Desaguamento de polpa kraft branqueada de fibra curta refinada: por gravidade, vácuo e centrifugação com aplicação de pressão

Parte 2. Efeitos dos aditivos da parte úmida

Dewatering of refined, bleached hardwood kraft pulp by gravity, vacuum, and centrifugation with applied pressure

Part 2. Effects of wet-end additives

[1]**Autores/*Authors***: Martin A Hubbe[1]
Mark Panczyk[1,2]

Palavras-chave: Desaguamento, drenagem, química da parte úmida, retenção de água, vácuo

RESUMO

Conforme testes de drenagem, vários aditivos químicos da parte úmida da máquina de papel afetaram significativamente as taxas de desaguamento por gravidade (grau de refino - freeness), a aplicação de vácuo e o teste de Valor de Retenção de Água Modificado (MWRV). Com a adição de polímeros sintéticos catiônicos de alta-carga nas suspensões fibrosas puderam ser obtidos aumentos relativamente grandes nos índices de desaguamento, incluindo reduções no MWRV. Os resultados foram consistentes com a neutralização da carga e a complexação de polieletrólito dentro das camadas fibriladas das superfícies das fibras. Esses mecanismos parecem ter causado uma menor retenção de água nos espaços entre as fibras após as mesmas terem sido centrifugadas na presença de pressão aplicada. Um tratamento sucessivo com um copolímero catiônico de acrilamida (cPAM), seguido de sílica coloidal, um assim chamado programa de micropartículas, resultou em aceleração muito pronunciada dos desaguamentos por gravidade assim como daqueles auxiliados por vácuo. Embora o sistema de micropartículas tenha produzido, sob certas condições, resultados de MWRV reduzidos, combinações de cPAM e sílica coloidal em níveis elevados aumentaram a quantidade de água retida em mantas de fibras comprimidas após a centrifugação.

Keywords: *Dewatering, drainage, vacuum, water retention, wet-end chemistry*

ABSTRACT

Several wet-end chemical additives significantly affected dewatering rates according to gravity drainage tests (freeness), the application of vacuum, and a modified water retention value (MWRV) test. Relatively large increases in dewatering rates, including reductions in MWRV, were obtained by addition of high-charge synthetic cationic polymers to the pulp suspensions. Results were consistent with charge neutralization and polyelectrolyte complexation within the fibrillated layers of the fiber surfaces. These mechanisms appear to have caused less water to be held in spaces between the fibers after they had been centrifuged in the presence of applied pressure. Successive treatment with a cationic acrylamide copolymer (cPAM), followed by colloidal silica, a so-called microparticle program, resulted in very pronounced acceleration of gravity- and vacuum-assisted dewatering. Though the microparticle system yielded reduced MWRV results under certain conditions, combinations of cPAM and colloidal silica at high levels increased the amount of water retained in compressed fiber pads after centrifugation.

Referências dos Autores: / *Authors' references:*
1 - Departamento de Ciência da Madeira e do Papel, Universidade Estadual da Carolina do Norte, Caixa Postal do Campus 8005, Raleigh, NC 27695-8005 - EUA
Department of Wood and Paper Science, North Carolina State University, Campus Box 8005, Raleigh, NC 27695-8005 - USA
E-mail: hubbe@ncsu.edu
2 - Instituto de Tecnologia de Nova Jersey, Universidade Heights, Newark, NJ, 07102-1982 - EUA
New Jersey Institute of Technology, University Heights, Newark, NJ, 07102-1982 – USA

INTRODUÇÃO

A Parte 1 desta série descreveu um teste do Valor de Retenção de Água Modificado (MWRV) usado para comparar amostras de fibra kraft branqueada de madeira de fibra curta refinadas a diferentes graus, e, opcionalmente, secadas (Hubbe e Panczyk, 2007). Foram também observados os efeitos do pH e da concentração de sal. O presente artigo emprega o teste de MWRV, juntamente com testes de grau de refino (freeness) e testes de desaguamento por vácuo, para comparar diferentes tratamentos com "auxiliar de drenagem".

Mediante centrifugação de plugues de fibras úmidos - com pressão sendo aplicada simultaneamente, o teste do MWRV mede quanta água pode ser retirada das fibras sob condições de quase-equilíbrio. O teste pode dar informações úteis para situações da máquina de papel em que há tempo de residência adequado durante a prensagem úmida, *e.g.*, pelo uso tradicional de múltiplos nips de prensas úmidas ou em uma combinação de nips de prensa que inclua uma prensa de nip estendido (Smook, 1992).

Foram revisados estudos que tratam da efetividade e dos mecanismos de diferentes aditivos químicos capazes de promover o desaguamento da massa de papel (Stratton, 1982; Scalforotto, 1984; Karras e Springer, 1989; Allen e Yaraskavitch, 1991; Norell *et al.*, 1999; Hubbe e Heitmann, 2007). Até por volta de 1981, os aditivos mais importantes utilizados para promover o desaguamento eram produtos solúveis de alumínio ou polímeros sintéticos de alta-carga. A efetividade de tais químicos, para o propósito do desaguamento, tende a aumentar com a crescente densidade da carga e da massa molecular (Urick e Fisher, 1976). Mais recentemente, ganhos substanciais nas taxas de desaguamento têm sido obtidos mediante os assim chamados sistemas de tratamento com micropartículas ou nanopartículas (Anderson *et al.*, 1986; Litchfield, 1994; Hubbe, 2005). Tais sistemas geralmente envolvem a adição seqüencial de um polímero catiônico de alta massa, tal como o copolímero catiônico de acrilamida (cPAM) ou amido catiônico, e uma suspensão de partículas carregadas negativamente tendo área superficial por massa unitária extremamente alta, *i.e.*, "micropartículas". Agentes de desaguamento de vários tipos estão sendo usados, atualmente, em centenas de máquinas de papel, especialmente nos casos em que o nível de produção é limitado pela insuficiente remoção de água.

Wegner (1987) foi entre os primeiros a investigar se tais agentes poliméricos adicionados na parte úmida de uma máquina de papel tiveram efeitos sobre o teor de sólidos após a aplicação de vácuo e da prensagem úmida. Em concordância com os resultados de Britt e Unbehend (1985), Wegner descobriu que a adição aumentada de cPAM resultou em desaguamento por gravidade mais rápido, porém conteúdo de sólidos mais baixo após a aplicação de vácuo. Wegner não

INTRODUCTION

Part 1 of this series described a modified water retention value (MWRV) test, which was used to compare bleached hardwood kraft fiber samples that had been refined to different levels, and optionally dried (Hubbe and Panczyk, 2007). Effects of pH and salt concentration were also observed. The present article employs the MWRV test, together with freeness tests and vacuum dewatering tests, to compare different "drainage aid" treatments.

By centrifuging damp fiber plugs, with pressure being applied simultaneously, the MWRV test measures how much water can be removed from fibers under quasi-equilibrium conditions. The test may give useful information for paper machine situations where there is adequate residence time provided during wet-pressing, e.g., by the traditional use of multiple wet-press nips, or in a combination of press nips that includes an extended-nip press (Smook, 1992).

Studies dealing with the effectiveness and mechanisms of different chemical additives that can promote dewatering of papermaking stock have been reviewed (Stratton, 1982; Scalforotto, 1984; Karras and Springer, 1989; Allen and Yaraskavitch, 1991; Norell et al., 1999; Hubbe and Heitmann, 2007). Until about 1981, the most important additives used to promote dewatering were soluble products of aluminum or highly charged cationic synthetic polymers. The effectiveness of such chemicals, for purposes of dewatering, tends to increase with increasing charge density and molecular mass (Urick and Fisher ,1976). Substantial gains in dewatering rates have been achieved more recently with so-called microparticle or nanoparticle treatment systems (Andersson et al., 1986; Litchfield, 1994; Hubbe, 2005). Such systems usually involve successive addition of a high-mass cationic polymer such as cationic acrylamide copolymer (cPAM) or cationic starch, and a suspension of negatively charged particles having extremely high surface area per unit mass, i.e., "microparticles." Dewatering agents of various kinds are being used presently on hundreds of paper machines, especially in cases where the rate of production is constrained by water removal.

Wegner (1987) was among the first to investigate whether polymeric agents added at the wet end of a paper machine had significant effects on solids after vacuum application and wet-pressing. In agreement with the results of Britt and Unbehend (1985), Wegner found that increased addition of cPAM resulted in faster gravity dewatering, but lower solids content

relatou qualquer dependência significativa do desempenho da prensagem úmida ao nível de adição de cPAM. Todavia, uma análise minuciosa desses dados revela uma constante de tempo algo mais alta (desaguamento menos eficaz) em correspondência a nível mais alto de tratamento com agente de retenção catiônico.

