

Este artigo foi publicado originalmente no *Tappi Journal* e sua reprodução na revista *O Papel* é fruto da parceria mantida pelos dois veículos.  
This article was originally published in *Tappi Journal* and its publication in *O Papel* magazine is due to the partnership kept by both publications.

# Aspectos mecânicos de sistemas de micropartículas

## *Mechanistic aspects of microparticle systems*

Autor/Author\*: Martin A. Hubbe

### INTRODUÇÃO

Usos de aplicações e programas específicos de micropartículas serão considerados [nos capítulos seguintes do livro da Editora TAPPI], mas parece haver algumas características comuns com referência a “como esses programas funcionam”. Esta seção considerará aspectos mecânicos de programas de micropartículas em geral, ponderando provas a favor e contra vários conceitos. Em princípio, uma compreensão dos mecanismos pode tornar mais fácil otimizar e controlar fluxos de aditivos num sistema de micropartículas. Também pode haver indicações nos mecanismos que possam levar a desenvolvimentos futuros.

#### Efeitos eletrostáticos

Antes mesmo do surgimento de programas de micropartículas houve um debate animado sobre quão significativo é o papel desempenhado por cargas superficiais e potenciais zeta, com referência a fenômenos de retenção e drenagem [166-167]. Por um lado, tem sido relativamente fácil mostrar um efeito dominante de cargas superficiais quando se está usando um aditivo catiônico de carga elevada, tal como uma poliamina, polietilenimina (PEI) ou alume [33,152,168-169]. Drenagem máxima, e até mesmo retenção máxima, estão muitas vezes associadas a um regime de adição que atinge um potencial zeta médio

### INTRODUCTION

*Uses of specific microparticle programs and applications will be considered [in the following chapters of the TAPPI Press book], but there seem to be some common features with respect to “how these programs work.” This section will consider mechanistic aspects of microparticle programs in general, weighing evidence for and against various concepts. In principle, an understanding of the mechanisms may make it easier to optimize and control additive flows in a microparticle system. Also, there may be clues in the mechanisms that can lead to future developments.*

#### Electrostatic effects

*Even before the emergence of microparticle programs there has been a lively debate over how significant a role is played by surface charges and zeta potentials with respect to retention and drainage phenomena [166-167]. On the one hand, it has been relatively easy to show a dominant effect of surface charges when one is using a high-charge cationic additive such as a polyamine, polyethylenimine (PEI), or alum [33,152,168-169]. Maximum drainage, and even*

#### \*Referência do autor / Author's reference:

Hubbe é Professor Adjunto na North Carolina State University (Universidade Estadual de North Carolina), Raleigh. Pode-se contatá-lo via e-mail em: hubbe@ncsu.edu. Hubbe is Associate Professor at North Carolina State University, Raleigh. He may be reached via email at: hubbe@ncsu.edu.

#### Nota do Editor / Editor's Note:

Este artigo é um excerto do livro da Editora TAPPI *Micro e Nanopartículas na Fabricação de Papel*, editado por J. M. Rodriguez. Escritas por peritos de vanguarda na indústria e na academia, as nove seções do livro abarcam tópicos que incluem drenagem e retenção, sílica coloidal e minerais argilosos. Este texto foi extraído do Capítulo 1, *Programas de Micropartículas para Drenagem e Retenção*.

Somente figuras, tabelas e referências citadas na porção do texto aqui impresso foram incluídas neste excerto; a numeração original das figuras e citações de textos para o capítulo completo foi preservada para evitar erros. O livro completo, de 207 páginas, está disponível através da Editora TAPPI (Código do Produto 0101R312), no site: [www.tappi.org](http://www.tappi.org).

*This paper is an excerpt from the TAPPI Press book *Micro and Nano Particles in Papermaking*, edited by J. M. Rodriguez. Written by leading experts in the industry and academia, the book's nine sections cover topics including drainage and retention, colloidal silica, and clay minerals. This text has been excerpted from Chapter 1, *Microparticle Programs for Drainage and Retention*.*

*Only figures, tables and references cited in the portion of the text printed here have been included in this excerpt; the original numbering of figures and text citations for the complete chapter has been preserved to avoid error. The complete 207-page book is available through TAPPI Press (Product Code 0101R312), at: [www.tappi.org](http://www.tappi.org).*

próximo de zero. Isto não é necessariamente assim quando se está lidando principalmente com floculantes de massa elevada [168]. Aparentemente, a neutralização da carga pode ser muito menos importante em alguns casos em que cadeias muito longas de polímeros podem formar pontes entre superfícies adjacentes.

Então, de que forma programas de micropartículas entram neste debate, se é que entram de algum modo? Sistemas de micropartículas parecem ser profundamente afetados pela carga [2,58,61,98,170]. Por exemplo, um mecanismo dependente de carga ajuda a explicar por que a efetividade de micropartículas para a promoção da drenagem parece aumentar com uma área superficial crescente (ou o tamanho decrescente das partículas primárias) [2,20]. Em casos em que a questão tem sido estudada, o desempenho ideal de programas de micropartículas tem coincido aproximadamente com uma neutralização de cargas coloidais [2,171]. Da mesma forma, em conformidade com teorias clássicas de coagulação dependente da carga, verificou-se que uma adição crescente de sal tende a alargar a faixa de relações de aditivos acima da qual pode ser obtida uma interação máxima entre um polímero catiônico e uma micropartícula [19]. Muitas vezes se tem constatado que materiais aniônicos poliméricos ou coloidais dissolvidos em excesso precisam ser neutralizados com alume ou polímeros catiônicos de carga elevada, antes que um programa de micropartículas possa ser eficaz [2,11,23,127,161], ou a densidade de carga do floculante catiônico [79,85] ou a sua dosagem [95] têm de ser aumentadas.

Para tornar as coisas um pouco mais complicadas, estudos de floculação de fibras sugerem que a carga pode dominar interações que envolvam diminutas partículas de sílica coloidal, mas que interações que envolvem as partículas de bentonita – de maior tamanho – podem ser menos dependentes da carga [172].

Num dos estudos, questões relacionadas com carga apresentaram a tendência de dominar interações entre um polímero catiônico submetido a carga elevada e sílica coloidal, mas resultados diferentes foram obtidos quando o pH foi elevado para reduzir a densidade de carga efetiva do polímero [108]. Resultados semelhantes foram obtidos num estudo correlato, em que a densidade de carga do floculante catiônico foi variada mediante composição química [173].

#### **Um conceito de “ponte levadiça”**

O conceito de formação de pontes poliméricas já está bem-estabelecido como um mecanismo de floculação mediante polímeros [174], mas a evidência sugere que micropartículas formam pontes de uma natureza diferente. Aparecem diferenças em vários estudos que enfocam

*maximum retention, are often associated with an addition rate that achieves an average zeta potential near to zero. This is not necessarily so when one is dealing mainly with high-mass flocculants [168]. Apparently, charge neutralization can be much less important in some cases where very long polymer chains are able to bridge between adjacent surfaces.*

*So how do microparticle programs fit into this debate, if at all? Microparticle systems seem to be profoundly affected by charge [2,58,61,98,170]. For example, a charge-dependent mechanism helps to explain why the effectiveness of microparticles for drainage promotion seems to increase with increasing surface area (or decreasing size of the primary particles) [2,20]. In cases where the issue has been studied, optimum performance of microparticle programs has approximately coincided with a neutralization of colloidal charges [2,171]. Also, in agreement with classical theories of charge-dependent coagulation, it has been found that increasing salt addition tends to broaden the range of additive ratios over which a maximum interaction can be obtained between a cationic polymer and a microparticle [19]. Often it has been found that excess dissolved polymeric or colloidal anionic materials need to be neutralized with alum or high-charge cationic polymers before a microparticle program can be effective [2,11,23,127,161], or the charge density of the cationic flocculant [79,85] or its dosage [95] has to be increased.*

*To make matters a bit more complicated, fiber flocculation studies suggest that charge may dominate interactions involving small colloidal silica particles, but that interactions involving the larger bentonite particles may be less charge-dependent [172]. In one study charge issues tended to dominate interactions between a highly charged cationic polymer and colloidal silica, but different results were obtained when the pH was raised to reduce the effective charge density of the polymer [108]. Similar results were achieved in a related study in which the charge density of the cationic flocculant was varied by chemical composition [173].*

