

# UTILIZAÇÃO DE POLIELETRÓLITO EM ASSOCIAÇÃO COM NANOCRISTAIS DE CELULOSE COMO ALTERNATIVA PARA MELHORAR A RESISTÊNCIA DO PAPEL

Autores\*: Deusanilde de Jesus Silva<sup>1</sup>  
José Mauro de Almeida<sup>2</sup>  
Rubens Chaves de Oliveira<sup>3</sup>  
Juliana Cristina da Silva<sup>3</sup>  
Abelardo Barreto de Mendonça Neto<sup>1</sup>

## RESUMO

Estruturas constituídas por polieletrólito catiônico e nanocristais de celulose aniônicos em diferentes razões de carga,  $q+/q-$ , foram formadas para aplicação na melhoria das propriedades de resistência de papéis manuais feitos em laboratório. Na confecção dos papéis foi utilizada celulose branqueada de eucalipto com baixo teor de finos. Amostra de amido catiônico foi utilizada como o polieletrólito a ser associado com nanocristais isolados de fibras de algodão. Todo o trabalho foi realizado com base nas densidades de carga de ambos os materiais envolvidos, amido catiônico e nanocristais de celulose. Foi realizado teste referência para efeito de comparação. Resultados de índice de tração do polieletrólito catiônico ( $9,8 \text{ N.m.g}^{-1}$ ) e de nanocristais de celulose ( $9,1 \text{ N.m.g}^{-1}$ ) adicionados de forma isolada resultaram mais elevados do que o teste referência ( $8,2 \text{ N.m.g}^{-1}$ ).

A associação do polieletrólito catiônico com os nanocristais de celulose aniônicos em diferentes razões de carga,  $q+/q-$ , resultou em suspensões com densidades de carga de equilíbrio diferentes quando comparadas às suspensões com os constituintes originais de forma isolada. Isso possibilitou a formação de estruturas com as densidades de carga desejadas, ou seja, com residual positivo para adsorção nas superfícies das fibras. Melhor resultado de índice de resistência à tração foi alcançado quando o valor da densidade de carga das estruturas em dispersão esteve próximo da neutralidade,  $q+/q- = 100/100$ .

**Palavras-chave:** Adsorção em interface sólido-líquido, amido catiônico, estruturas de polieletrólito e nanocristais de celulose, nanocristais de celulose aniônicos, resistência do papel

## INTRODUÇÃO

A resistência a seco de papéis de imprimir e escrever é considerada uma das propriedades mais importantes. Alternativas comerciais para aumentar essa propriedade são a aplicação de energia mecânica às fibras e a utilização de aditivos químicos, tais como o amido catiônico e as poliácridamidas. Têm sido estudadas alternativas não comerciais para melhorar a resistência do papel; por exemplo: as que fazem uso de estruturas poliméricas, associadas ou não, contendo cargas positivas e negativas tais como polianfóteros [Hubbe *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2010], complexos de polieletrólitos [Silva *et al.*, 2012; Yamaguchi *et al.*, 2008; Heermann *et al.*, 2006; Gärdlung *et al.*, 2003; Gernandt *et al.*, 2003] e polieletrólitos em multicamadas adicionados sobre os materiais celulósicos [Eriksson *et al.*, 2006]. Esses trabalhos mostraram que a associação de aditivos de cargas opostas na formação de estruturas alcançou melhores resultados do que aqueles resultantes do uso desses aditivos de forma isolada. Gärdlung *et al.* (2003) utilizaram estruturas formadas com o polímero catiônico poliamida-poliamina-epicloridrina (PAE) com o polímero aniônico carboximetilcelulose (CMC) para aumentar a resistência do papel. As estruturas foram formadas com diferentes proporções de polieletrólitos catiônico e aniônico de forma a alcançar diferentes razões entre as cargas positiva e negativa,  $q+/q-$ . Os autores verificaram que a adição das estruturas às fibras durante o preparo da massa de papel conduziu a aumento significativo de sua resistência em comparação a folhas preparadas com polieletrólito catiônico somente. Além disso, os autores observaram