Carlsson *et al.* (1977) mostraram que a adição de cPAM à massa de polpa mecânica causou reduções significativas do WRV, consistentes com um efeito positivo esperado no desaguamento geral. Por contraste, o mesmo tratamento químico teve pouco efeito no caso de massa de polpa química kraft. Ström e Kunnas (1991), por contraste, observaram decréscimos significativos no WRV de suspensões fibrosas kraft que tinham sido tratadas com agentes de drenagem convencionais, incluindo cPAM, amido catiônico e PEI de várias massas moleculares. Essa análise mostrou, surpreendentemente, que tais aditivos afetaram principalmente a quantidade de água que restou associada aos exteriores de fibras kraft refinadas, a despeito do fato de que os papeleiros têm geralmente equiparado resultados do WRV com a presença de água dentro das células das paredes das fibras. Foi proposto que os agentes de desaguamento funcionam principalmente por via de coagulação de fibrilas e finos nas superfícies das fibras, reduzindo assim a quantidade de água que é retida nas superfícies das fibras.

MATERIAIS E MÉTODOS

Massa (de papel) pronta

A massa pronta para papel usada neste estudo foi a mesma polpa kraft branqueada *default* de madeira de fibra curta, conforme descrito na Parte 1 (Hubbe e Panczyk, 2007). O grau de refino (CSF - Canadian Standard Freeness) resultante foi 288 mL (Método TAPPI T 227). Sub-bateladas das suspensões de fibras tinham consistências de *ca.* de 1.56%. A condutividade elétrica das suspensões foi ajustada em 1000 µS/cm pela adição de pequena quantidade de Na_2SO_4 a 5%. O pH foi de aproximadamente 8,1.

Os químicos eram do tipo reagente, com exceção do seguinte: A solução de "polietilenoimina puro" (PEI) era Polymin® P, um produto da BASF Corporation. O "PEI modificado" foi uma solução de um copolímero do PEI, Polymin® SK, também da BASF. Esses dois produtos, bem como os polímeros restantes, foram adicionados à massa com base relacionada aos sólidos. As amostras de cloreto de poli-dialildimetilamônia (poli-DADMAC) eram produtos da Aldrich categ. Nº 409030 ("alta massa", 400.000 a 500.000 g/mols) e 52.237-6 (massa muito baixa", 5.000 a 20.000 g/mols). O copolímero catiônico de acrilamida (cPAM) foi o Percol® 175, um produto de grânulos sólidos da Ciba Specialty Chemicals. A sílica coloidal foi a Compozil NP 780, um produto da Eka Chemicals, e seu teor de sólidos era de 7,5%.

after vacuum application. Wegner did not report any significant dependence of wet-pressing performance on cPAM addition level. However, close inspection of his data reveals a somewhat higher time constant (less effective dewatering) corresponding to the highest level of treatment with the cationic retention aid.

Carlsson et al. (1977) showed that addition of cPAM to mechanical pulp furnish caused significant reductions in WRV, consistent with an expected positive effect on overall dewatering. By contrast, the same chemical treatment had little effect in the case of kraft fiber furnish. Ström and Kunnas (1991), by contrast, observed significant decreases in WRVs of kraft fiber stock suspensions that had been treated with conventional drainage aids, including cPAM, cationic starch, and PEI of various mass. Their analysis showed, surprisingly, that such additives mainly affected the amount of water remaining associated with the outsides of refined kraft fiber, despite the fact that papermakers usually have equated WRV results with the presence of water within the cell walls of fibers. It was proposed that dewatering aids mainly function by coagulation of fibrils and fines at the surfaces of fibers, thereby reducing the amount of water that is held at the fiber surfaces.

MATERIALS AND METHODS

Fiber Furnish

The fiber furnish used in this study was the same "default" bleached hardwood kraft pulp, as described in Part 1 (Hubbe and Panczyk, 2007). The Canadian Standard Freeness was 288 mL (TAPPI Method T 227). Sub-batches of the fiber suspensions had consistencies of ca. 1.56%. The electrical conductivity of the suspensions was adjusted to 1000 µS/cm by the addition of a small amount of 5% Na_2SO_4. The pH was approximately 8.1.

Chemicals were of reagent grade, with the exception of the following: The "pure polyethyleneimine" (PEI) solution was Polymin® P, a product of the BASF corporation. The "modified PEI" was a solution of a copolymer of PEI, Polymin® SK, also from BASF. These two products, as well as the remaining polymers, were added on a solids basis relative to fiber mass. The poly-diallyldimethylammonium chloride (poly-DADMAC) samples were Aldrich products cat. nº 409030 ("high mass," 400,000 to 500,000 g/mole) and 52,237-6 ("very low mass," 5,000 to 20,000 g/mole). The cationic acrylamide copolymer (cPAM) was Percol® 175, a solid-bead product of Ciba Specialty Chemicals. The colloidal silica product was Compozil NP 780, a product of Eka Chemicals, and its solids content was 7.5%.

Testes do grau de refino

Os valores do grau de refino (CSF - Canadian Standard Freeness) foram determinados de acordo com o Método TAPPI T 227. Em cada caso, a massa pronta foi diluída com solução tendo concentração de bicarbonato de sódio de 10^{-4} M e condutividade elétrica de 1000 µS/cm (devido ao Na_2SO_4). Aditivos químicos, como especificado a seguir, foram adicionados às suspensões diluídas com posterior agitação, antes de feito o teste de freeness.

Testes de Valor de Retenção de Água (MWRV) Modificado

Os testes foram efetuados conforme descrito na Parte 1, com a exceção de que soluções químicas opcionais poderiam ser adicionadas a cada alíquota de polpa. Após cada tratamento químico (visto que algumas vezes houve dois químicos em sucessão, como será mostrado mais adiante) foi colocada uma tampa em uma garrafa de 200 mL e os conteúdos (aproximadamente 100 mL) foram agitados vigorosamente por 15 segundos. O restante do procedimento foi o mesmo que aquele já descrito (Hubbe e Panzyk, 2007). Dito rapidamente, foram formados plugues uniformes de fibras com as suspensões opcionalmente tratadas por filtragem até um teor de sólidos pré-selecionado (17,3%) e volume total. Cada plugue de fibras foi então transferido delicadamente para um tubo centrífugador, que havia sido preparado, com um espaçador (para acomodar o filtrado na base do tubo) e um disco de vidro sinterizado, de poros finos. Após a adição do plugue de fibras, foi aplicado um disco de tela malha 200 de aço inox e então adicionada massa de 15,75 g bem ajustada, seguida da tampa rosqueada.

A centrifugação foi realizada a 2.500 revoluções com centrífuga Centra® CL3R da International Equipment Co., tendo Rotor Horizontal tipo 6 x 50 mL. A aceleração agindo sobre a água no interior da almofada de polpa foi calculada como situada na faixa de 6.440 a 7.610 ms^{-2}, dependendo ambas da posição na almofada de polpa e também da progressão de cada teste de centrifugação. Após a centrifugação o plugue de fibras foi pesado em recipiente de alumínio de massa conhecida. O plugue de fibras foi então secado durante uma noite a 105°C e pesado novamente. O valor de retenção de água foi calculado de acordo com:

MWRV = 100% x (massa úmida após a centrifugação – massa seca) / (massa seca).

Análise do potencial do fluxo

Os testes do potencial do fluxo foram efetuados com o dispositivo SPJ em outro local (Wang e Hubbe, 2001). Colocando as coisas resumidamente, as suspensões de fibras foram preparadas com consistência de 0,5%. Durante cada mensuração individual uma suspensão dispersa foi submetida a pressão de ar de 207 kPa, fazendo com que uma manta de fibras se acumulasse em uma tela e permitindo a medição

Freeness Tests

Canadian Standard Freeness (CSF) values were determined according to TAPPI Method T 227. In each case the fiber furnish was diluted with solution having a sodium bicarbonate concentration of 10^{-4} M and an electrical conductivity of 1000 µS/cm (due to Na_2SO_4). Chemical additives, as specified later, were added to the dilute suspensions, followed by agitation, before carrying out the freeness test.