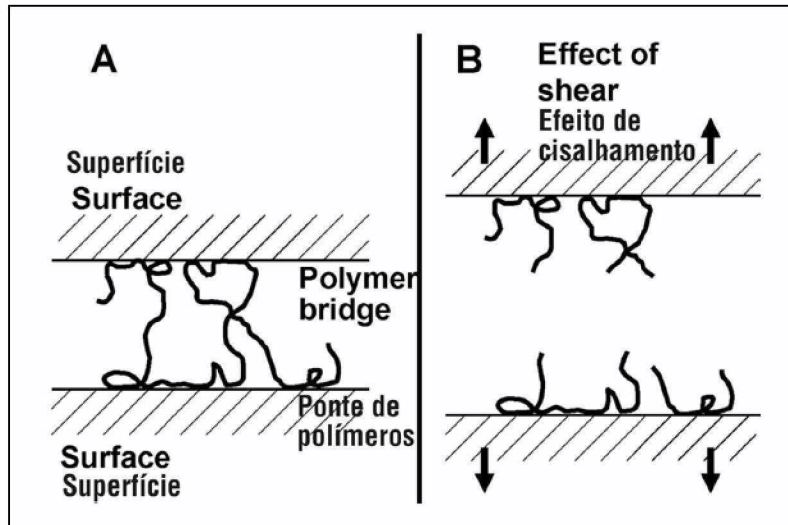
#### **A “drawbridge” concept**

*The concept of polymeric bridging is already well established as a mechanism of flocculation by polymers [174], but evidence suggests that microparticles form bridges of a different nature. Differences show up in various studies focusing*

aspectos tais como resistência ao cisalhamento, tamanho das partículas, estrutura das partículas e reversibilidade da floculação após a redispersão por fortes forças hidrodinâmicas de cisalhamento. Para ajudar a distinguir estas diferenças, a expressão “ponte levadiça” será usada neste texto para designar sistemas em que micropartículas ajudam no processo de sistemas de floculação que já foram tratados por um polímero de massa elevada, e a expressão “formação de ponte(s)” será usada para sistemas em que não há aditivo a desempenhar o papel de micropartícula.

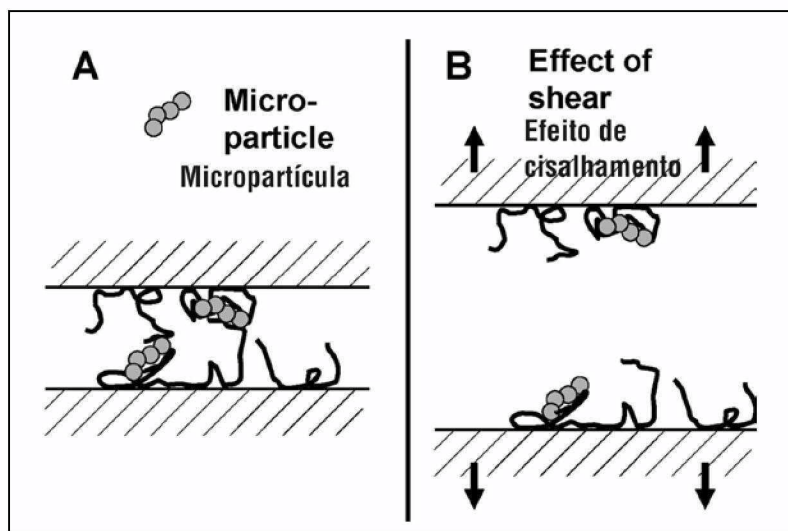
De acordo com Ford [127], se um auxiliar de retenção for adicionado antes de um depurador vertical, então se poderá esperar que cisalhamento hidrodinâmico destaque alguns finos das fibras, mas outros permanecerão ligados às fibras.

Esta situação resulta da observação de que uma tensão de cisalhamento mais alta é necessária para o destacamento de partículas finas, comparada com aquela necessária para destacar fibras ou partículas maiores [175-177]. A palavra “supercoagulação” foi cunhada para descrever como os finos destacados poderiam ser refloculados após a adição de uma micropartícula tal como bentonita [127]. Os efeitos combinados das pontes de polímeros sobreviventes e as pontes levadiças formadas com o auxílio das micropar-



**Figura 2.** Ilustração esquemática de como se pode reduzir a massa molecular de um polímero de floculação quando pontes se rompem na presença de cisalhamento hidrodinâmico

*Figure 2.* Schematic illustration of how the molecular mass of flocculating polymer may decrease when bridges are broken in the presence of hydrodynamic shear



**Figura 3.** Ilustração esquemática de como micropartículas inquebráveis podem funcionar num mecanismo de floculação reversível de “pontes levadiças”

*Figure 3.* Schematic illustration of how unbreakable microparticles can function in a reversible “drawbridge” mechanism of flocculation

on such aspects as shear resistance, particle size, particle structure, and reversibility of flocculation after redispersal by strong hydrodynamic shear forces. To help distinguish these differences, the word “draw-bridge” will be used in this chapter to designate systems in which microparticles help in the process of flocculating systems that already have been treated by a high-mass polymer, and the word “bridging” will be used for systems in which there is no additive that plays the role of microparticle.

According to Ford [127], if a retention aid is added ahead of a pressure screen, then one can expect hydrodynamic shear to detach some fines from fibers, but others will stay attached to fibers. This situation follows from the observation that higher shear stress is required for detachment of fine particles, compared to that required to detach fibers or larger particles [175-177]. The word “supercoagulation” was coined to describe how the detached fines could be reflocculated upon addition of a microparticle such as bentonite [127]. The combined effects of the surviving polymer bridges

tículas podem, em certo sentido, reverter uma parte do rompimento causado pelo cisalhamento.

Estes dois tipos de pontes são contrastados nas Figs. 2 e 3. Conforme representado na Fig. 2, espera-se que a ruptura de uma ponte comum seja pelo menos parcialmente irreversível. Em outras palavras, espera-se que a ruptura das pontes iniciais seja prejudicial à capacidade dos polieletrólitos de funcionarem novamente como agentes de floculação.

Uma questão mecanística mais crítica envolve a maneira pela qual os flocos resultantes reagem ao cisalhamento depois de terem sido adicionados todos os componentes de um sistema de micropartículas. Um sistema de micropartículas deveria ser considerado reversível até certo ponto se, após terem sido rompidas por cisalhamento hidrodinâmico, as fibras tornassem a se juntar em maior medida do que elas o teriam feito na ausência de tratamento [178-179]. Tal resultado seria consistente com o mecanismo idealizado, ilustrado na Fig. 3. Pelo menos um estudo deixou de encontrar uma reversibilidade maior quando programas de micropartículas foram comparados com um tratamento realizado exclusivamente com floculante catiônico [163]. A idéia de que flocos formados por programas de micropartículas apresentam “reversibilidade” relativamente alta tem sido confirmada [60,171,178], ainda que após um cisalhamento suficientemente alto até mesmo programas de micropartículas possam deixar de exibir altos níveis de reversibilidade [171].

Tem sido feita a sugestão de que a reversibilidade de pontes levadiças induzidas por micropartículas pode promover a formação de uma folha porosa e uma boa retenção de finos, devido a colisões de aderência, quando as fibras finalmente se juntam no tecido ou tecidos em formação [16]. É digno de nota o fato de que este é essencialmente o mesmo mecanismo que tem sido adotado para explicar por que suspensões coloidais instáveis formam sedimentos de baixa densidade de compactação [180].