## \* Referências dos autores:

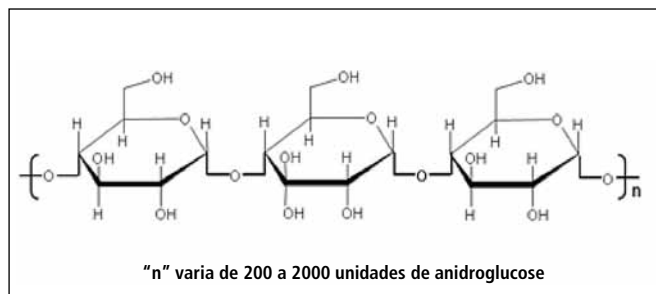
1. Universidade Federal de Viçosa, DEQ, Av. P.H. Rolfs, s/n, Viçosa, MG, Brasil, CEP: 36.570-000
2. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, CCAAB, Rua Rui Barbosa, 710, Centro, Cruz das Almas, BA, Brasil, CEP 44.380-000
3. Universidade Federal de Viçosa, DEF, Av. P.H. Rolfs, s/n, Viçosa, MG, Brasil, CEP: 36.570-000

**Autor correspondente:** Deusanilde de Jesus Silva. E-mail: deusanilde@gmail.com

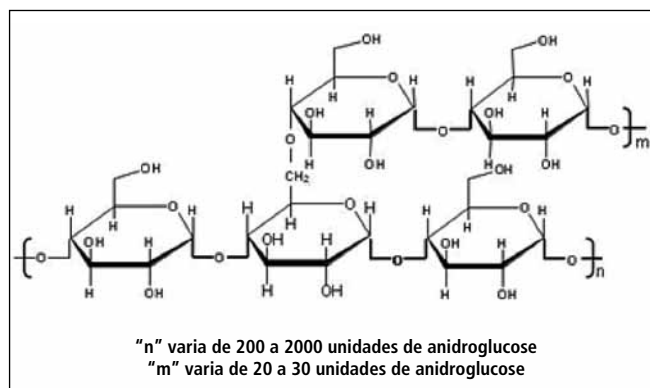
aumento da resistência do papel com o aumento da razão  $q+/q-$  nas estruturas. Valor mais elevado de resistência foi atingido com o polieletrólito aniônico neutralizado em 60% ( $q+/q- \sim 0,6$ ) [Gårdlung *et al.*, 2003]. Resultados semelhantes foram encontrados por Heermann *et al.* (2006) utilizando o polieletrólito catiônico cloreto de dialildimetil amônio (poli-DADMAC) e o polieletrólito aniônico carboximetilcelulose (CMC) para formação das estruturas com diferentes razões  $q+/q-$ . Esses autores observaram aumento na resistência do papel com o aumento da razão  $q+/q-$ , com a maior resistência alcançada quando essa razão atingiu 40% de substituição ( $q+/q- \sim 0,40$ ). A partir deste ponto houve redução na resistência. Estudos realizados por Silva *et al.* (2012) utilizando amido catiônico como polieletrólito positivo associado a carboximetilcelulose (CMC) como polieletrólito negativo também mostraram que a formação de estruturas contribuía para o aumento da resistência do papel em comparação a polieletrólitos aplicados de forma isolada. Melhor resultado foi obtido quando a razão  $q+/q-$  se situava próximo à neutralidade, ou seja, com o amido totalmente neutralizado pelo CMC. Em 2010, Silva *et al.*, estudando a aplicação de polianfóteros como agente de resistência a seco, obtiveram os melhores resultados quando esse polímero se encontrava próximo ao ponto isoelétrico ( $q+/q- = 1$ ). Considerando os resultados reportados na literatura para o uso de estruturas formadas de compostos com densidades de cargas positiva e negativa, o objetivo principal deste trabalho tem sido o de utilizar estruturas formadas pela associação de polieletrólito catiônico com nanocristais de celulose aniônicos como agentes de resistência a seco do papel. Neste trabalho, nanocristais de celulose obtidos de fibras de algodão foram isolados para utilização em associação com amido catiônico.