Modified Water Retention Value (MWRV) Tests

The tests were carried out as described in Part 1, with the exception that optional chemical solutions could be added to each aliquot of pulp. After each chemical treatment (since sometimes there were two chemicals in succession, as shown later), a cap was placed on a 200 mL bottle, and the contents (approximately 100 mL) were shaken vigorously for 15 seconds. The rest of the procedure was the same as already described (Hubbe and Panczyk, 2007). Briefly stated, uniform plugs of fibers were formed from the optionally treated fiber suspensions by filtration to a pre-selected solids content (17.3%) and total volume. Each fiber plug was then transferred gently to a centrifuge tube that had been prepared with a spacer (to accommodate filtrate at the base of the tube), and a fine-pore fritted glass disc. After addition of the fiber plug, a disc of 200-mesh stainless steel screen was added, and then a close-fitting 15.75 g mass was added, followed by the screw cap.

Centrifugation was carried out at 2500 rpm with a Centra® CL3R centrifuge from International Equipment Co. with a 958 Horizontal Rotor type 6 x 50 mL. The acceleration acting on water within the pulp pad was calculated to be within the range 6440 to 7610 ms^{-2}, depending both on the position within the pulp pad and also on the progress of each centrifugation test. After centrifugation the fiber plug was weighed on an aluminum pan of known mass. The fiber plug was then dried over night at 105 °C and reweighed. The water retention value was calculated according to

MWRV = 100% x (damp mass after centrifugation – dry mass)/(dry mass).

Streaming potential analysis

Streaming potential tests were carried out with the SPJ device, as described elsewhere (Wang and Hubbe, 2001). Briefly stated, fiber suspensions were prepared at a consistency of 0.5%. During each individual measurement an agitated suspension was subjected to 207 kPa of applied air pressure, causing a fiber mat to accumulate on a screen and enabling measurement of the

do potencial do fluxo, usando-se sondas metálicas postas em cada lado da manta fibrosa.

Medições de referência da diferença de potencial entre os dois eletrodos foram obtidas na ausência de pressão aplicada. Após cada medição individual, foi aplicado automaticamente vácuo para retornar todo o filtrado a um bécher através de câmara de pressão, possibilitando, assim, começar o teste seguinte com o mesmo teor de sólidos. O uso principal do dispositivo SPJ foi para determinar quanto de adição de determinado aditivo era necessário adicionar à suspensão para a obtenção de condição neutra das superfícies externas das fibras. Como mostrado em recente trabalho (Hubbe *et al.* 2007), esta informação pode ser obtida aproximadamente, realizando testes de potencial em condições de muito baixa condutividade, por exemplo, 60 µS/cm.

RESULTADOS

Efeitos do PEI e poli-DADMAC

A adição de produtos PEI resultou em grandes aumentos no freeness da polpa, como mostrado no lado esquerdo do quadro da Figura 1. Tanto o PEI puro como o produto copolímero de massa mais alta (PEI modificado) foram eficazes no aumento da taxa de desaguamento por gravidade. Esses resultados são consistentes com trabalhos anteriores (Horn e Melzer, 1975; Swerin *et al.*, 1990; Ström e Kunnas, 1991). Resultados no lado direito da Figura 1 são consistentes com as descobertas de Horn e Melzer, (1975) e Groossens e Luner, (1976). Esses autores observaram taxas máximas de desaguamento quando

streaming potential, using metal probes on either side of the fiber mat. Reference measurements of the potential difference between the two electrodes were obtained in the absence of applied pressure. After each individual measurement, vacuum was applied automatically to return all of the filtrate to a beaker within a pressure chamber, allowing the next test to start again with the same volume and the same solids content.

The primary use of the SPJ device was to determine how much of certain additives needed to be added to the suspension to achieve a neutral condition of the outer surfaces of the fibers. As shown by recent work (Hubbe et al., 2007), such information can be obtained, as an approximation, by carrying out streaming potential tests at a very low electrical conductivity, e.g., 60 µS/cm.

RESULTS

Effects of PEI and poly-DADMAC

Addition of PEI products yielded large increases in pulp freeness, as shown in the left-hand frame of Figure 1. Both the pure PEI and the higher-mass copolymer product (modified PEI) were effective in increasing the rate of gravity dewatering. These results are consistent with earlier work (Horn and Melzer, 1975; Swerin et al., 1990; Ström and Kunnas, 1991). Results at the right of Figure 1 are consistent with the findings of Horn and Melzer (1975) and Goossens and Luner (1976). These sets of authors observed maximum dewatering rates

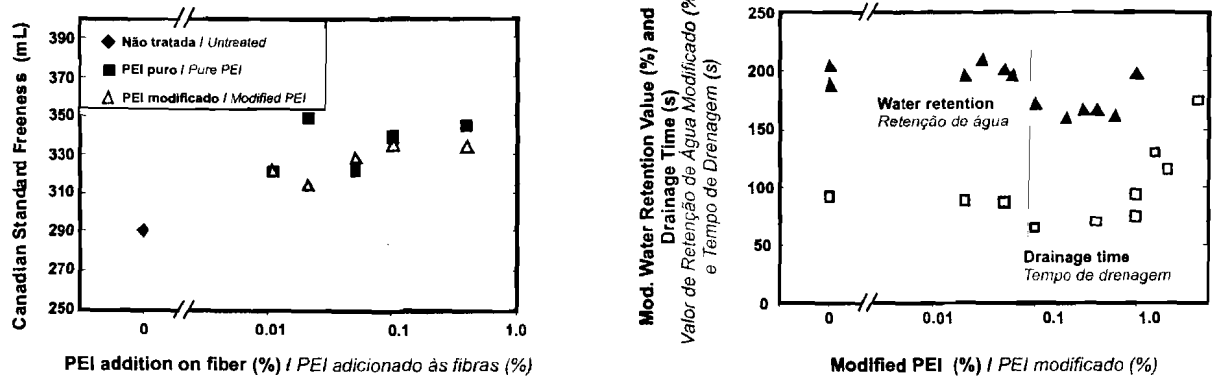

Figura 1. Efeitos dos produtos polietilenoimina (PEI) nas características do desaguamento. Esquerda: efeitos de produtos PEI no grau de refino CSF. Direita: efeito do copolímero de PEI no valor de retenção de água modificado e no tempo de drenagem a vácuo / *Figure 1. Effect of polyethyleneimine (PEI) products on dewatering characteristics. Left: Effect of PEI products on Canadian Standard Freeness. Right: Effect of PEI copolymer on modified water retention value and vacuum drainage time*

foram empregadas quantidades suficientes de agentes de desaguamento de polímero catiônico de carga alta a fim de aproximadamente neutralizar as cargas superficiais no sistema. No presente estudo foram observadas as mesmas tendências relativas ao nível de adição de PEI modificado tanto para os testes de MWRV quanto para os de tempo de drenagem a vácuo.

Como mostrado na Figura 2, a adição de cloreto de polidialildimetilamônia (poli-DADMAC) teve efeito menos pronunciado no freeness, comparado aos produtos PEI considerados um pouco antes. O fato de que as taxas máximas de drenagem foram obtidas a uma dosagem mais baixa do poli-DADMAC de mais alta massa molecular concorda com o trabalho de Ström e Kunnas (1991). Presume-se que as moléculas de poli-DADMAC de massa muito baixa (massa nominal de 5.000 a 20,000 g/mols) podem penetrar mais prontamente nos espaços de poros abaixo do nível de fibrilas na superfície das fibras (Koethe e Scott, 1993; Farley, 1997; Wang e Hubbe, 2002); como conseqüência, seria requerida dosagem mais elevada para a

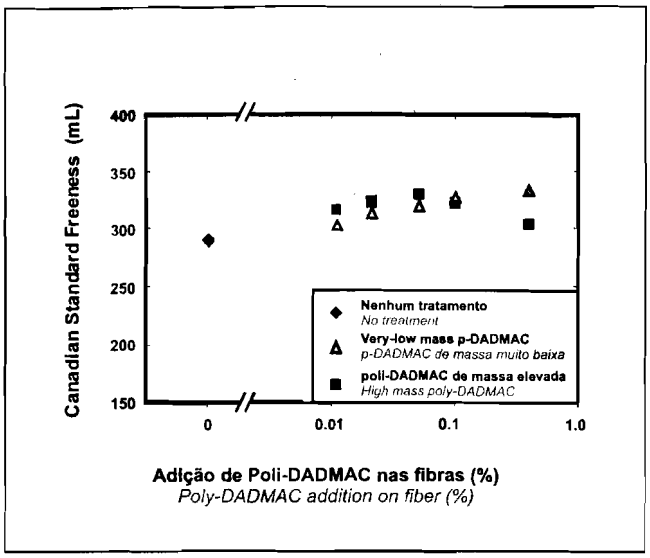

Figura 2. Efeito da poli-DADMAC de massa molecular elevada e muito baixa no freeness da polpa kraft branqueada de madeira de fibra curta / *Figure 2. Effect of very-low and high-mass poly-DADMAC on the freeness of refined bleached hardwood kraft pulp*

when sufficient amounts of high-charge cationic polymer dewatering aids were used to approximately neutralize the surface charges in the system In the present study the same trends, relative to the addition level of modified PEI, were observed for both MWRV tests and vacuum drainage time tests.