Alguns pesquisadores, ainda que nem todos, têm apresentado provas de que pontes levadiças formadas por programas de micropartículas são mais resistentes ao cisalhamento do que as formadas inicialmente por um copolímero catiônico de acrilamida num estágio anterior da mesma operação. Por exemplo, Alfano e colaboradores [159] relataram que tratamento unicamente com cPAM produzia flocos de fibras que se decompunham rapidamente por meio de cisalhamento. Uma adição subsequente de sílica coloidal produzia flocos “resistentes ao cisalhamento”, tendo uma velocidade relativa mais lenta de decomposição de floculação durante uma agitação contínua. Por contraste, alguns outros têm relatado que os flocos induzidos por micropartículas se decompõem mais facilmente na presença de cisalhamento [22] ou notado

*and the drawbridges formed with the help of the microparticles can, in one sense, reverse some of the disruption caused by shear.*

*These two types of bridges are contrasted in Figs. 2 and 3. As shown in Fig. 2, breakage of an ordinary bridge is expected to be at least partly irreversible. In other words, breakage of the initial bridges is expected to harm the ability of the polyelectrolytes to function again as flocculating agents.*

*A more critical mechanistic question involves how the resulting flocs respond to shear after all components of a microparticle system have been added. A microparticle system ought to be considered somewhat reversible if, after being disrupted by hydrodynamic shear, the fibers come together again to a greater extent than they would have in the absence of treatment [178-179]. Such an outcome would be consistent with the idealized mechanism illustrated in Fig. 3.*

*At least one study failed to find greater reversibility when microparticle programs were compared to cationic flocculant treatment alone [163]. The idea that flocs formed by microparticle programs have relatively high “reversibility” has been verified [60,171,178], though after sufficiently high shear even microparticle programs may fail to show high levels of reversibility [171].*

*It has been suggested that reversibility of microparticle-induced drawbridges can promote formation of a porous sheet and good fines retention due to sticking collisions when the fibers ultimately come together on the forming fabric or fabrics [16]. It is worth noting that this is essentially the same mechanism that has been used to explain why unstable colloidal suspensions form sediments of low packing density [180].*

*Some, but not all investigators have presented evidence that drawbridges formed by microparticle programs are more shear-resistant than those initially formed by a cationic acrylamide copolymer earlier in the same operation. For instance Alfano and coworkers [159] reported that treatment with cPAM alone yielded fiber flocs that decayed rapidly with shear. Subsequent addition of colloidal silica yielded “shear-resistant” flocs, having a slower relative rate of decay of flocculation during continuous agitation. By contrast, some others have reported that the microparticle-induced flocs break down more easily in the presence of shear [22], or noted similar shear-resistance [171-172]. Differences in experimental*

uma resistência ao cisalhamento semelhante [171-172]. Diferenças em métodos experimentais podem responder por uma parte da evidente divergência dos resultados.

#### **Efeito do cisalhamento na formação de pontes**

**Floculantes:** Quando se acompanha uma típica aplicação de micropartículas através do processo, as pontes poliméricas formadas por um amido catiônico ou floculante cPAM são parcialmente rompidas à medida que a massa passa através de um depurador vertical [6,42,45]. Tal como se ilustrou esquematicamente na Fig. 2, pode-se esperar que tal tratamento reduza a massa molecular do floculante antes que sejam adicionadas as micropartículas [181-182]. Pode-se supor que a ruptura de pontes poliméricas pode deixar uma preponderância de “caudas” de polímeros se estendendo das superfícies adjacentes. Um trabalho já descrito, que envolve polímeros catiônicos altamente ramificados, sugere que tal situação pode ser vantajosa para aplicações de micropartículas [37]; no entanto, é necessário um estudo mais aprofundado para esclarecer esta parte do mecanismo.

**Efeitos sobre o tamanho:** Um mecanismo de pontes levadiças também é consistente com um aumento observado na efetividade da floculação ou efeitos intensificados da retenção de primeira passagem com o tamanho crescente das micropartículas [2,183]. Abaixo de um tamanho crítico de cerca de 3 a 5 nm, micropartículas de sílica produziram menos floculação na presença de amido catiônico [2]. Esperar-se-ia que a montmorillonita, devido à sua elevada relação entre largura e espessura, apresentasse uma forte tendência à formação de pontes. Consistentemente com esta expectativa, Mueller *et al.* [184] constataram que os floculantes poliméricos tinham um efeito dominante sobre o grau de floculação na maioria dos sistemas de micropartículas que eles testaram com sílica coloidal, ao passo que a micropartícula tinha um efeito dominante sobre a floculação sempre que um copolímero catiônico de acrilamida era seguido de bentonita. Tanto estudos ópticos, como reológicos, também revelaram fortes flocos de fibras, resultantes da adição de bentonita à massa tratada previamente com floculante catiônico [185].

**Dependência da massa molecular:** Geralmente, espera-se que os efeitos da formação de pontes de polímeros deveriam ser fortemente dependentes da massa molecular dos polieletrólitos [186]. Um trabalho recente, da autoria de Burgess *et al.*, confirmou esta expectativa, mas somente na ausência de micropartículas [187].

Em sistemas a que foram adicionadas micropartículas havia um maior efeito relativo de densidades de carga. Um motivo para esperar que polieletrólitos catiônicos de maior massa sejam mais eficazes é o fato de que leva mais tempo para eles adotarem uma conformação adsorvida plana;

*methods may account for some of the apparent disagreement of the results.*

#### **Effect of shear on the bridging**

*Flocculants:* If one follows a typical microparticle application through the process, the polymeric bridges formed by a cationic starch or cPAM flocculant are partly broken as the stock passes through a pressure screen [6,42,45]. As was illustrated schematically in Fig. 2, such treatment can be expected to reduce the flocculant's molecular mass before the microparticles are added [181-182]. It may be assumed that the rupture of polymeric bridges can leave a preponderance of “tails” of polymers extending from the adjacent surfaces. Work already described involving highly branched cationic polymers suggests that such a situation may be advantageous for microparticle applications [37]; however, more study is needed to clarify this part of the mechanism.

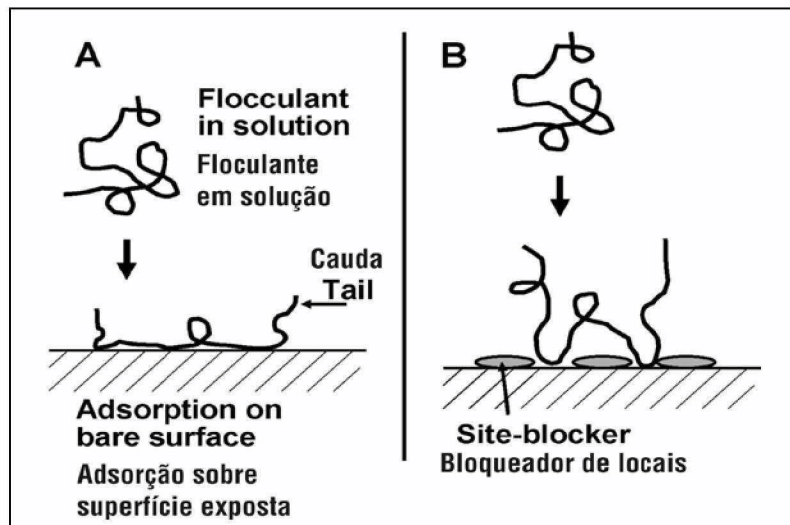
*Size effects:* A drawbridge mechanism also is consistent with an observed increase in flocculation effectiveness or increased first-pass retention effects with increasing particle size of microparticles [2,183]. Below a critical size of about 3 to 5 nm, silica microparticles yielded less flocculation in the presence of cationic starch [2]. Montmorillonite, due to its high width to thickness ratio, would be expected to have a high bridging tendency. Consistent with this expectation, Mueller *et al.* [184] found that the polymeric flocculants had a dominant effect on the extent of flocculation in most of the microparticle systems they tested with colloidal silica, whereas the microparticle had a dominant effect on flocculation whenever a cationic acrylamide copolymer was followed by bentonite. Both optical and rheological studies also revealed strong fiber flocs resulting from bentonite addition to stock pretreated with cationic flocculant [185].

*Molecular-mass dependency:* Ordinarily one expects that polymer bridging effects should be strongly dependent on polyelectrolyte molecular mass [186]. Recent work by Burgess *et al.* confirmed this expectation, but only in the absence of microparticles [187].