## MÉTODOS

Para a formação das estruturas com diferentes razões de densidade de carga  $q+/q-$  foram utilizados amido catiônico modificado  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  e suspensão de nanocristais de celulose obtida a partir da hidrólise ácida de algodão. O amido modificado foi fornecido pela Corn Products Brasil Ltda. A amostra tem teor máximo de cinzas de 2,0%, umidade de 10% e grau de substituição (DS) de 0,035 a 0,042. De acordo com o fornecedor, o amido catiônico apresenta 27% de amilose (**Figura 1**) e 73% de amilopec-



**Figura 1.** Ilustração da estrutura da amilose



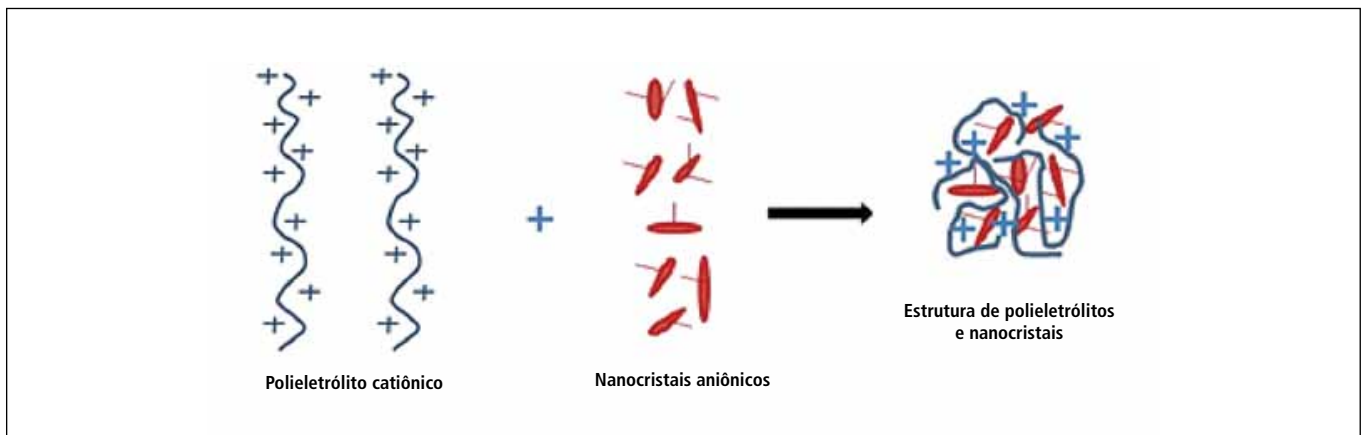
**Figura 2.** Ilustração da estrutura da amilopectina

tina (**Figura 2**). As soluções de amidos foram preparadas com concentração de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  para todos os testes.

Neste estudo foi utilizada polpa kraft comercial de eucalipto branqueada e pré-tratada para avaliar resultados da aplicação de estruturas formadas com amido catiônico e nanocristais de celulose como agentes de resistência a seco do papel. O pré-tratamento foi realizado de acordo com o método sugerido por Silva *et al.* (2009). A polpa foi lavada com excesso de água corrente através de tela malha 100 mesh com o objetivo de reduzir o teor de finos. Após esta etapa foi coletada amostra para realizar análise com Galai CIS100 para determinar o teor de finos. A polpa pré-tratada apresentou, em média, 3,3% de finos. A suspensão foi desaguada por centrifugação e a polpa pré-tratada úmida foi acondicionada em saco de polietileno posto sob refrigeração ( $4^\circ\text{C}$ ). O teor de umidade foi determinado em triplicata. Água destilada foi utilizada na preparação do polieletrólito e na suspensão de nanocristais de celulose. Água filtrada foi utilizada na preparação das folhas manuais de papel em laboratório. Soluções aquosas de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico, ambas com concentração de 0,1 N, foram usadas para ajuste do pH. Cloreto de sódio 1 M foi utilizado para ajustar a força iônica da solução de polieletrólito e da suspensões de fibras. Soluções padrão de polieletrólitos aniônico e catiônico com concentração 0,001 N foram usadas na análise para determinação da densidade de carga do amido catiônico e da suspensão de nanocristais de celulose, respectivamente. Todos os reagentes químicos inorgânicos utilizados neste estudo foram de grau analítico.

