasta utilizada tem número Kappa 9,21, por ser pasta pré-branqueada. Da mesma forma, pelo processo de pré-branqueamento, a lignina da pasta utilizada é diferente de ligninas de pastas marrons, obtidas na saída do digestor e com elevados números Kappa. Notam-se importantes a realização de estudos em pastas com alto teor de lignina para saber como esta influência a adesão das CNF no papel.

CONCLUSÕES

O uso de CNF em pasta não branqueada incrementa as propriedades de resistência mecânica até valores semelhantes aos obtidos quando utilizados aditivos químicos de fabricação de papéis Kraftliner, provavelmente é devido ao aumento de ligações OH⁻. Contudo, o aumento do percentual das CNF, com respeito à pasta celulósica, não incrementa as propriedades do papel. Ao observar as imagens SEM, a explicação pode ser um aumento de aglomerados de CNF. Por outro lado, quando usadas CNF junto com aditivos químicos os valores das propriedades são semelhantes aos de papel referência, a exceção do rasgo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a pelo apoio e ao IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) pelas instalações de laboratório.

BIBLIOGRAFIA

1. Eichhorn, S., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N., Capadona, J., Rowan, S., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A., Bismarck, A., Berglund, L. and Peijs, T. "Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites", **J. Mater. Sci**, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.

2. Kleem, D., Krammer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A. "**Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials**". *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, p. 5438-5466, 2011.
3. Mathew, A.P., Oksman, K. "Cellulose Nanocomposites for Ligament Replacement". In: **Production and Applications of Cellulose Nanomaterials**, ed: Postek, M.T., Moon, R.J., Rudie, A., Bilodea, M.A. TAPPI Press, p. 219-222, 2013.
4. Zhou, Y. M., Fu, S. Y., Zheng, L. M., Zhan, H. Y. "Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films", **eXPRESS Polymer Letters**, v. 6, n. 10, p. 794–804. 2012.
5. Eriksen, Ø, Syverud, K., Gregersen, Ø. "The Use of Microfibrillated Cellulose Produced from Kraft Pulp as Strength Enhancer in TMP Paper", **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 23, n. 3, p. 299-304, 2008.
6. Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H. "TEMPO-oxidized cellulose nanofibers", **Nanoscale**, v. 3, p. 71-85, 2011.
7. Rojas, J.O.J., Hubbe, M.A. "The Dispersion Science of Papermaking", **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 25, n. 6, p. 713-722, 2004.
8. Brodin, F.W., Gregersen, O.W., Syverud, K. "Cellulose nanofibrils: challenges and possibilities as a paper additive or coating material: a review", **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 29, n. 1, p. 156-166, 2014.
9. Nunes, T., Lourenço, A.F., Amaral, J.L., Gamelas, J.A.F., Ferreira, P.J.T. "Influence of CNF and PCC on the Wet-Web Resistance". In: **1st International Workshop on Biorefinery of Lignocellulosic Materials (IWBLCM)**, Córdoba (Spain), 2015.
10. Ämmälä, A., Liimatainen, H., Burmeister, C.; Niinimäki, J. "Effect of tempo and periodate-chlorite oxidized nanofibrils on ground calcium carbonate flocculation and retention in sheet forming and on the physical properties of sheets", **Cellulose**, v. 20, p. 2451-2460. 2013.
11. Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J., Laine, J. "Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength", **Cellulose**, v. 17, n. 5, p. 1005-1020, 2010.
12. Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A. "Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose", **Biomacromolecules**, v. 8, p. 2485-2491, 2007.
13. Mörseburg, G.K., Chinga-Carrasco, G. Assessing the combined benefits of clay and nanofibrillated cellulose in layered TPM-based sheets. **Cellulose**, v. 16, p. 795-806, 2009.