*In systems to which microparticles were added there was a greater relative effect of charge densities. One reason to expect higher-mass cationic polyelectrolytes to be more effective is that it takes longer for them to adopt a flat adsorbed conformation; within the short time periods as-*

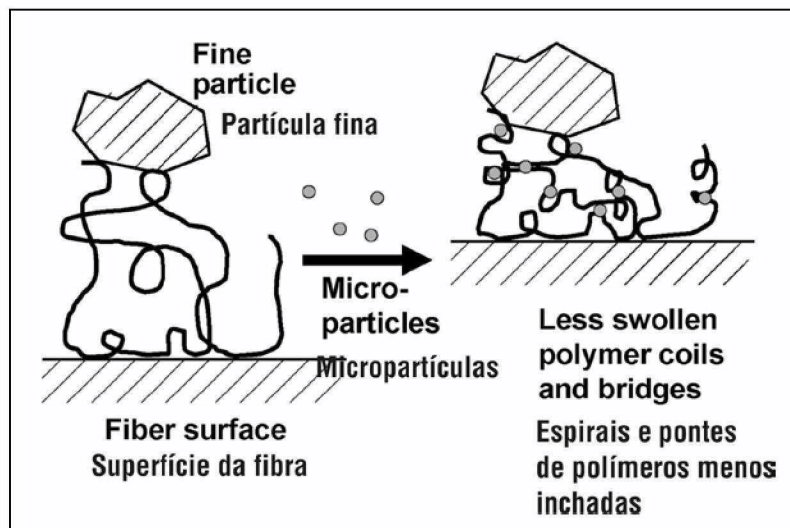
dentro dos curtos períodos de tempo associados ao processo de formação do papel, espera-se que laços e caudas de moléculas muito longas de flocculantes catiônicos permaneçam estendidos fora das superfícies de sólidos numa composição da massa de fabricação de papel [36]. Uma prova a favor deste mecanismo inclui um benefício relatado, resultante do tratamento prévio da composição da massa com aditivos catiônicos de carga elevada [11,36,129,188]. Embora uma parte do benefício de aditivos catiônicos de carga elevada pudesse ser atribuível à neutralização de materiais aniônicos poliméricos e coloidais em excesso [2,11,127,161], a idéia aqui é que a cobertura parcial de superfícies torna mais difícil para um flocculante catiônico de massa elevada posicionar-se horizontalmente, mesmo se ainda restarem suficientes locais aniônicos para ocorrer a adsorção. Tal mecanismo de “bloqueio de locais” está ilustrado na Fig. 4.

Afinidades relativas: A ordem de adição de micropartículas e outros aditivos deveria fazer uma profunda diferença, de acordo com o trabalho fundamental realizado por Åselman e colaboradores [158,189-190]. Estudos da velocidade de coagulação mostraram que a montmorillonita



**Figura 4. Ilustração de como uma cobertura parcial de fibras com polímero catiônico de carga elevada pode fazer com que moléculas de flocculante catiônico adotem uma conformação adsorvida mais estendida**

*Figure 4. Illustration of how partial coverage of fibers with high-charge cationic polymer may cause cationic flocculant molecules to adopt a more extended adsorbed conformation*



**Figura 5. Ilustração esquemática do mecanismo de desinchação proposto quando micropartículas pequenas interagem com pontes de polímeros existentes ou polímero adsorvido**

*Figure 5. Schematic illustration of proposed deswelling mechanism when small microparticles interact with existing polymer bridges or adsorbed polymer*

sociated with the paper forming process it is expected that loops and tails of very long cationic flocculant molecules remain extended out from the surfaces of solids in a papermaking furnish [36]. Evidence in favor of this mechanism includes a reported benefit of furnish pre-treatment with high-charge cationic additives [11,36,129,188]. Though part of the benefit of high-charge cationics might be attributable to neutralization of excess polymeric and colloidal anionic materials [2,11,127,161], the idea here is that partial coverage of surfaces makes it more difficult for a high-mass cationic flocculant to lie down even if there are still sufficient anionic sites remaining for adsorption to take place. Such a “site-blocking” mechanism is illustrated in Fig. 4.

Relative affinities: The order of addition of microparticles and other additives ought to make a profound difference, according to fundamental work carried out by Åselman and coworkers [158,189-190]. Coagulation rate studies showed

formava vínculos muito fortes com cadeias de polímeros catiônicos que se estendiam a partir de superfícies de fibras. Todavia, o método oposto não pareceu funcionar bem. A adição dos copolímeros catiônicos de acrilamida primeiro à montmorillonita não permitia que ela posteriormente aderisse bem à celulose. Os resultados foram interpretados em termos de uma alta afinidade do polímero em relação às superfícies minerais altamente aniônicas, fazendo com que as cadeias de polímeros se posicionassem horizontalmente. Acredita-se que o método convencional de adição de polímero catiônico primeiramente à fibra proporcione uma maior probabilidade de que caudas de polímeros permaneçam estendidas a partir da superfície. Um trabalho correlato, que adota cálculos simplificados da velocidade de colisão [36], sustenta uma suposição no sentido de que moléculas de floculantes catiônicos adsorvem muito rapidamente sobre superfícies de fibras, mas que é provável que tais polímeros então se redistribuam parcialmente sobre locais de adsorção energeticamente preferidos, sobre partículas de materiais de carga ou de bentonita [191].

Uma “estrutura” tridimensional é necessária?: Uma questão que requer um estudo fundamental é por que parece haver uma vantagem especial no uso de floculantes ou micropartículas que têm uma estrutura ramificada. É digno de nota o fato de que a tecnologia original, baseada em sílica, envolvia amido catiônico de batata, um produto que tem alto teor de moléculas ramificadas de amilopectina, e que estas interagiam com partículas não-estruturadas de sílica-sol coloidal [3,83]. Por contraste, algumas receitas mais recentes adotam copolímeros catiônicos lineares de acrilamida, mas estes estão emparelhados com produtos de sílica coloidal “estruturados” (géis), em que as partículas primárias estão unidas entre si em cadeias ou grupos [2-3,117]. Tem sido feita a sugestão de que micropartículas tridimensionais deveriam constituir uma vantagem, já que elas não podem ficar posicionadas horizontalmente contra uma superfície de fibra e, portanto, elas permanecem mais eficazes para a formação de pontes entre as superfícies microscopicamente ásperas das fibras [38].

A alta efetividade demonstrada de polímeros aniônicos de “microrrede filamentar” ou “crivo molecular” no papel de micropartículas [56] prova que a micropartícula não precisa ser sólida. É digno de nota o fato de que partículas sólidas de látex de composição correlata produziram efeitos semelhantes [90]. Tem sido feita a sugestão de que, para ser eficaz após a aplicação de cisalhamento, a micropartícula precisa ter uma natureza tridimensional de aparência sólida e uma capacidade de evitar que seja separada com força, quando pontes de polímeros adjacentes forem rompidas [16,56,71].

Desinchação de espirais adsorvidas de polieletrólitos: Um trabalho anterior sugere que polímeros inchados,

*that montmorillonite formed very strong bonds with chains of cationic polymers extending from fiber surfaces. However, the opposite approach did not appear to work well. Addition of the cationic acrylamide copolymers first to the montmorillonite did not allow it later to adhere well to cellulose. Results were interpreted in terms of a high affinity of the polymer for the highly anionic mineral surfaces, causing the polymer chains to lie down flat. The conventional approach of adding cationic polymer first to fiber is believed to give a greater likelihood that tails of polymer remain extended from the surface. Related work, using simplified collision-rate calculations [36], supports an assumption that cationic flocculant molecules adsorb very rapidly onto fiber surfaces, but that such polymers, then, are likely to redistribute partly onto energetically preferred adsorption sites on filler or bentonite particles [191].*

*Three-dimensional “structure” required?: A question that needs fundamental study is why there seems to be a special advantage in the use of either flocculants or microparticles having a branched structure. It is worth noting that the original silica-based technology involved cationic potato starch, a product that has a high content of branched amylopectin molecules, and that these interacted with non-structured colloidal silica sol particles [3,83]. By contrast, some more recent recipes use linear cationic acrylamide copolymers, but these are paired with “structured” colloidal silica products (gels) in which the primary particles are joined together in chains or clusters [2-3,117]. It has been suggested that three-dimensional microparticles should be an advantage, since they cannot lie flat against a fiber surface, and hence they remain more effective for bridging between the microscopically rough surfaces of fibers [38].*

*The demonstrated high effectiveness of anionic “filamentary micronetwork” or “molecular sieve” polymers in the role of microparticles [56] proves that the microparticle need not be solid. It is worth noting that solid latex particles of related composition yielded similar effects [90]. It has been suggested that, to be effective after application of shear, the microparticle must have a solid-like three-dimensional nature and an ability to avoid being torn apart when adjacent polymer bridges are broken [16,56,71].*

*De-swelling of adsorbed polyelectrolyte coils: Previous work suggests that swollen polymers, including hemicellulose, can offer signifi-*

inclusive hemicelulose, podem oferecer uma resistência significativa ao processo de desagumamento, não estando claro se recursos catiônicos de drenagem, de alta carga, do tipo convencional, podem reduzir a inchaço destes hidrogéis [34,169]. Acredita-se que espirais inchadas de amido catiônico ou outros polímeros auxiliares de retenção tenham o mesmo efeito. Conforme ilustrado na Fig. 5, o tamanho muito reduzido das micropartículas, principalmente no caso de sílica coloidal, sugere que esses materiais são capazes de penetrar na estrutura espiralada de copolímeros catiônicos adsorvidos de amido ou acrilamida [2]. Então, poder-se-ia supor, os complexos formados entre as espirais dos polímeros e a micropartícula fariam com que o material se contraísse e expelisse água [11]. Embora esta explicação seja consistente com um desagumamento intensificado e um teor de sólidos mais alto na prensa úmida [21,25-26,28,39,75,92], é mais difícil obter uma prova direta. Uma prova em defesa deste mecanismo é uma densidade intensificada de flocos induzidos por polímeros em sistemas de pequenas partículas livres de fibras após a adição de micropartículas [19,187]. Existe, contudo, a necessidade de medição e quantificação mais diretas deste efeito.