## Preparação da suspensão de nanocristais de algodão

A suspensão de nanocristais de celulose de algodão foi preparada com base em método descrito por Silva *et al.* (2011) e Vieira *et al.* (2012). Foi inicialmente realizada uma extração sólido-líquido de aproximadamente 6g de algodão com acetona em aparelhagem tipo Soxhlet, com 6 ciclos por hora durante 4 h. Após secagem em capela por 3h a temperatura ambiente para evaporação da acetona fez-se secagem em dessecador com sílica gel por 24h, o algodão foi submetido ao processo de isola-



**Figura 3.** Ilustração da formação das estruturas de polieletrólito e nanocristais

mento conforme Silva *et al.* (2011) e Vieira *et al.* (2012). Foram realizadas duas hidrólises de aproximadamente 3g cada para utilização nos testes iniciais e na formação das estruturas; adsorção nas superfícies das fibras e posterior formação de folhas para testes de tração. Foram obtidas suspensões de nanocristais com pH de aproximadamente 5,5, sendo 250 mL para cada 3g, totalizando 500 mL.

#### Caracterização microscópica dos nanocristais de algodão

Os nanocristais foram avaliados mediante imagens em microscópio de transmissão de elétrons modelo Zeiss EM 109, 80 kV. Após ser submetida a 20 minutos de ultrassom com frequência de 42 kHz em aparelho convencional de fabricação da Cristófoli, uma gota de suspensão foi disposta em filme de Formvar 0,4% suportado por grade de níquel de 300 mesh. A gota ficou na grade por dois minutos. O excesso de líquido foi removido com papel filtro, e a reação foi coberta com uma gota de acetato de uranila 2% por dez minutos. Foram preparadas três amostras, que foram secadas durante a noite em dessecador com sílica gel e, em seguida, feitas as imagens.

#### Determinação da turbidez

Medições de turbidez das soluções de polieletrólitos catiônicos, da suspensão de nanocristais aniônica e das dispersões com a associação desses dois químicos, com valores fixos de pH e de força iônica de 7 e de 10 mM NaCl, respectivamente, foram realizadas com auxílio de turbidímetro portátil da Policontrol, modelo AP 2000 IR.

#### Determinação da densidade de carga da solução de amido e da suspensão dos nanocristais

Alíquotas de aproximadamente 10g da solução de amido catiônico 200 mg.L<sup>-1</sup> (polication) e da suspensão de nanocristais (polianion) tal qual foram obtidas nos processos de isolamento, foram tituladas com solução padrão de polieletrólito de cargas opostas, ambas 0,001 N, até a neutralização com o auxílio

do Analisador de Carga da Test Machine Inc., TMI. As densidades de carga das suspensões de fibras sem polieletrólito (referência) - e após o processo de adsorção de cada teste -, foram medidas da mesma maneira para avaliação da adsorção. Duas repetições foram realizadas para cada teste.

#### Quantificação do volume de suspensão de nanocristais necessário para neutralizar a solução de polieletrólito catiônico

As razões entre a solução de polieletrólito catiônico e a suspensão de nanocristais de celulose, q+/q-, foram determinadas por titulação potenciométrica de 10g de solução de amido catiônico, 200 mg.L<sup>-1</sup>, com a suspensão de nanocristais aniônica. A partir desses resultados, foram encontrados os volumes da suspensão de nanocristais de celulose necessários para alcançar as razões q+/q- estudadas, 100/0, 100/50, 100/100 e 0/100.

#### Preparação das estruturas

Para as razões 100/50 e 100/100, volume da solução de amido contendo o equivalente a 2% do aditivo base polpa seca de celulose foi neutralizado em 50% da carga e em 100% da carga inicial do amido, respectivamente. Inicialmente, a solução de amido foi colocada em um bquer contendo água destilada. Sob agitação, o volume da suspensão de nanocristais correspondente à razão pré-estabelecida foi adicionado. O tempo de incubação foi de 5 min. O pH e a força iônica do meio foram, respectivamente, de 6,5±0,3 e de 10±0,5 µS/cm. A **Figura 3** ilustra a formação das estruturas.