As shown in Figure 2, the addition of polydiallyldimethylammonium chloride (poly-DADMAC) had a less pronounced effect on freeness, compared to the PEI products just considered. The fact that maximum drainage rates were obtained at a lower dosage of the higher-mass poly-DADMAC agrees with work by Ström and Kunnas (1991). It is presumed that the molecules of the very-low-mass poly-DADMAC (nominal mass 5000 to 20,000 g/mole) can penetrate more readily into pore spaces below the level of fibrils at the fiber surface (Koethe and Scott, 1993; Farley, 1997; Wang and Hubbe, 2002); as a consequence a higher dosage would be required for charge neutralization of

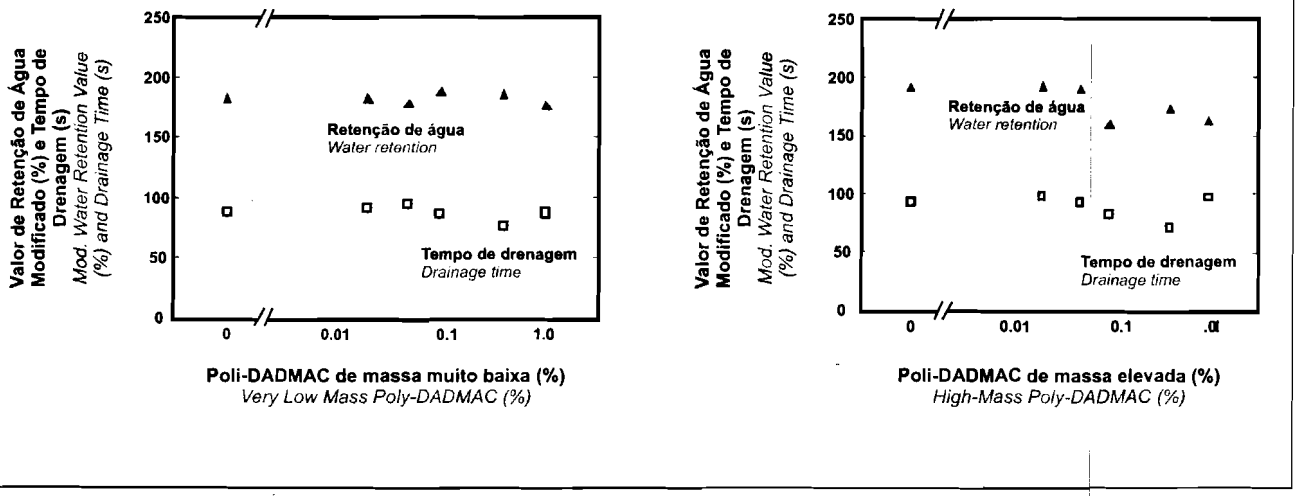

Figura 3. Efeito do poli-DADMAC no valor de retenção de água modificado e tempo de drenagem a vácuo. Esquerda: poli-DADMAC de massa muito baixa. Direita: poli-DADMAC de massa elevada / *Figure 3. Effect of poly-DADMAC on modified water retention value and vacuum drainage time. Left: Very-low-mass poly-DADMAC. Right: High-mass poly-DADMAC*

neutralização da carga da superfície das fibras.

A Figura 3 mostra resultados dos testes de desaguamento a vácuo e valor de retenção de água modificado para as duas amostras de massa molecular de poli-DADMAC. Comparando o lado esquerdo (poli-DADMAC de massa muito baixa) e o lado direito (poli-DADMAC de massa elevada) da figura, fica evidente que o polieletrólito de massa mais alta tinha efeitos mais pronunciados. Em cada caso, os resultados do lado direito mostram um decréscimo maior no MWRV e no tempo de drenagem, correspondendo a um nível de adição de cerca de 0,5%. Ström e Kunnas (1991) fizeram constatações similares. Presume-se que o polieletrólito catiônico de massa mais elevada está apto a formar áreas maiores de carga positiva nas superfícies externas do material celulósico, causando atração mútua entre áreas cobertas e descobertas (Gregory, 1976; Goossens e Luner, 1976; Pfau *et al.*, 1999).

Para substanciar algumas das idéias que se acabou de mencionar, foram efetuados testes suplementares para avaliar quanto de PEI modificado e poli-DADMAC de massa molecular muito baixa foram requeridos para neutralizar a carga das superfícies externas das fibras. Foi usada uma condutividade elétrica bem baixa nesses testes de potencial do fluxo, tornando possível detectar somente os efeitos devidos a grupos ionizados nas superfícies externas das fibras (Hubbe *et al.*, 2007). Se os testes tivessem sido conduzidos sob condições de *default* do eletrólito, com condutividade igual a 1000 μS/cm, poder-se-ia então esperar que uma grande parte do efeito eletrocinético observado teria sido devido a cargas iônicas presentes em nanoporos das superfícies nas células das paredes da fibra (Hubbe, 2006). A Figura 4 mostra que cada um dos polímeros altamente catiônicos requereu cerca de 0,2% de polímero adicionado, base sólidos de fibras, para neutralizar as superfícies das fibras. Esse valor corresponde aproximadamente às condições de desaguamento máximo mostradas nas Figuras 4 até 6.

Efeitos do copolímero catiônico de acrilamida (cPAM)

Foram alcançados aumentos relativamente grandes no freeness pela adição de copolímero catiônico de acrilamida (cPAM) à massa *default* de fibras, como mostrado no quadro à esquerda na Figura 5. Tais aditivos são comumente chamados de "auxiliares catiônicos de retenção". O efeito do cPAM recém adicionado (símbolos quadrados rosa, "misturado") foi consistente com o mecanismo de ligação polimérica (La Mer e Healy, 1963; Gregory, 1976; Hubbe, 2000). Assim como no estudo realizado por Britt e Unbehend (1985), a forte aceleração no desaguamento pode ser atribuída à formação de flocos de fibras, permitindo que a água fluísse mais livremente ao redor de tais flocos durante o desaguamento por gravidade. Tais efeitos não seriam de se esperar no caso dos aditivos do PEI e poli-DADMAC discutidos anteriormente,

the fiber surface.

Figure 3 shows results for vacuum dewatering tests and modified water retention value tests for the two molecular mass samples of poly-DADMAC. By comparing the left-hand (very-low-mass poly-DADMAC) and right-hand (high-mass poly-DADMAC) frames of the figure, it is apparent that the higher-mass polyelectrolyte had more pronounced effects. In each case the results on the right-hand frame show a larger decrease in MWRV and drainage time corresponding to an addition level of about 0.5%. Ström and Kunnas (1991) obtained similar findings. It is presumed that the higher-mass cationic polyelectrolyte is able to form larger patches of positive charge on the outer surfaces of the cellulosic material, causing mutual attraction between covered areas and uncovered areas (Gregory, 1976; Goossens and Luner, 1976; Pfau et al., 1999).

To substantiate some of the ideas just mentioned, supplementary tests were carried out to evaluate how much modified PEI and very-low-mass poly-DADMAC were required to neutralize the charge of the outer surfaces of the fibers. A very low electrical conductivity was used in these streaming potential tests, making it possible to detect only the effects due to ionizable groups on the outer surfaces of the fibers (Hubbe et al., 2007). If the tests had been carried out under the default electrolyte conditions, with electrical conductivity equal to 1000 μS/cm, then one would expect that a large part of the observed electrokinetic effect would have been due to ionic charges present on nanopore surfaces within the cell walls of the fibers (Hubbe, 2006). Figure 4 shows that each of the highly cationic polymers required about 0.2% of added polymer, based on fiber solids, to neutralize the fiber surfaces. This value corresponds approximately to the maximum dewatering conditions shown in Figures 4 though 6.