### OTIMIZAÇÃO E CONTROLE

Papeleiros da atualidade, que estão implementando programas de micropartículas, gozam de uma grande vantagem sobre os pioneiros, que fizeram as primeiras tentativas no início da década de 80. Primeiramente, eles têm o conhecimento de que muitos outros foram bem-sucedidos [10-13,23]. Em segundo lugar, os pioneiros desbravaram caminhos úteis e deixaram algumas indicações proveitosas. Enquanto outros capítulos deste livro entram em maiores detalhes sobre aplicações específicas de programas de micropartículas, aqui a ênfase será dada a algumas estratégias que parecem funcionar em geral numa gama de tipos de micropartículas.

Passo 1: Com referência ao Passo 1 da Tabela 2, a estratégia usual recomendada é adicionar justamente a quantidade suficiente de material altamente catiônico para neutralizar a maior parte do material coloidal aniônico, ao mesmo tempo que ainda se deixa uma quantidade suficiente de locais aniônicos na superfície das fibras de modo que um floculante catiônico possa adsorver eficientemente. Spence [192] descreveu um meio de determinar esse nível de dosagem ideal mediante a utilização de um procedimento de titulação de corrente de fluxo especial. Para testes de rotina e para monitoração on-line, é mais usual que se titule diretamente a água branca ou filtrado proveniente da caixa de entrada para uma leitura da corrente de fluxo de zero [193-194]. Esperam-se operações mais estáveis se a demanda catiônica antes da adição de

*cant resistance to the dewatering process, and it is unclear whether conventional, high-charge cationic drainage aids can reduce the swelling of these hydrogels [34,169]. Swollen coils of cationic starch or other retention aid polymers are thought have the same effect. As illustrated in Fig. 5, the very small size of microparticles, especially in the case of colloidal silica, suggests that these materials are able to penetrate into the coiled structure of adsorbed cationic starch or acrylamide copolymers [2]. Then, one might assume, the complexes formed between the polymer coils and the microparticle would cause the material to contract and expel water [11]. Though this explanation is consistent with increased dewatering and higher wet-press solids [21,25-26,28,39,75,92], it is more difficult to obtain direct evidence. One piece of supporting evidence for this mechanism is an increased density of polymer-induced flocs in fiber-free particulate systems after addition of microparticles [19,187]. There is a need, however, for more direct measurement and quantification of this effect.*

### OPTIMIZATION AND CONTROL

*Today's papermakers who are implementing microparticle programs have a great advantage over the pioneers who made the first attempts in the early 1980's. First, they have the knowledge that many others have been successful [10-13,23]. Second, the pioneers have cleared useful paths and left some helpful hints. While other chapters in this book will go into more detail about specific microparticle program applications, emphasis here will be on some strategies that appear to work in general over a range of microparticle types.*

*Step 1: Referring to Step 1 of Table 2, the usual recommended strategy is to add just enough of the highly cationic material to neutralize most of the anionic colloidal material, while still leaving sufficient anionic sites on the fiber surface so that a cationic flocculant can adsorb efficiently. Spence [192] described a way to determine this optimum dosage level by using a special streaming current titration procedure. For routine testing and for online monitoring it is more usual to directly titrate the white water or filtrate from the headbox to a streaming current reading of zero [193-194]. More stable operations are expected if the cationic demand*

floculante for mantida num valor preestabelecido [88]. Testes de potencial de escorrimento em mantas de fibras parecem ser o próximo tipo mais promissor de método sensor on-line para carga [22,57,195], mas a maioria dos papeleiros ainda está relativamente pouco familiarizada com tais métodos.

Passo 2: Quando se deseja controlar a reação global à retenção de um sistema de micropartículas, é extremamente comum que se ajuste a dosagem do floculante de massa elevada [15,67]. Na prática, a melhor maneira de obter este resultado é mediante a monitoração e controle on-line dos sólidos de águas das calhas [24,88,93]. Um método alternativo possível envolve a monitoração on-line do tamanho dos flocos, principalmente se houver uma boa correlação entre um índice de flocos e a retenção [159]. Espera-se que níveis típicos de dosagem de copolímeros catiônicos de acrilamida se situem na faixa de aproximadamente 0,05% a 0,1%, na base de sólidos [23].

Passo 3: Quase a única maneira pela qual os papeleiros podem ajustar praticamente o nível de cisalhamento hidrodinâmico após a adição de floculante é mediante a

*prior to flocculant addition is kept at a selected target value [88]. Fiber-pad streaming potential tests seem to be the next most promising type of online sensing method for charge [22,57,195], but most papermakers are still relatively unfamiliar with such methods.*

*Step 2: When one wants to control the overall retention response of a microparticle system, it is most common to adjust the dosage of the high-mass flocculant [15,67]. In practice this is best achieved with online monitoring and control of tray-water solids [24,88,93]. A possible alternative approach involves online floc size monitoring, especially if there is a good correlation between a floc index and retention [159]. Typical dosage levels of cationic acrylamide copolymers are expected to be in the range of about 0.05% to 0.1% on a solids basis [23].*

*Step 3: About the only way that papermakers can practically adjust the level of hydrodynamic shear after flocculant addition is to select the ad-*

**TABELA 2 – OTIMIZAÇÃO DE UM PROGRAMA DE MICROPARTÍCULAS TÍPICO**  
**TABLE 2 - OPTIMIZATION OF A TYPICAL MICROPARTICLE PROGRAM**

<b>PASSO NO PROGRAMA DE ADITIVOS</b> <i>STEP IN ADDITIVE PROGRAM</i>	<b>MOTIVO PARA O PASSO</b> <i>REASON FOR STEP</i>	<b>ESTRATÉGIAS DE CONTROLE</b> <i>CONTROL STRATEGIES</i>
1. Tratar previamente a composição da massa com um aditivo catiônico de carga elevada. <i>1. Pretreat furnish with a high-charge cationic additive.</i>	Evitar a neutralização de um floculante catiônico e/ou bloquear parcialmente locais superficiais. <i>Avoid neutralization of a cationic flocculant and/or partly block surface sites.</i>	Monitorar substâncias aniônicas dissolvidas e coloidais mediante titulação da carga. <i>Monitor dissolved and colloidal anionic substances by charge titration.</i>
2. Adicionar floculante catiônico de massa elevada. <i>2. Add high-mass cationic flocculant.</i>	Promover a retenção e prover locais para a fixação de micropartículas. <i>Promote retention and provide sites for microparticle attachment.</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dosagem (teste de sólidos em calhas)</li> <li>• Massa molecular</li> <li>• Densidade da carga</li> <li>• <i>Dosage (tray solids test)</i></li> <li>• <i>Molecular mass</i></li> <li>• <i>Charge density</i></li> </ul>
3. Aplicar cisalhamento hidrodinâmico. <i>3. Apply hydrodynamic shear.</i>	Romper flocos fibra-fibra para uma formação uniforme e bom desaguamento a vácuo. <i>Break fiber-to-fiber flocs for uniform formation and good vacuum dewatering.</i>	Selecionar o ponto de adição de floculante, usualmente antes de depuradores ou antes da bomba de mistura. <i>Select flocculant addition point, usually before screens or before fan pump.</i>
4. Adicionar micropartículas. <i>4. Add microparticle.</i>	Promover a liberação da água e compensar o efeito negativo do cisalhamento sobre a retenção de finos. <i>Promote water release and compensate for bad effect of shear on fines retention.</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dosagem</li> <li>• Tipo de partículas</li> <li>• <i>Dosage</i></li> <li>• <i>Particle type</i></li> </ul>

seleção do ponto de adição. Numa máquina de papel típica, há relativamente poucas opções entre as quais poder escolher. A escolha mais comum recai justamente antes de um depurador ou depuradores verticais. [6]. Estratégias de adição após o(s) depurador(es) incorrem no risco de um nível excessivo de flocos de fibras no produto, ainda que alguns desses flocos possam ser rompidos à medida que a massa passa através de uma caixa de entrada hidráulica [46]. A adição de floculante num estágio anterior do processo pode fazer sentido em máquinas de papel relativamente lentas [21].