Para o teste com o amido catiônico somente, q+/q- =100/0, ou com a suspensão de nanocristais, q+/q- =0/100, e para o teste referência, q+/q- =0/0, o procedimento de preparação cumprido foi o mesmo. Os cálculos foram feitos previamente, a partir da concentração da solução de amido, 200 mg.L<sup>-1</sup>, e considerando que a cada teste de determinação da carga foram utilizados aproximadamente 10 mL da solução de amido. Neste caso, 0,002 g de amido foram neutralizados de fato com aproximadamente 405 µL da suspensão de nanocristais. Considerando

**Tabela 1.** Volumes da solução de amido, da suspensão de nanocristais e de água destilada utilizados nos testes

q+/q-	Volume da solução de amido, mL	Volume da suspensão de nanocristais, mL	Volume de água destilada, mL
0/0	0	0	200
100/0	16	0	184
100/50	16	32,4	151,6
100/100	16	64,8	119,2
0/100	0	64,8	135,2

estes dados, foram calculados os volumes da solução de amido e da suspensão de nanocristais de celulose necessários para todos os tratamentos com base em 16 g de polpa seca (**Tabela 1**). O volume de água destilada previamente adicionado ao béquer foi o necessário para que, somado aos volumes da solução de amido e da suspensão, fosse obtido o total de 200 mL.

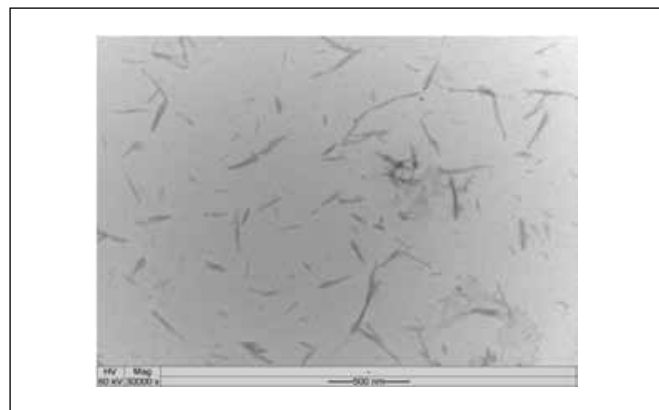
**Adsorção das estruturas na superfície das fibras**

À suspensão de fibras, previamente desagregada (1% de consistência a 10.000 rpm) com ~0,22% de consistência e com pH e força iônica ajustados em ~6,5 e ~70  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  respectivamente, foi adicionado o conteúdo com as estruturas formadas por amido e nanocristais. A consistência foi ajustada para 0,2%. Todo o conteúdo foi agitado durante 10 min para adsorção nas superfícies das fibras. Em seguida foram formadas folhas manuais segundo norma TAPPI T205. Após o tempo de adsorção, uma alíquota da suspensão foi retirada para avaliação da adsorção. A resistência à tração foi medida segundo a norma TAPPI T404. Os testes de resistência foram realizados com seis repetições.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

**Caracterização dos nanocristais em microscopia de transmissão de elétrons**

Conforme mostra a **Figura 4**, nanocristais de fibras de al-

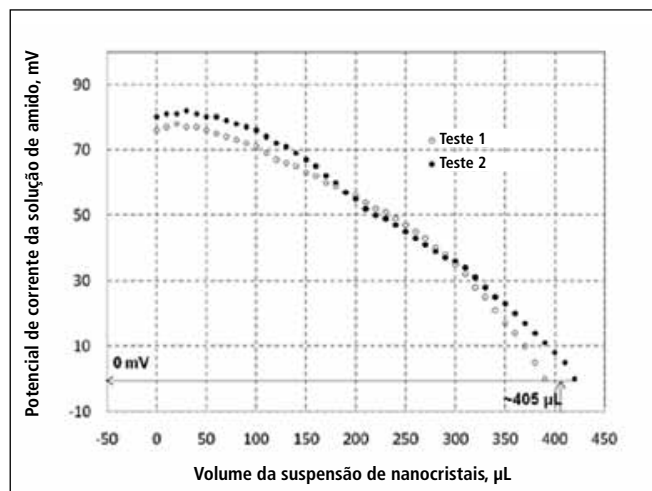


**Figura 4.** Fotomicrografia de nanocristais de algodão em microscópio de transmissão de elétrons, 30.000x

godão podem ser observados de forma individualizada e distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do substrato utilizado (grade de níquel com filme de Formvar). Os nanocristais se apresentaram com aspecto morfológico semelhante aos nanocristais encontrados na literatura, ou seja, em forma de agulhas com elevada relação comprimento/largura (Elazzouzi-Hafraoui *et al.*, 2008).