Effects of cationic acrylamide copolymer (cPAM)

Relatively large increases in freeness of were achieved by addition of very-high-mass cationic acrylamide copolymer (cPAM) to the default fiber furnish, as shown in the left-hand frame of Figure 5. Such additives are commonly called "cationic retention aids." The effect of freshly-added cPAM (pink square symbols, "mixed") was consistent with the polymer bridging mechanism (La Mer and Healy, 1963; Gregory, 1976; Hubbe, 2000). As in the study by Britt and Unbehend (1985), the strong boost in dewatering can be attributed to formation of fiber flocs, allowing water to flow more freely around the outside of such flocks during gravity dewatering. Such effects would not be expected in the case of the PEI and poly-DADMAC additives discussed

tendo em vista que as massas moleculares eram consideravelmente mais baixas.

Conforme mostrado pelos pontos inferiores de dados (símbolos triângulo amarelo, "mesclado"), o efeito do cPAM no freeness foi consideravelmente reduzido nos casos em que a mistura foi submetida a cisalhamento hidrodinâmico intenso após a adição do cPAM. Tais resultados são consistentes com o rompimento irreversível das ligações poliméricas devido à aplicação de alto cisalhamento (Hubbe, 2000)

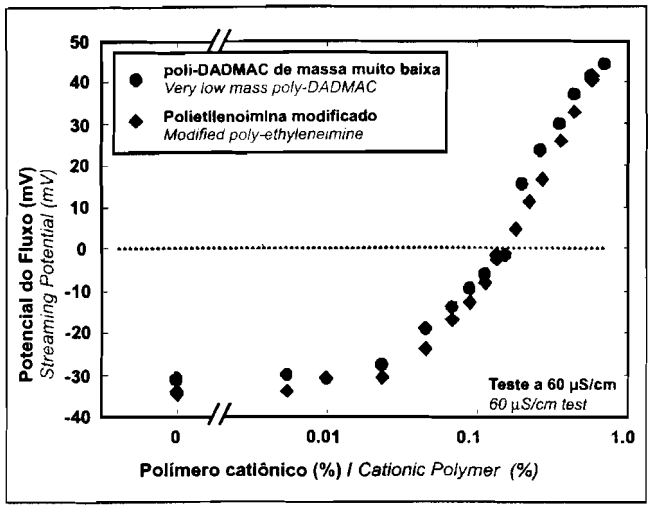

Figura 4. Efeitos do poli-DADMAC de massa muito baixa e copolímero PEI no potencial do fluxo de polpa kraft branqueada e refinada de madeira de fibra curta / *Figure 4. Effects of very-low-mass poly-DADMAC and PEI copolymer on the streaming potential of refined bleached hardwood kraft pulp*

Os resultados do desaguamento a vácuo e de retenção de água, que são mostrados no quadrado à direita na Figura 5, indicaram melhorias no desaguamento, atingindo um efeito máximo com adição de cPAM próxima a 0,1% base massa seca. Devido ao fato de polímeros auxiliares de retenção catiônicos desse tipo terem massas moleculares na faixa de quatro a dez milhões de g/mols, não é provável que tais efeitos pudessem ser devidos à penetração do aditivo dentro das paredes celulares das fibras. Ao invés disso, esses resultados

earlier, since the molecular masses were considerably lower.

As shown by the lower data points (yellow triangle symbols, "blended"), the effect of cPAM on freeness was considerably reduced in cases where the mixture was subjected to intense hydrodynamic shear after addition of the cPAM. Such results are consistent with an irreversible breakdown of polymer bridges due to the high-shear application (Hubbe, 2000).

Vacuum dewatering and water retention results, which are shown in the right-hand frame of Figure 5, indicated improvements in dewatering, reaching a maximum effect near to an addition level of 0.1% cPAM based on dry fiber mass. Because cationic retention aid polymers of this type have molecular masses in the range of four to ten million g/mole, it is not likely that such effects could be due to penetration of the additive inside the cell walls of fibers. Rather, these results

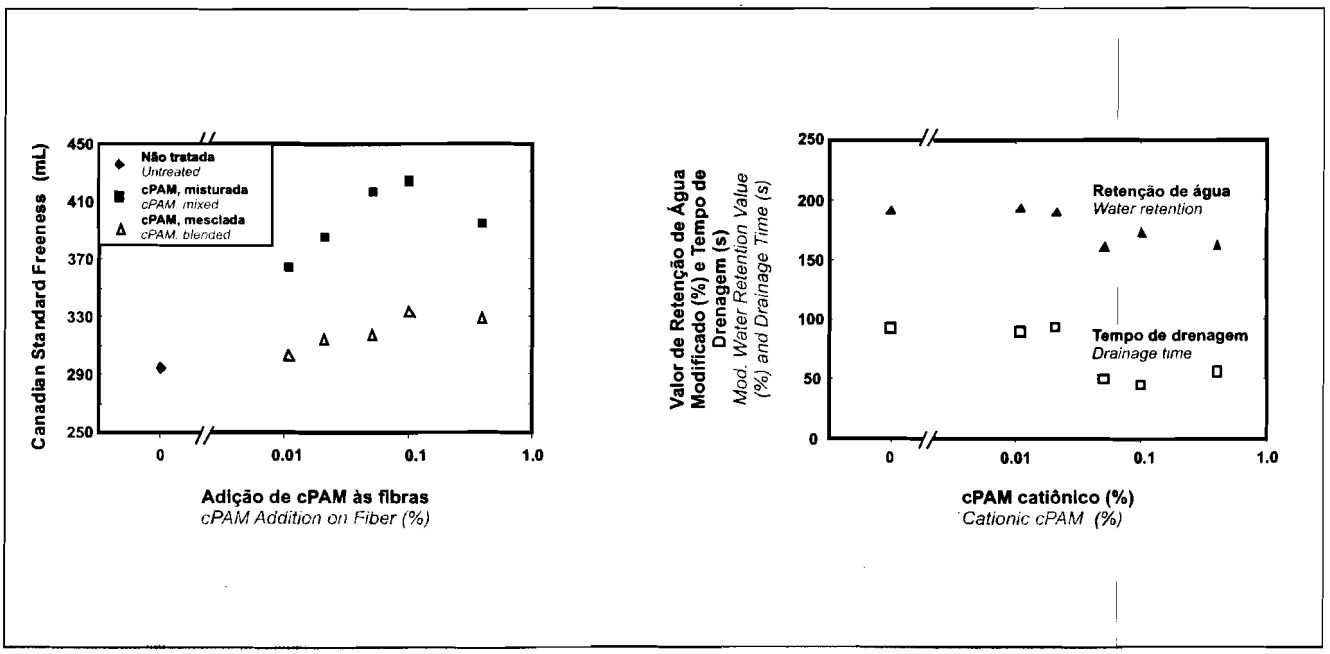

Figura 5. Efeito do copolímero catiônico de acrilamida de massa muito elevada (cPAM) nas características do desaguamento. Esquerda: grau de refino CSF dependendo se o sistema foi cisalhado ou não em um misturador (blender) após tratamento com cPAM. Direita: valores de retenção de água modificados e tempos de drenagem a vácuo / *Figure 5. Effect of very-high-mass cationic acrylamide copolymer (cPAM) on dewatering characteristics. Left: Canadian Standard Freeness, depending on whether or not the system was sheared in a blender after cPAM treatment. Right: Modified water retention values and vacuum drainage times*

confirmam ainda mais as descobertas de Ström e Kunnas (1991). Assim, os efeitos dos polímeros catiônicos, tanto nos resultados da drenagem quanto da retenção de água, parecem ser devidos à interação dos polímeros catiônicos com as fibrilas e finos nas superfícies das fibras.