Passo 4: Embora a dosagem de micropartículas seja obviamente importante, constitui prática comum deixar o fluxo de micropartículas num nível constante durante um ciclo de produção [15]. Este método tende a simplificar a estratégia de controle. Por outro lado, uma vez controlado o excesso de carga coloidal, habitualmente existe uma relação ideal entre o floculante e as micropartículas [20,172]. É provável que estratégias de controle mais sofisticadas passem a ser comumente adotadas no futuro.

A Tabela 2 relaciona algumas etapas básicas de um programa de micropartículas típico (mas não universal). Conforme indicado, cada um dos passos pode envolver alguma espécie de otimização.

Equilíbrio da carga e taxas de adição: Considerações sobre a carga foram reconhecidas críticas para o estabelecimento das quantidades relativas mais eficazes de componentes catiônicos e aniônicos de um sistema de micropartículas [2,6,14,22,79,172]. Em muitos casos, tem sido considerado necessário otimizar a neutralização de substâncias aniônicas dissolvidas e coloidais em excesso, usando aditivos tais como alume ou cloreto de polialumínio (PAC) [23,25,99], poliaminas [10] ou amido catiônico de carga elevada [79,154]. De fato, se tem sugerido que os melhores resultados podem ser obtidos se a quantidade líquida de polímeros catiônicos for algo assim como uma superdose, revertendo o potencial zeta original [22]. Devido a estes requisitos, dever-se-ia esperar uma maior necessidade global de polímeros catiônicos, em comparação com um programa de retenção e drenagem típico que não utiliza micropartículas [190]. Estas considerações tendem a tornar sistemas de micropartículas um tanto mais dispendiosos e dependentes de sensores e ajustes de processo para mantê-los em bom funcionamento. Em recompensa por estes esforços, sistemas de micropartículas também parecem ser um tanto mais tolerantes em relação a níveis intensificados de sais, em comparação com sistemas auxiliares de retenção convencionais [14].

Seleção do tipo e formato das micropartículas: Mediante a seleção de uma micropartícula de maior tamanho ou mais encadeamento ou aglomeração de partículas primárias, é possível reorientar os benefícios mais no

*dition point. On a typical paper machine there are relatively few options to choose between. The most common choice is just ahead of a pressure screen or screens [6]. Post-screen addition strategies risk an excessive level of fiber flocs in the product, though some of these flocs can be broken as stock passes through a hydraulic headbox [46]. Addition of flocculant at an earlier stage of the process can make sense on relatively slow paper machines [21].*

*Step 4: Though microparticle dosage clearly is important, it is a common practice to leave the flow of microparticle at a constant level during a production cycle [15]. This approach tends to simplify the control strategy. On the other hand, once excess colloidal charge has been controlled, there is usually an optimum ratio of the flocculant and microparticle [20,172]. More sophisticated control strategies are likely to become commonly used in the future.*

*Table 2 lists some basic steps of a typical (but not universal) microparticle program. As shown, each of the steps can involve some sort of optimization.*

*Charge balance and addition rates: Charge considerations have been found to be critical for establishing the most effective relative amounts of cationic and anionic components of a microparticle system [2,6,14,22,79,172]. In many cases it has been found necessary to optimize neutralization of excess anionic dissolved and colloidal substances using such additives as alum or polyaluminum chloride (PAC) [23,25,99], polyamines [10], or high-charge cationic starch [79,154]. In fact, it has been suggested that best results can be achieved if the net amount of cationic polymers is something of an overdose, reversing the original zeta potential [22]. Due to these requirements, one should expect a higher overall requirement of cationic polymers compared to a typical retention and drainage program that does not use microparticles [190]. These considerations tend to make microparticle systems somewhat more expensive and dependent on process sensors and adjustments to keep them working well. In return for these efforts, microparticle systems also appear to be somewhat more tolerant of increased salt levels, compared to conventional retention aid systems [14].*

*Selection of microparticle type and shape: By selecting a microparticle with larger size or more chaining or agglomeration of primary*

sentido de uma eficiência de retenção, relegando uma concentração exclusiva na drenagem e formação para segundo plano [2]. Máquinas de tela dupla e máquinas de papel de maior velocidade podem requerer o uso de polímeros floculantes de massa mais elevada e mais ramificados e/ou micropartículas estruturadas [35].

### **TENDÊNCIAS E NECESSIDADES PARA O FUTURO**

Há vinte anos, poucos papelheiros poderiam prever o crescimento e impacto iminentes da tecnologia de micropartículas. Numa retrospectiva, os desenvolvimentos chegaram em resposta a necessidades em termos de aumento da velocidade e qualidade de produção. Assim sendo, um dos primeiros pontos a serem considerados, ao ser perscrutado o futuro das micropartículas, se refere às atuais necessidades dos papelheiros. De acordo com Main [11], progressos no desenho de máquinas de papel estão tendendo a reduzir a importância da promoção da drenagem. Mais propriamente, o elevado cisalhamento hidrodinâmico de modernas caixas de entrada hidráulicas e formadores de tela dupla faz exigências mais críticas em relação à obtenção de uma retenção de primeira passagem aceitável, certamente aliada à manutenção de uma boa formação [128].

**Resistência:** É provável que futuramente também se dê ênfase à resistência do papel. Usuários de aparas pós consumo de baixa qualidade e baixo grau de moagem podem adotar estratégias de tratamento com micropartículas como meio de obter uma drenagem aceitável, assim como de aumentar a quantidade prática de amido catiônico na parte úmida [75]. É irônico o fato de que a primeira tecnologia a assemelhar-se a um moderno sistema de micropartículas foi descrita como um sistema de ligação [107], e que uma ênfase semelhante poderia predominar novamente no futuro.

**Desenvolvimento de testes laboratoriais:** Todo papelheiro de longa data terá ouvido a frase “não se podem observar estes benefícios em testes laboratoriais; é preciso operar a máquina de forma correspondente para ver os benefícios”. Com efeito, testes convencionais do grau de moagem, etc., às vezes deixam de mostrar os benefícios de um programa de micropartículas [96]. Devido a falta de recirculação de água em alguns métodos laboratoriais comuns, poderá ser necessário adicionar 4 a 5 vezes a dosagem habitual de alguns aditivos [85]. Para ajudar a minimizar a produção perdida e as despesas com ensaios de fábrica, há necessidade de testes dinâmicos que tentem igualar melhor as condições de cisalhamento, fluxos pulsantes e aplicação de vácuo que são inerentes a processos de formação de papel [10]. Já se conseguiu progredir muito [162,196-197]. Contudo, a avaliação de programas de micropartículas, principalmente na fábrica, poderia beneficiar-se de avanços adicionais em testes laboratoriais. ▲

*particles it is possible to shift the benefits more toward retention efficiency and away from an exclusive concentration on drainage and formation [2]. Faster paper machines and twin-wire machines may call for the use of higher-mass, higher-branched flocculant polymers and/or structured microparticles [35].*

### **TRENDS AND NEEDS FOR THE FUTURE**

*Twenty years ago few papermakers could foresee the upcoming growth and impact of microparticle technology. In retrospect, the developments have come in response to needs for increased production rate and quality. So, one of the first places to look, in asking about the future of microparticles, is at the present needs of papermakers. According to Main [11], advances in paper machine design are tending to decrease the importance of drainage promotion. Rather, the high hydrodynamic shear of modern hydraulic headboxes and twin-wire formers place more critical requirements on achieving acceptable first-pass retention while still maintaining good formation [128].*