**Caracterização das estruturas de polieletrólito e de nanocristais de celulose**

As densidades de carga da solução de amido, 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , e da suspensão de nanocristais de algodão foram, respectivamente, +9,3  $\text{mEq}\cdot\text{g}^{-1}$  e -71,5  $\text{mEq}\cdot\text{g}^{-1}$ . Este último valor é normal desde que o processo de isolamento realizado tenha sido feito com ácido sulfúrico. Dessa forma, a suspensão de nanocristais se apresentou, em módulo, com densidade de carga ~7,7 mais elevada do que a solução de amido. Isto refletiu no baixo volume desta suspensão, 405  $\mu\text{L}$ , para neutralizar ~10g de solução de amido, 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , conforme mostra a **Figura 5**. A formação das estruturas com o polieletrólito catiônico e com os nanocristais de celulose pode ser verificada pelo aumento da turbidez da solução (**Figura 6**). Considerando os valores de turbidez dos ma-



**Figura 5.** Titulação potenciométrica da solução de amido com a suspensão de nanocristais

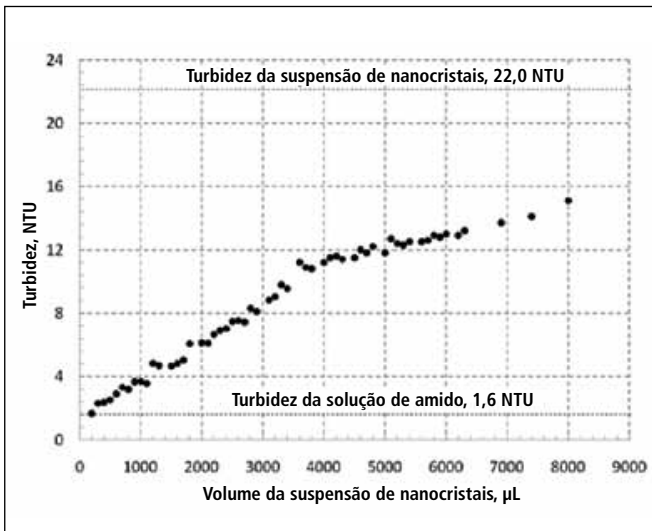


Figura 6. Efeito da adição da suspensão de nanocristais na turbidez

teriais de forma individual, a turbidez da suspensão de amido se apresentou bem inferior àquela da suspensão de nanocristais, 1,6 NTU e 22,0 NTU, respectivamente. Diferentemente do encontrado por Silva *et al.* (2012) para a curva de turbidez quando era adicionada solução de carboximetilcelulose (CMC) à solução de amido catiônico, que apresentou ponto de máxima turbidez de 10,5 NTU. No presente trabalho a turbidez aumentou com a adição da suspensão de nanocristais de celulose (Figura 6). Isso pode ser parcialmente explicado pelo valor mais elevado de turbidez da suspensão de nanocristais utilizada no presente trabalho, 22,0 NTU, em relação à turbidez da solução de CMC utilizada por aqueles autores, 1,25 NTU.

### Efeito da aplicação das estruturas de nanocristais de amido na resistência do papel

O efeito da aplicação das estruturas formadas pelo polieletrólito catiônico, amido e pelos nanocristais de celulose no índice