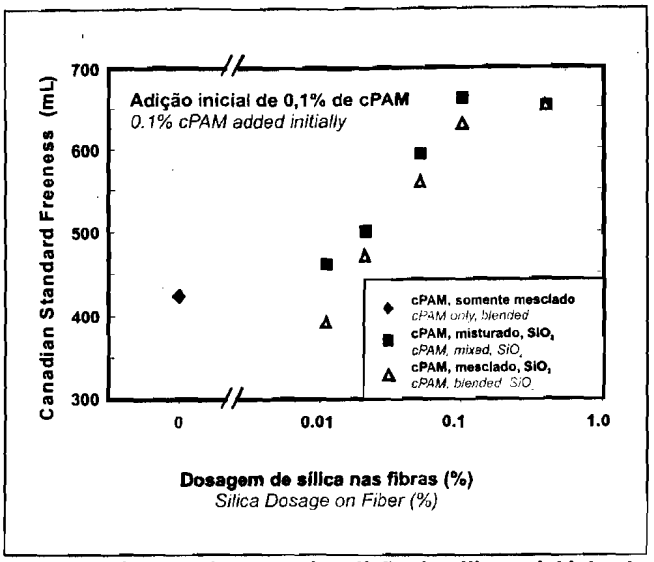

Figura 6. Efeito no freeness da adição de sílica coloidal subseqüente ao pré-tratamento com cPAM e agitação de alto cisalhamento opcional / *Figure 6. Effect of colloidal silica dosage, following pretreatment with cPAM and optional high-shear agitation, on freeness*

Efeitos do tratamento com cPAM seguido por sílica coloidal

Comparada com os tratamentos químicos já mencionados, uma seqüência de tratamento tipo micropartícula teve efeitos muito maiores sobre o freeness. Conforme mostrado na Figura 6, a adição seqüencial de cPAM, no nível de 0.1% base sólidos, seguida de sílica coloidal, em quantidades sucessivamente maiores, levou o freeness a subir até cerca de 650 mL CSF. O valor da linha de referência mostrado na dosagem zero de sílica coloidal corresponde ao efeito do tratamento com cPAM apenas, que já foi capaz de aumentar consideravelmente o freeness relativamente ao seu valor inicial de cerca de 290 mL (vide as Figuras 4, quadro da esquerda, e 5). Com base na Figura 6, parece que foi necessária dosagem de 0.1% de sólidos de sílica coloidal para alcançar o máximo efeito em um sistema onde a mesma massa do cPAM tinha sido empregada para tratar as fibras. Um trabalho sumarizado em uma revisão anterior (Hubbe, 2005) mostrou que o desempenho dos programas de retenção e desaguamento do tipo micropartículas tendem a ser criticamente dependentes da existência de uma relação adequada dos aditivos com cargas positiva e negativa.

Conforme mostrado no quadro à esquerda na Figura 7, as combinações de cPAM seguidas pela sílica coloidal, em dosagens crescentes, resultaram em grandes decréscimos no tempo de desaguamento a vácuo. Na ausência de cPAM (símbolos quadrados amarelos) as micropartículas, na verdade, reduziram a drenagem, quando adicionadas em dosagem suficiente. Em razão das partículas de sílica coloidal serem extremamente pequenas, tendo as partículas primárias aproximadamente 2 nm de diâmetro e comprimentos de cadeias esperados na casa das dezenas de nm (Anderson *et al.*, 1986; Hubbe, 2005), é pouco provável que as partículas estivessem bloqueando os ca-

further confirm the findings of Ström and Kunnas (1991). Thus, the effects of cationic polymers on both drainage results and water retention appear to be due to interactions of the cationic polymers with fibrils and fines at the fiber surfaces.

Effects of cPAM treatment followed by colloidal silica

Compared to the chemical treatments already mentioned, a microparticle-type treatment sequence had a much larger effects on freeness. As shown in Figure 6, sequential addition of cPAM, at the 0.1% level on solids, followed by colloidal silica, at successively larger amounts, caused the freeness to rise to about 650 mL CSF. The baseline value shown at zero dosage of colloidal silica corresponds to the effect of cPAM treatment alone, which already was able to increase the freeness considerably relative to its initial value of about 290 mL (see Figs. 4, left-hand frame, and 5). Based on Figure 6 it appears that a dosage of 0.1% colloidal silica solids was required to achieve the maximum effect, in a system where the same mass of cPAM had been used to treat the fibers. Work summarized in an earlier review (Hubbe, 2005) has shown that the performance of microparticle-type retention and dewatering programs tends to be critically dependent on having a suitable ratio of the positively and negatively charged additives.

As shown in the left-hand frame of Figure 7, combinations of cPAM followed by colloidal silica, at increasing dosages, yielded large decreases in vacuum dewatering time. In the absence of cPAM (yellow square symbols) the microparticles actually slowed the drainage, when added at sufficient dosage. Because the colloidal silica particles are extremely small, having primary particles of approximately 2 nm in diameter and expected chain lengths in the tens of nm (Andersson et al., 1986; Hubbe, 2005), it is unlikely that the particles were plugging drainage channels in the wet mats of fibers. Rather, the effects in the

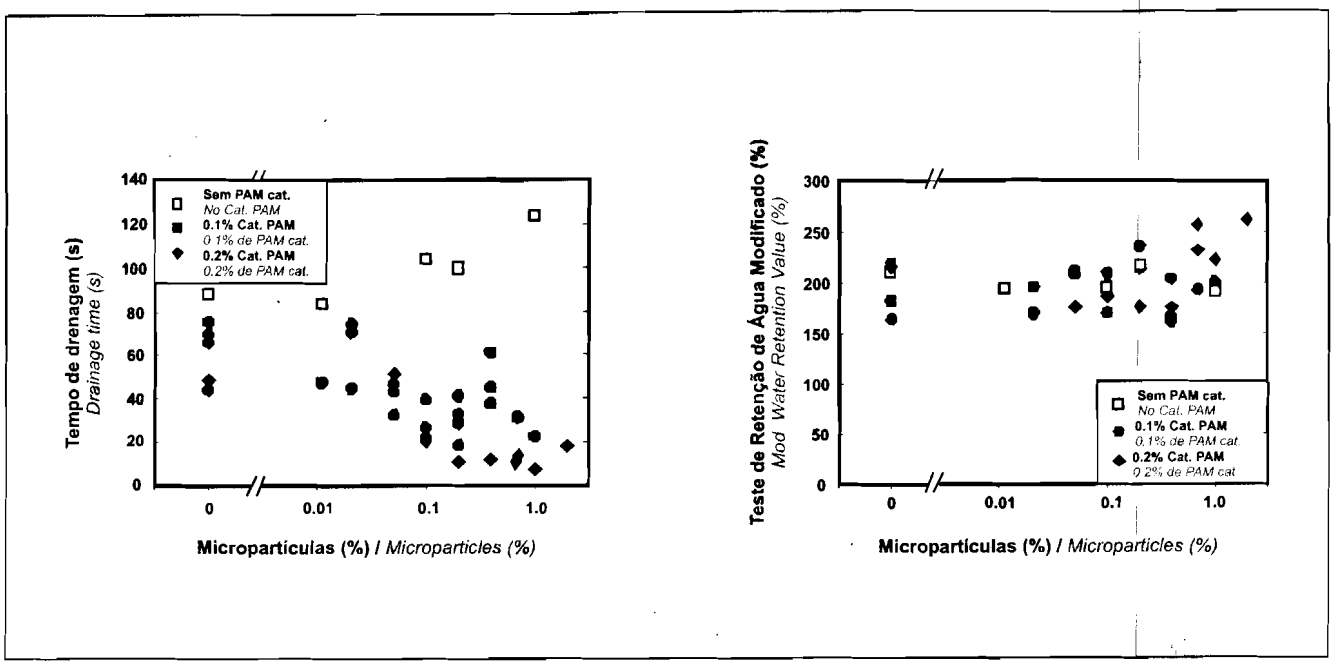

Figura 7. Efeitos do nível de pré-tratamento com cPAM e dosagem de sílica coloidal nas características do desaguamento. Esquerda: tempo de drenagem a vácuo. Direita: valor de retenção de água modificado / *Figure 7. Effects of cPAM pretreatment level and colloidal silica dosage on dewatering characteristics. Left: Vacuum drainage time. Right: Modified water retention value*

nais de drenagem nas mantas úmidas de fibras. Ao invés disso, os efeitos na ausência de cPAM são atribuídos à adsorção de sílica coloidal nas fibrilas e finos celulósicos, tornando tais superfícies muito mais negativas. Uma conseqüente liberação de finos da superfície das fibras, assim como maior extensão das fibrilas se projetando para fora e provenientes de superfícies fibrosas com carga mais elevada, poderiam ser responsáveis pelos aumentos observados nos tempos de drenagem a vácuo.

As duas curvas correspondendo a diferentes níveis de adição de cPAM, antes do tratamento com sílica coloidal, são semelhantes aos resultados do freeness reportados por Carlsson (1990). Como no estudo anterior, a dosagem mais baixa de cPAM deu como resultado taxas máximas de desaguamento a um nível mais baixo de adição de sílica coloidal (vide os resultados, particularmente na dosagem de cerca de 0,05% de micropartículas). O nível mais alto de tratamento com cPAM (símbolos diamante azul) resultou em taxas de drenagem ainda mais altas, mas a níveis mais altos de adição de sílica coloidal. Os aditivos positivos e os aditivos negativos precisam ser bem balanceados, tornando assim possível uma complexação eficiente entre ambos.