*Strength: Another future emphasis is likely to be on paper strength. Users of low-quality, low-freeness waste paper can use microparticle treatment strategies both as a way of achieving acceptable drainage and as a way of increasing the practical amount of wet-end cationic starch [75]. It is ironic that the earliest technology resembling a modern microparticle system was described as a binder system [107], and that a similar emphasis might again predominate in the future.*

*Lab test development: Every long-term papermaker will have heard the phrase “you can’t observe these benefits in lab tests; you have to run it on the machine to see the benefits.” Indeed, conventional freeness tests, etc. sometimes fail to show the benefits of a microparticle program [96]. Due to a lack of water recirculation in some common lab methods it may be necessary to add 4 to 5 times the usual dosage of some additives [85]. To help minimize the lost production and expense of mill trials, there is a need for dynamic tests that better emulate the conditions of shear, pulsating flows, and vacuum application that are inherent in paper forming processes [10]. Much progress already has been achieved [162,196-197]. However, evaluation of microparticle programs, especially at the mill, could benefit from further advances in lab testing. ▲*

## LITERATURA CITADA / LITERATURE CITED

2. ANDERSSON, K. AND LINDGREN, E. "Important Properties of Colloidal Silica in Microparticulate Systems," *Nordic Pulp Paper Res. J.* 11(1): 15(1996).
3. HARMS, M., "Second Generation Microparticle Systems," *Wochenbl. Papierfabr.* 126(19): 922(1998).
6. LANGLEY, J.G. and LITCHFIELD, E., "Dewatering Aids for Paper Applications," *Proc. TAPPI 1986 Papermakers Conf.*, 89(1986).
10. CAULEY, T.A., "The Hydrocol Microparticle System Comes to Standard News Production," *Proc. TAPPI 2000 Papermakers Conf. Trade Fair*, 545(2000).
11. MAIN, S., and SIMONSON, P., "Retention Aids for High-Speed Paper Machines," *TAPPI J.* 82(4): 78(1999).
12. ANON., "Micropolymer Delivers Macro Benefits," *PIMA* 78(3), *Advanced Technology II: ATII* 18(1996).
13. VAUGHAN, C.W., ADAMSKY, F.A., and RICHARDSON, P.F., "New Approach to Wet End Drainage/Retention/Formation Technology and its Improvement of Paper Machine Production Rates and Runnability," *Wochenbl. Papierfabr.* 126(10): 458(1998).
14. ANDERSSON, K., SANDSTRÖM, A., STRÖM, K., and BARLA, P., "The Use of Cationic Starch and Colloidal Silica to Improve the Drainage Characteristics of Kraft Pulps," *Nordic Pulp Paper Res. J.* 1(2): 26(1986).
15. WERNÄS, B., and LITCHFIELD, T., "Microparticle Flocculation Gaining Ground," *Svensk Papperstidn.* 90(15): 18(1987).
16. LINDSTRÖM, T., "Some Fundamental Chemical Aspects on Paper Forming," in *Fundamentals of Papermaking*, *Trans. 9th Fund. Res. Symp.*, Cambridge, C.F. Baker and V.W. Punton, Eds., Mech. Eng. Publ., Ltd., London, 311(1989).
19. CARLSON, U., "Some Aspects of Microparticle Flocculation," *Proc. EUCEPA XXIV: The World Pulp and Paper Week*, *Paper Technol.*, Stockholm, 161, May 1990.
20. GILL, R.I.S., "Developments in Retention Aid Technology," *Paper Technol.* 32(8): 34(1991).
21. MCCOURT, A.M., FORD, P.A., and CAULEY, T.A., "A Practical View of Microparticle System in Supercalendered Paper," *Tappi J.* 776(10): 165(1993).
22. PENNIMAN, J.G., and MAKHONIN, A.G., "Optimizing Microparticulate Process Efficiency," *Proc. TAPPI 1993 Papermakers Conf.*, 129(1993).
23. O'BRIEN, J.A., LAWRENCE, L.A., and HONIG, D.S., "Making Highly Filled Alkaline Paper with a Micropolymer System," *Proc. TAPPI 1994 Papermakers Conf.*, 257(1994).
24. BREESE, J., "Interactive Papermaking Chemistry Provides Machine Rebuild Options," *Pulp Paper* 68(4): 91(1994).
25. HOFFMANN, J., "Microparticle Systems – Mechanism and Application," *Wochenbl. Papierfabr.* 122(20): 785(1994).
26. LITCHFIELD, E., "Dewatering Aids for Paper Applications," *Appita* 47(1): 62(1994).
28. SWERIN, A., GLAD-NORDMARK, G., and SJÖDIN, U., "Silica Based Microparticulate Retention Aid Systems," *Paperi Puu* 77(4): 215(1995).
33. ALLEN, L.H., and YARASKAVITCH, I.M., "Effects of Retention and Drainage Aids on Paper Machine Drainage: A Review," *Tappi J.* 74(7): 79(1991).
34. GRUBER, E., GELBRICH, M., and SCHEMPF, W., "Morphological and Chemical Effects on Drainage," *Wochbl. Papierfabr.* 125(2): 66(1997).
35. ALOI, F.G., and TRKSAK, R.M., "Retention in Neutral and Alkaline Papermaking," in J.M. Gess, Ed., *Retention of Fines and Fillers during Papermaking*, TAPPI Press, 1998, 61, see esp. pp. 80-97.
36. SWERIN, A., ÖDBERG, L., and WÄGBERG, L., "An Extended Model for the Estimation of Flocculation Efficiency Factors in Multicomponent Flocculation Systems," *Colloids Surf.* 113(1/2): 25(1996).
37. SHIN, J., HAN, S., SOHN, C., OW, S., and MAH, S., "Highly Branched Cationic Polyelectrolytes: Filler Flocculation," *Tappi J.* 80(11): 179(1997).
38. WÄGBERG, L., and NYGREN, I., "Use of Stagnation Point Adsorption Reflectometry to Study Molecular Interactions Relevant to Papermaking Chemistry," *Colloids Surf. A* 159(1): 3(1999).
39. LINDSTRÖM, T., "Microparticle Technology – New Megatrend," *Svensk Papperstidn.* 90(1): 24(1987).
42. CHUNG, D.K., "Retention and Drainage Aid for Alkaline Fine Papermaking Process," U.S. Pat. 5,126,014, June 30, 1992.
45. CAULEY, T.A., Langley, J.G., and Nixon, A., "Production of Paper," U.S. Pat. 5,514,249, Jul. 6, 1994.
46. KIVIRANTA, A., and PAULAPURO, H., "Hydraulic and Rectifier Roll Headboxes in Boardmaking," *Paper Technol.* 31(11): 34(1990).
56. HONIG, D.S., HARRIS, E.W., PAWLOWSKA, L.M., O'TOOLE, M.P., and JACKSON, L.A., "Formation Improvements with Water-Soluble Micropolymer Systems," *Tappi J.* 76(9): 135(1993).
57. MIYANISHI, T., and SHIGERU, M., "Optimizing Flocculation and Drainage for Microparticle Systems by Controlling Zeta Potential," *Tappi J.* 80(1): 262(1997).
58. HONIG, D.S., TURNBULL, R.J., and WHEELER, C., "Retention Systems for Highly Filled Paper," *TAPPI 99 Proc.*, 1335(1999).
60. SWERIN, A., and ÖDBERG, L., "Flocculation of Cellulosic Fiber Suspensions by a Microparticulate Retention Aid System Consisting of Cationic Polyacrylamide and Anionic Montmorillonite: Effect of Contact Time, Shear Level, and Electrolyte Concentration," *Nordic Pulp Paper Res. J.* 11(1): 22(1996).
61. SWERIN, A., RISINGER, G., and ÖDBERG, L., "Flocculation in Suspensions of Microcrystalline Cellulose by Microparticle Retention-Aid Systems," *J. Pulp Paper Sci.* 23(8): J374(1997).
67. ANON., "Hydrocol for Effective Retention," *Svensk Papperstidn.* 90(1): 39(1987).
71. NOBEL, J., and BORGKVIST, M., "A New Microparticle-Based Retention Aid System for Alkaline Papermaking. Hydrosil," *Proc. EUCEPA Symp. Additives, Pigments, and Fillers Pulp and Paper Industry (Barcelona)*, 295-306, Oct. 22-24, 1990.
75. NILSSON, L., and CARLSON, U., "Improvements in the Production of boards with a Silica Microparticle System Approach," *Proc. TAPPI 1993 Papermakers Conf.*, 181(1993).
79. FITZGIBBONS, N., "Retention Management and its Impact on Paper Machine Efficiency," *Proc. TAPPI 1994 Papermakers Conf.*, 237(1994).
83. ON, C., and THORN, I., "Progress in the Use of Colloidal Silica in Dual-Component Systems," *Eur. Papermaker* 3(2): 28(1995).
85. PERSSON, M., PAL, A., and WIKSTROM, O., "High Cationic Starch and Microparticles for Furnish Systems with High Levels of Disturbing Substances," *Proc. 5th Intl. Conf. New Avail. Techniques*, 2: *World Pulp paper Week*, 567(1996).