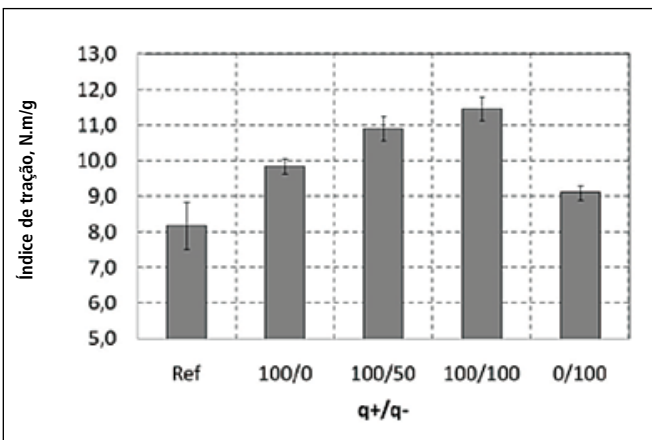


Figura 7. Efeito da razão de polieletrólito catiônico e nanocristais aniônico no índice de tração do papel. O teste referência foi realizado sem adição de qualquer componente

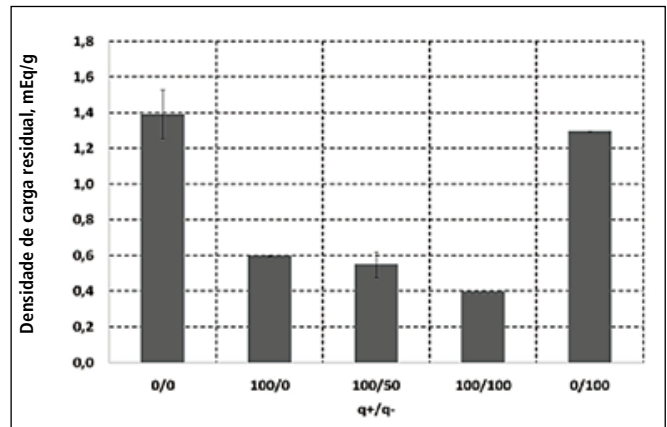


Figura 8. Efeito da razão de polieletrólito catiônico e nanocristais aniônico na densidade de carga do filtrado da suspensão de fibras, após a adsorção

de tração de folhas manuais de laboratório pode ser visto na Figura 7. Nesta figura pode ser verificado que o índice de tração de valor mais alto foi alcançado quando a razão entre cargas positiva e negativa se encontrava próxima da neutralidade,  $q+/q- = 100/100$ . Resultados semelhantes foram encontrados por Silva *et al.* (2012) utilizando amido catiônico de CMC para formação das estruturas. Por outro lado, Heermann *et al.* (2006), utilizando o polieletrólito catiônico cloreto de dialildimetil amônio (poli-DADMAC) e o polieletrólito aniônico carboximetilcelulose (CMC) para formação de estruturas, observaram a maior resistência quando a razão alcançou 40% de substituição ( $q+/q- \sim 0,40$ ). Já Gärdlung *et al.* (2003), utilizando poliamida-poliamina-epicloridrina (PAE) catiônica e carboximetilcelulose aniônica, observaram valor mais elevado de resistência quando o polieletrólito aniônico tinha sido neutralizado em 60% ( $q+/q- \sim 0,6$ ). Os testes realizados neste trabalho com a adição da associação entre os dois materiais,  $q+/q- = 100/50$  e  $q+/q- = 100/100$ , alcançaram melhores resultados do que os materiais utilizados de forma isolada. A adsorção destas estruturas às superfícies das fibras pode ser verificada pelos valores mais baixos de densidade de carga dos filtrados das respectivas suspensões de fibras, após o processo de adsorção, em relação ao teste referência (Figura 8). A adição da solução de amido catiônico isoladamente (100/0) apresentou maior índice de tração do que o resultado apresentado pelos nanocristais de celulose somente. Este fato pode ser explicado pelos valores negativos de densidade de carga apresentados pelas superfícies das fibras (desenvolvidos quando em suspensão aquosa) e pelos nanocristais de celulose de fibra de algodão. Nesta condição, as interações eletrostáticas entre cargas opostas são difíceis de acontecer. Entretanto, de acordo com a Figura 7, apesar de as fibras e de os nanocristais terem a mesma carga, os resultados de índice de tração foram superiores quando comparados ao teste referência,  $q+/q- = 0/0$ . Neste caso, outro tipo de interação pode ter acontecido. Entretanto, isso não foi estudado no presente trabalho.