DISCUSSÃO

Polímeros catiônicos de alta carga e o desaguamento geral

Nem todos os aditivos para melhoria da drenagem funcionaram da mesma maneira. Polímeros catiônicos de alta carga, como os produtos de polietilenoimina (PEI) e

absence of cPAM are attributed to the adsorption of colloidal silica onto cellulosic fibrils and fines, making such surfaces much more negative. A consequent release of fines from fiber surface, as well as greater extension of fibrils reaching outwards from the more highly charged fiber surfaces would account for the observed increases in vacuum drainage times.

The two curves corresponding to different levels of cPAM addition, before colloidal silica treatment, are similar to freeness results reported by Carlsson (1990). As in the earlier study, the lower dosage of cPAM yielded maximum dewatering rates at a lower addition level of colloidal silica (see results, especially at about 0.05% microparticle dosage). The higher treatment level of cPAM (blue diamond symbols) resulted in yet higher dewatering rates, but at higher addition levels of colloidal silica. The positive additives and the negative additives need to be well balanced, making possible an efficient complexation between the two.

DISCUSSION

High-charge cationic polymers and overall dewatering

Not all drainage-enhancing additives performed equally. Highly charged cationic polymers, such as polyethyleneimine (PEI) products

poli-DADMAC, afetaram de modo positivo o desaguamento por gravidade, desaguamento assistido por vácuo e a redução do MWRV. Embora os tratamentos do tipo micropartículas fossem mais eficazes na promoção da drenagem por gravidade, assim como na assistida por vácuo, eles produziram resultados variados em termos de retenção de água.

É razoável esperar que água possa ser removida mais facilmente das superfícies das fibras se os finos dessas fibras se firmarem solidamente às superfícies, e se as camadas de fibrilas se depositarem em camada, ao invés de se estenderem para o exterior, dentro da solução. Tais efeitos são consistentes com o bem conhecido comportamento de polímeros altamente catiônicos na neutralização das cargas netas das superfícies celulósicas e criação de áreas de carga positiva, que são fortemente atraídas para as superfícies celulósicas descobertas, carregadas negativamente (Gregory, 1976). Maloney *et al.*, (1999) também concluíram que muita da água retida em um plugue de fibras após a centrifugação permanece ***entre***, e não ***dentro,*** as fibras individuais.

Embora estudo anterior tenha demonstrado os efeitos significativos de polímeros de alta carga nos valores de retenção de água (Ström e Kunnas, 1991), foram agora demonstrados efeitos similares na presença de pressão aplicada durante a centrifugação. Essas descobertas fornecem evidências mais fortes de que polieletrólitos de alta carga e massa relativamente alta podem ser considerados como uma classe promissora de químicos para a obtenção de desaguamento geral mais eficaz, incluindo, por similaridade, uma prensagem úmida também mais eficiente. Resultados em contrário foram reportados por Swerin *et al.*, (1990), que conseguiram obter os menores resultados de MWRV quando empregados níveis moderadamente elevados de polímero catiônico de alta carga e massa mais baixa.

Tratamentos com micropartículas

Os tratamentos com micropartículas podem apresentar desafios em trabalhos experimentais; os efeitos de dois químicos diferentes devem ser avaliados durante a adição sucessiva. O primeiro, um copolímero catiônico de massa muito alta (cPAM), é agente floculante muito efetivo. Conforme mostrado na Figura 5, o cPAM sozinho pode exercer efeito muito grande sobre o freeness, mas os resultados são sensíveis no nível do cisalhamento hidrodinâmico. O cPAM por si só reduz o valor da retenção de água, especialmente se adicionado em quantidade suficiente. Esses fatores podem ajudar a explicar as amplas faixas dos resultados na Figura 7, correspondentes a um nível zero de sílica coloidal.

Novos desafios experimentais foram encontrados

and poly-DADMAC positively affected gravity dewatering, vacuum-assisted dewatering, and reduction of the MWRV. Though microparticle-type treatments were even more effective for promoting drainage by gravity and with the assistance of vacuum, they yielded mixed results in terms of water retention.

It is reasonable to expect that water can be removed more easily from fiber surfaces if the fiber fines cling tightly to the surfaces, and if the layers of fibrils are matted down, rather than extending outwards into the solution. Such effects are consistent with the well-known behavior of highly cationic polymers in neutralizing the net electrical charges of cellulosic surfaces and creating patches of positive charge, which are strongly attracted to the negatively charged, uncovered areas of cellulosic surfaces (Gregory, 1976). Maloney et al. (1999) also concluded that much of the water retained in a fiber plug after centrifugation remains between, rather than within individual fibers.

Though an earlier study already demonstrated significant effects of high charge polymers on water retention values (Ström and Kunnas, 1991), similar effects now have been demonstrated in the presence of applied pressure during centrifugation. These finding provide stronger evidence that relatively high-mass, high-charge polyelectrolytes can be considered to be a promising class of chemicals for achieving more effective overall dewatering, including the likelihood of more effective wet-pressing. Contrary results were reported by Swerin et al. (1990), who were able to achieve the lowest WRV results when moderately high levels of a lower-mass high-charge cationic polymer were employed.

Microparticle treatments

Microparticle treatments can present experimental challenges; effects of two different chemicals have to be evaluated during successive addition. The first of these, a very-high-mass cationic copolymer (cPAM), is a very effective flocculating agent. As shown in Figure 5, the cPAM alone can have a very large effect on freeness, but the results are sensitive to the level of hydrodynamic shear. Even cPAM by itself reduces the water retention value, especially if it is added in a sufficient quantity. These factors can help to explain the wide ranges of results in Figure 7 corresponding to a zero level of the colloidal silica.

Further experimental challenges were encoun-

após a adição do segundo aditivo, as micropartículas. O tratamento combinado afetou visivelmente o fluxo da suspensão de fibras durante o desaguamento a vácuo. Ao invés de fluírem suavemente dentro do cilindro graduado, as fibras tenderam a se amontoar em grumos, permitindo, algumas vezes, a formação de espaços vazios dentro do plugue de fibras em formação. Tais estruturas são consistentes com os conceitos de atrito interfibras (Zauscher e Klingenberg, 2000), bem como ligações reversíveis entre fibras que foram tratadas com polímeros catiônicos e micropartículas (Hedborg e Lindström, 1996; Hubbe, 2001). Esses fatores ajudam a explicar porque o tratamento com cPAM no nível de 0.1%, seguido de sílica coloidal, algumas vezes diminuiu o MWRV, mas em algumas não o fez. Por contraste, o tratamento com micropartículas no nível mais elevado do cPAM, 0.2%, produziu um efeito mais consistente, reduzindo os resultados do MWRV quando os níveis de adição de micropartículas estavam em uma faixa ótima, mas aumentando os resultados do MWRV quando foram empregadas quantidades excessivas de sílica coloidal.

CONCLUSÕES

Os resultados de um teste de valor de retenção de água (MWRV) foram comparados com os efeitos do desaguamento por gravidade e filtragem assistida por vácuo. Os efeitos dos tratamentos químicos sobre o MWRV tenderam a ser menores quando comparados com os efeitos da refinação e da secagem, que foram considerados na Parte 1 desta série.

O tratamento de fibras refinadas com polímeros catiônicos de alta carga e alta densidade, em níveis suficientes para neutralizar as cargas superficiais, pode ser eficaz na remoção da água através do processo de desaguamento, conforme indicado pelos testes envolvendo gravidade, vácuo e centrifugação de plugues de fibras úmidos na presença de pressão aplicada. Efeitos similares foram alcançados quando as fibras foram tratadas com um copolímero catiônico de acrilamida (cPAM) na ausência de micropartículas.

O tratamento em seqüência das fibras refinadas com cPAM seguido por sílica coloidal, em proporção ótima, embora tenha causado drenagem por gravidade e por vácuo muito rápida, em alguns casos teve apenas decréscimo moderado nos resultados do MWRV. Sob dosagens as mais altas possíveis de cPAM e sílica coloidal os resultados do MWRV foram aumentados.