88. TOMNEY, T., PRUSZYNSKI, P., ARMSTRONG, J.R., and HURLEY, R., "Controlling Filler Retention in Mechanical Grades," Proc. 1997 Ann. Tech. Mtg. CPPA, 83rd, B367, (see "additional slides") Jan. 30, 1997.
90. HONIG, D.S., FARINATO, R.S., and JACKSON, L.A., "Design and Development of the Micropolymer System: An 'Organic Microparticle' Retention/Drainage System," Nordic Pulp Paper Res. J. 15(5): 536(2000).
92. REED, R., "Pulp Dewatering Process," U.S. Pat. 4,969,976, Nov. 13, 1990.
93. BERNIER, J.-F., and BEGIN, B., "Experience of a Microparticle Retention Aid System," Tappi J. 77(11): 217(1994).
95. JUNTAL, L., "Cationic Polyacrylamide as a Drainage Aid in Mechanical Pulp," Tappi J. 78(4): 149(1995).
96. ADAMSKY, F.A., and WILLIAMS, B.J., "Effects of New Drainage, Retention, and Formation Technology for Improving Production Rates and Runnability of Recycled Fiber Cylinder Machines," TAPPI J. 79(8): 175(1996).
98. VANNERBERG, N.-G., "The Importance of YKI's Support to Eka Nobel," 1992 Annual Report, Ytkemiska Institutet, Stockholm, 1992.
99. MOFFETT, R.H., "Achieving Improved Paper Formation by Use of Polysilicate Microgel," U.S. Pat. 5,584,966, 17 Dec. 1996.
107. BODENDORF, W.J., and OSBORNE, F.H., "Method of Forming an Inorganic Water-Laid Sheet Containing Colloidal Silica and Cationic Starch," U.S. Pat. 3,253,978, May 31, 1966.
108. LINDQUIST, G.M., and STRATTON, R.A., "Role of Polyelectrolyte Charge Density and Molecular Weight on the Adsorption and Flocculation of Colloidal Silica with Polyethylenimine," J. Colloid Interface Sci. 55(1): 45(1976).
117. ANDERSSON, P., Retention Technologies for Filler-Containing Paper and Board, EKA Chemicals, 155-174(1998).
127. FORD, P.A., "Control the Wet End Balancing Act with Polymer/Pigment Microparticles," Proc. TAPPI 1991 Papermakers Conf., 501, (1991).
128. SWERIN, A., and MÄHLER, A., "Formation, Retention, and Drainage of a Fine Paper Stock During Twin-Wire Roll-Blade Forming. Implications of Fiber Network Strength," Nordic Pulp Paper Res. J. 11(1): 36(1996).
129. WÄGGER, L., BJÖRKLUND, M., ÅSELL, I., and SWERIN, A., "On the Mechanism of Flocculation by Microparticle Retention-Aid System," TAPPI J. 79(6): 157(1996).
152. BROUWER, P., JOHNSON, M., and OLSEN, R., "Starch and Retention," in Retention of Fines and Fillers During Papermaking, J. Gess, Ed., TAPPI Press, Atlanta, Ch. 10, 199(1998).
154. AU, C.O., and JOHANSSON, K.A., "Use of Cationic Starch and Anionic Colloidal Silica in Waste," Pulp Paper Can 94(6): 55(1993).
158. DUGAL, H.S., and SWANSON, J.W., "Effect of Polymer Mannan Content on the Effectiveness of Modified Guar Gum as a Beater Adhesive," Tappi 55(9): 1362(1972).
159. ALFANO, J.C., CARTER, P.W., and WHITTEN, J.E., "Use of Scanning Laser Microscopy to Investigate Microparticle Flocculation Performance," J. Pulp Paper Sci. 25(6): 189(1999).
161. JOHANSSON, H.E., "Process for the Production of Paper," U.S. Pat. 4,964,954, Oct. 23, 1990.
162. NAJARANAN, R., and WONG SHING, J.B., "Papermaking Process," U.S. Pat. 6,007,679, Dec. 28, 1999.
163. KROGERUS, B., "Impact of Retention Polymers on Flocculation, Retention, Drainage, and Sheet Formation. A Laboratory Study," Proc. TAPPI 1994 Papermakers Conf., 445(1994).
166. DAVISON, R.W., and CATES, R.E., "Electrokinetic Effects in Papermaking Systems: Theory and Practice," Paper Technol. Ind. 16(2): 107(1975).
167. STRATTON, R.A., and SWANSON, J.W., "Electrokinetics in Papermaking: A Position Paper," Tappi 64(1): 79(1981).
168. HORN, D., and MELZER, J., "Influence of Macromolecular Cationic Drainage Aids on Electrokinetic Properties," Papier 29(12): 534(1975).
169. STRÖM, G., and KUNNAS, A., "The Effect of Cationic Polymers on the Water Retention Value of Various Pulps," Nordic Pulp Paper Res. J. 6(1): 12(1991).
170. DURAND-PIANA, G., LAFUMA, F., and AUDEBERT, R., "Flocculation and Adsorption Properties of Cationic Polyelectrolytes toward Na-Montmorillonite Dilute Suspensions," J. Colloid Interface Sci. 119(2): 474(1987).
171. HUBBE, M.A., "Reversibility of Polymer-Induced Fiber Flocculation by Shear. 2. Multi-Component Chemical Treatments," Nordic Pulp Paper Res. J. 16(4): 226(2001).
172. CLEMENÇON, I., and GERLI, A., "Effect of Flocculant/Microparticles Retention Programs on Floc Properties," Paper Technol. 41(8): 25(2000).
173. WANG, T.K., and AUDEBERT, R., "Flocculation Mechanisms of a Silica Suspension by Some Weakly Cationic Polyelectrolytes," J. Colloid Interface Sci. 119(2): 459(1987).
174. GREGORY, J., and SHEIHAM, I., "Kinetic Aspects of Flocculation by Cationic Polymers," Br. Polymer J. 6(1): 47(1974).
175. MCKENZIE, A.W., "Structure and Properties of Paper. XVIII. The Retention of Wet-End Additives," Appita 21(4): 104(1968).
176. HUBBE, M.A., "Detachment of Colloidal Hydrous Oxide Spheres from Flat Solids Exposed to Flow. 2. Mechanism of Release," Colloids Surf. 16: 249(1985).
177. HUBBE, M.A., "Retention and Hydrodynamic Shear," Tappi J. 69(8): 116(1986).
178. HEDBORG, F., and LINDSTRÖM, T., "Some Aspects on the Reversibility of Flocculation of Paper Stocks," Nordic Pulp Paper Res. J. 11(4): 254(1996).
179. HUBBE, M.A., "Reversibility of Polymer-Induced Fiber Flocculation by Shear. 1. Experimental Methods," Nordic Pulp Paper Res. J. 15(5): 545(2000).
180. KLINE, J.E., "The Application of the Verwey-Overbeek Theory to the Relative Sediment Volume of Kaolin-Water Dispersions," Tappi 50(12): 590(1967).
181. SIKORA, M.D., "Shear Stability of Flocculated Colloids," Tappi 64(11): 97(1981).
182. TANAKA, H., SWERIN, A., and ÖDBERG, L., "Transfer of Cationic Retention Aid from Fibers to Fine Particles and Cleavage of Polymer Chains under Wet-End Papermaking Conditions," Tappi J. 76(5): 157(1993).
183. WALL, S., SAMUELSSON, P., DEGERMAN, G., SKOGLUND, P., and SAMUELSSON, A., "The Kinetics of Heteroflocculation in the System Cationic Starch and Colloids.