## CONCLUSÕES

Estruturas de polieletrólito catiônico e nanocristais de celulose de algodão foram formadas para utilização como agentes de resistência a seco do papel. De acordo com os resultados obtidos neste estudo, as seguintes conclusões podem ser feitas:

- A associação de polieletrólitos catiônicos com nanocristais aniônicos foi favorável ao aumento da resistência do papel, aqui medida pelo índice de tração;
- Melhor resultado para índice de tração foi alcançado quando utilizadas estruturas com amido e nanocristais com razão de carga próxima da neutralidade;
- A utilização comercial de estruturas de amido catiônico e

nanocristais de celulose para aumento da resistência do papel deve ser cuidadosamente estudada, pois a etapa de isolamento dos nanocristais ainda é trabalhosa e se encontra em fase de laboratório, apesar de os nanocristais de fibras de algodão serem relativamente fáceis de isolar quando comparados a outras biomassas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos profissionais do Núcleo de Microscopia e Micro-análise (NMM) da Universidade Federal de Viçosa, Karla Gonçalves, Gilmar Valente e Artur Vítor Sousa e Silva, pela colaboração com a microscopia de transmissão de elétrons. Os autores também agradecem o apoio financeiro da FAPEMIG. ■

## REFERÊNCIAS

1. Gärdlund, L.; Wågberg, L.; Gernandt, R. (2003): *Polyelectrolyte complexes for surfacemodificationofwoodfibres II. Influence of complexes on wet and dry strength of paper*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 218 (1),137-149.
2. Gernandt, R.; Wågberg,L.; Gärdlund, L.; Dautzenbergd, H. (2003): *Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres I. Preparation and characterisation of complexes for dry and wet strength improvement of paper*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 213, 15-25.
3. Heermann, M. L.; Welter, S.R.; Hubbe, M.A. (2006): *Effects of high treatment levels in a dry-strength additive program based on deposition of polyelectrolyte complexes: How much glue is too much?* Tappi Journal, 5 (6) 9-14.
4. Hubbe, M., Rojas, O., Sulic, N., Sezaki, T. (2007): *Unique behavior of polyelectrolytes as dry-strength additives*. Appita Journal, 60 (2) 23-32.
5. Silva, D. J.; Rojas, O. J.; Hubbe, M. A.; Park, S. W. (2009): *Adsorption behavior of dry-strength polyampholytes as a function of solution pH*. In PULP AND PAPER INTERNATIONAL CONGRESS & EXPOSITION 42. São Paulo, SP, Brazil. Anais...São Paulo, SP, Brazil.
6. Silva, D. J.; Almeida, J.M.; Oliveira, R.C.; Mendonça Neto, A.B.; Silva, J.C. (2012): *Utilização de complexos de polieletrólitos de fontes renováveis como alternativa para melhorar as propriedades de resistência do papel*. In CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 9-12 Outubro, 2012 – Búzios, RJ, Brasil.
7. Silva, D.J.; D'Almeida, M.L.O., Koga, M.T. (2011): *Nanocristais de celulose fibra branqueada de eucalipto*. In 44ºCongresso de Celulose e Papel, ABTCP, São Paulo.
8. Silva, D.J.; Rojas, O. J.;Hubbe, M. A.; Song, W.P. (2010): *Polyampholytes As Paper Dry Strength Agents*. In XXI TECNICELPA Conference and Exhibition / VI CIADICYP, 12-15 October, Lisbon, Portugal.
9. Elazzouzi-Hafraoui, S.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.-L.; Heux, L.; Dubreuil, F.; Rochas, C. (2008): *The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose*. Biomacromolecules , 9, 57-65.
10. Vieira, A.P.B.; Carvalho, E.G.L.; Neves, M.T.; Silva, D.J.; Almeida, J.M.; Rodrigues, R.C.S.; Mendonça Neto, A.B. (2012): *Produção de Nanocristais de Celulose a partir do aproveitamento de Resíduos de Serraria*. In CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 9-12 Outubro, 2012 – Búzios, RJ, Brasil.
11. Yamaguchi, T.; Silva, D. J.; Hubbe, M. A.; Rojas, O. J. (2008): *The effect of cationic additives on the adsorption of polymapholyte on cellulose*. In 82nd ACS Colloid and Surface Science Symposium, Jun 15-18th ,2008. Raleigh, NC.