RECONHECIMENTOS

Um dos pesquisadores (Mark Panczyk) foi patrocinado pela National Science Foundation (Fundação Nacional de Ciências) durante o verão de 2006 através de programa Research Experience for Undergraduates, "Sustainability, Energy, and Engineering," award nº 0552750. (Programa Experiência de Pesquisa para Não Graduados, "Sustentabilidade, Energia, e Engenharia, prêmio nº 0552750.)

tered following addition of the second additive, the microparticles. The combined treatment visibly affected the flow of the fiber suspension during vacuum dewatering. Rather than flow smoothly within the graduated cylinder, the fibers tended to clump together, sometimes allowing void spaces to form within the accumulating plug of fibers. Such structures are consistent with the concepts of inter-fiber friction (Zauscher and Klingenberg, 2000), as well as reversible attachments between fibers that have been treated with cationic polymers and microparticles (Hedborg and Lindström, 1996; Hubbe, 2001). These factors help to explain why treatment with cPAM at the 0.1% level, followed by colloidal silica, sometimes decreased MWRV, but sometimes not. By contrast, the microparticle treatments at the higher level of cPAM, 0.2%, produced a more consistent effect, reducing the MWRV results when the microparticle addition levels were in an optimum range, but increasing MWRV results when excess amounts of colloidal silica were employed.

CONCLUSIONS

Results from a modified water retention value (MWRV) test were compared to the effects of dewatering by gravity and vacuum-assisted filtration. Effects of chemical treatments on MWRV tended to be smaller compared to the effects of refining and drying, which were considered in Part 1 of this series.

Treatment of refined fibers by high-charge-density cationic polymers at levels sufficient to neutralize the surface charges can be effective for water removal throughout the process of dewatering, as indicated by tests involving gravity, vacuum, and centrifugation of damp fiber plugs in the presence of applied pressure. Similar effects were achieved when the fibers were treated with a cationic acrylamide copolymer (cPAM) in the absence of microparticles.

Treatment of the refined fibers sequentially by cPAM, followed by colloidal silica, at an optimum ratio, though it caused very rapid drainage by gravity and by vacuum, caused only a moderate decrease in MWRV results in some cases. At the highest dosages of cPAM and colloidal silica the MWRV results were increased.

ACKNOWLEDGMENTS

One of the researchers (Mark Panczyk) was supported by the National Science Foundation during the summer of 2006 through a Research Experience for Undergraduates program, "Sustainability, Energy, and Engineering," award n° 0552750.

REFERÊNCIAS / *REFERENCES*

Abson, D.; Gilbert, F.D. (1980): *Observation on water retention values.* Tappi 63 (9) 146-147

Allen, L.H.; Yaraskavitch, I.M. (1991): *Effects of retention and drainage aids on paper machine drainage: A review.* Tappi J. 74 (7) 79-84

Andersson, K.; Sandström, A.; Ström, K.; Barla, P. (1986): *The use of cationic starch and colloidal silica to improve the drainage characteristics of kraft pulps.* Nordic Pulp Paper Res. J. 1 (2) 26-30

Britt, K.W.; Unbehend, J. (1985): *Water removal during paper formation,* Tappi J. 68 (4) 104-107

Carlsson, U. (1990): *Some aspects of microparticle flocculation.* Proc. 24th EUCEPA Conf., Stockholm, 161-171

Carlsson, G.; Lindström, T.; Söremark, C. (1977): *The effect of cationic polyacrylamides on some dry strength properties of paper,* Svensk Papperstidn. 80 (6) 173-177

Farley, C.E. (1997): Factors influencing the rate of charge decay. Tappi J. 80 (10) 177-183

Goossens, J.W.S.; Luner, P. (1976): *Flocculation of microcrystalline cellulose suspensions with cationic polymers: Effect of agitation.* Tappi 59 (2) 89-94

Gregory, J. (1976): *The effect of cationic polymers on the colloidal stability of latex particles.* J. Colloid Interface Sci. 55 (1) 35-44

Hedborg, F.; Lindström, T. (1996): *Some aspects on the reversibility of flocculation of paper stocks.* Nordic Pulp Paper Res. J. 11 (4) 254-259

Horn, D.; Melzer, J. (1975): *Einfluß hochmolekularer kationscher Entwässerungshilfmittle auf die elektrokinetischen* Eigenschaften von Zellstoff. Wochenbl. Papierfabr. 29 (12) 534-541

Hubbe, M.A. (2000): *Reversibility of polymer-induced fiber flocculation by shear. 1. Experimental methods.* Nordic Pulp Paper Res. J. 15 (5) 545-553

Hubbe, M.A. (2001): *Reversibility of polymer-induced fiber flocculation by shear. 2. Multi-component chemical treatments.* Nordic Pulp Paper Res. J. 16 (4) 369-375.

Hubbe, M.A. *Microparticle programs for drainage and retention,* in Rodriguez, J.M., Ed., Micro and Nanoparticles in Papermaking, TAPPI Press, Atlanta, 2005, Chapter 1, 1-36

Hubbe, M. A. (2006): *Sensing the electrokinetic potential of cellulosic fiber surfaces.* BioResources 1 (1) 116-149

Hubbe, M. A.; Heitmann, J. A. (2007): *Review of factors affecting the release of water from cellulosic fibers during paper manufacture.* BioResources 2 (3) 500-533.

Hubbe, M. A.; Panczyk, M. (2007): *Dewatering of refined, bleached hardwood kraft pulp by gravity, vacuum, and centrifugation with applied pressure. Part 1. Experimental system and physical effect*

Hubbe, M.A.; Rojas, O.J.; Lucia, L.A.; Jung, T.M. (2007): *Consequences of the nanoporosity of cellulosic fibers on their streaming potential and their interactions with cationic polyelectrolytes.* Cellulose. Accepted for publication.

Karras, M.; Springer, A.M. (1989): *Influence of aeration and polymer on drainage of pine kraft slurries.* Tappi J. 72 (2) 155-159

Koethe, J.L.; Scott, W.E. (1993): *Polyelectrolyte interactions with papermaking fibers: The mechanism of surface-charge decay.* Tappi J. 76 (12) 123-133

La Mer, V. K., and Healy, T. W. (1963): *Adsorption-flocculation reactions of macromolecules at the solid-liquid interface.* Rev. Pure Applied Chem. 13 (Sept.) 112-133

Litchfield, E. (1994): *Dewatering aids for paper applications.* Appita 47 (1) 62-65

Maloney, T.C.; Laine, J.E.; Paulapuro, H. (1999): *Comments on the measurement of cell wall water.* Tappi J. 82 (9) 125-127

McNeal, M.; Nanko, H. (2006): *The effect of polymer conformation on microparticle efficiency in drainage and retention.* Proc. TAPPI 2000 Papermakers Conf., TAPPI Press, Atlanta, Paper 24-4

Norell, M.; Johansson, K.; Persson, M. (1999): *Retention and drainage.* In Papermaking chemistry, Neimo, L. (Ed.), Papermaking Sci. Technol. Ser., Fapet Oy, Helsinki, Ch. 3, 43-81

Pfau, A.; Schrepp, W.; Horn, D. (1999): *Detection of a single molecule adsorption structure of poly(ethylenimine) macromolecules* by AFM. Langmuir 15 (9) 3219-3225

Smook, G. A. (1992): *Handbook for Pulp and Paper Technologists.* 2nd Ed., Angus Wilde Publications, Vancouver.

Scalforotto, R.E.; Tarvin, R.F. (1984): *Efficiency of polymeric additives on drainage and dewatering.* Tappi 67 (4) 80-84

Stratton, R.A. (1982): *Use of polymers in wet pressing.* TAPPI 1982 Papermakers Conf. Proc., 179-185.

Ström, G.; Kunnas, A. (1991): *The effect of cationic polymers on the water retention value of various pulps.* Nordic Pulp Paper Res. J. 6 (1) 12-19

Swerin, A.; Ödberg, L.; Lindström, T. (1990): *Deswelling of hardwood kraft pulp fibers by cationic polymers.* Nordic Pulp Paper Res. J. 5 (4) 188-196

Urick, J.M.; Fisher, B.D. (1976): *Factors affecting the use of chemical drainage aids.* Tappi 59 (10) 78-81

Wang, F.; Hubbe, M.A. (2001): *Development and evaluation of an automated streaming potential measurement device.* Colloids Surf. A 194 (1-3) 221-232

Wang, F.; Hubbe, M.A. (2002): *Charge properties of fibers in the paper mill environment. Part 1. Effect of electrical conductivity.* J. Pulp Paper Sci. 28 (10) 347-353.

Wegner, T. (1987): *The effects of polymeric additive on papermaking.* Tappi 70 (7) 107-111

Zauscher, S.; Klingenberg, D.J. (2000): *Surface and friction forces between cellulose surfaces measured with colloidal probe microscopy.* Nordic Pulp Paper Res. J. 15 (5) 459-468.