



Blomstedt, M., Kontturi, E. and Vuorinen, T. (2007) Surface modification of eucalyptus pulp by carboxymethyl cellulose: effect of fiber properties and paper strength properties. *O Papel* (6): 51-63.

Reprinted with permission of Brazilian Pulp and Paper Technical association.

© 2007 by authors

# Modificação da superfície de polpa de eucalipto por carboximetilcelulose: efeitos nas propriedades das fibras e na resistência da folha

## *Surface modification of eucalyptus pulp by carboxymethylcellulose: effects on fiber properties and sheet strength*

**Autores/Authors\*:** Minna Blomstedt  
Eero Kontturi  
Tapani Vuorinen

**Palavras-chave:** Carboximetilcelulose (CMC), morfologia das fibras, polpa de madeira de fibra curta, propriedades da folha e das fibras, rigidez sob tração

### RESUMO

A modificação da polpa de eucalipto com carboximetilcelulose (CMC) resultou em propriedades superiores de resistência das folhas de laboratório. A resistência interna aumentou em 70%, a rigidez sob tração em 20% e a resistência à tração em 55% em comparação a polpa não-tratada com CMC de referência. Todas as propriedades de resistência - e principalmente a resistência de coesão interna e as propriedades de tração -, tiveram incremento quando as folhas foram secadas sob tensão. Além disso, as propriedades das fibras de eucalipto foram estudadas mediante a análise das polpas de referência e das polpas tratadas com CMC por analisador KajaaniFiberLab. Em geral, menor encurvamento das fibras e teor mais reduzido de vasos resultaram em melhores propriedades de resistência.

**Keywords:** Carboxymethyl cellulose (CMC), fiber morphology, hardwood pulp, sheet and fiber properties, tensile stiffness

### ABSTRACT

*Modification of eucalyptus pulp with carboxymethyl cellulose (CMC) gave superior strength properties of the handsheets. The internal strength increased by 70%, tensile stiffness by 20% and tensile strength by 55% compared to the untreated reference pulp. All the strength properties - and especially internal strength and tensile properties -, were increased when the sheets were dried under restraint. Furthermore, the fiber properties of eucalyptus were studied by analyzing the reference and CMC-treated pulps by a KajaaniFiberLab analyzer. In general, less fiber curl and lower vessel content resulted in higher strength properties.*

### \*Referências dos Autores: / Authors' references:

Universidade de Tecnologia de Helsinque, Laboratório de Química de Produtos Florestais, P.O. Box 6300, FI-02015 TTK, Finlândia

Helsinki University of Technology, Laboratory of Forest Products Chemistry, P.O. Box 6300, FI-02015 TTK - Finland

E-mails: minna.blomstedt@tkk.fi - eero.kontturi@tkk.fi - tapani.vuorinen@tkk.fi

Helsinki University of Technology, Laboratory of Forest Products Chemistry, P.O. Box 6300, FI-02015 TTK - Finland

E-mails: minna.blomstedt@tkk.fi - eero.kontturi@tkk.fi - tapani.vuorinen@tkk.fi

## INTRODUÇÃO

Em artigos anteriores, procedentes deste laboratório (Blomstedt, 2006; Blomstedt, 2007b; Blomstedt, 2007c; Mitikka-Eklund, 1999), ficou demonstrado que carboximetilcelulose (CMC) com alto peso molecular e baixo grau de substituição (DS) pode ser adsorvida na superfície de fibras de madeiras de fibra longa e de fibra curta. As sorções com CMC foram realizadas sob condições especificadas (60°C, pH 7-12, 1h, adição de CMC de 0,5%-1%, consistência da polpa de 2,5%-5%), a fim de introduzir mais grupos com carga na superfície das fibras. O aumento dos valores de retenção de água (WRV), principalmente nas polpas de madeira de fibra longa tratadas com CMC, foi notável, tendo sido a razão do aprimoramento das resistências interna e de tração das folhas manuais. As propriedades elásticas foram menos afetadas pelo tratamento com CMC. Estudos similares para polpa de madeira de fibra longa foram realizados por Laine *et al.* (2002).

Foi demonstrado, num artigo subsequente (Blomstedt, 2007a), que a sorção de CMC sobre fibras de bétula produziu forte efeito nas propriedades elásticas das folhas manuais que foram secadas sob tensão. Quando as fibras de bétula foram tratadas com CMC, foi obtida melhoria notável da resistência interna e da resistência à tração e, principalmente, da rigidez sob tração. O principal objetivo deste estudo foi investigar o comportamento de uma outra polpa de madeira de fibra curta – a de eucalipto –, a fim de avaliar o efeito de uma morfologia diferente das fibras nas propriedades das fibras e da folha após a modificação com CMC. Além da diferença morfológica, a composição química do eucalipto é diferente daquela da bétula, o que influencia fortemente as propriedades finais das fibras e da folha. O eucalipto contém mais lignina e celulose e menos hemicelulose do que a bétula e a faia (Morud, 1972; Patt, 2006).

São muitos os fatores que interferem na resistência à tração do papel, tais como o grau de interligação das fibras, a resistência das fibras e o teor de umidade (Wahlström, 2000b). Mas a morfologia das fibras também desempenha um papel importante na determinação da resistência final do papel, pois que tratamentos mecânicos como a refinação e a manipulação de polpas químicas introduzem fenômenos de encurvamento, torções e microcompressões nas fibras que interferem na resistência à tração da folha final. Diversos autores têm estudado os efeitos da deformação das fibras (torção das fibras, encurvamentos) nas propriedades da folha (Joutsimo, 2005; Mohlin, 1996; Omholt, 1999; Page, 1979; Seth, 2006). Foi demonstrado que fibras retas produzem rigidez sob tração mais alta do que fibras deformadas, devido à maior ativação dos segmentos das fibras (Joutsimo, 2005), isto é, quando os segmentos são ativados, o módulo de elasticidade e a resistência à tração aumentam, porque tanto os segmentos quanto as áreas ligadas são capazes de aceitar carga (Joutsimo, 2005; Omholt,

## INTRODUCTION

*In previous papers from this laboratory (Blomstedt, 2006; Blomstedt, 2007b; Blomstedt, 2007c; Mitikka-Eklund, 1999) it has been shown that carboxymethylcellulose (CMC) with high molecular weight and low degree of substitution (DS) can be sorbed onto the surface of softwood and hardwood fibers. The CMC sorptions were carried out under specified conditions (60°C, pH 7-12, 1h, CMC addition 0.5%-1%, pulp consistency 2.5%-5%) in order to introduce more charged groups on the surface of fibers. The increase in the water retention values (WRV) of especially the CMC-treated softwood pulps was remarkable, which accounted for improved internal and tensile strengths of the handsheets. The elastic properties were less affected by the CMC-treatment. Similar studies for softwood pulp have been conducted by Laine *et al.*, (2002).*

*It was shown in a subsequent paper (Blomstedt, 2007a) that the sorption of CMC on birch fibers had a strong effect on the elastic properties of the handsheets dried under restraint. When the birch fibers were treated with CMC, a remarkable improvement in internal and tensile strength and especially in tensile stiffness was obtained. The main objective of this study was to investigate the behavior of another hardwood pulp (eucalyptus) in order to evaluate the effect of different fiber morphology on the fiber and sheet properties after CMC modification. In addition to the morphological diversity, the chemical composition of eucalyptus is different from birch, which strongly influences the final fiber and sheet properties. Eucalyptus contains more lignin and cellulose and less hemicellulose than birch and beech (Morud, 1972; Patt, 2006).*

*Many factors affect the tensile strength of paper, such as interfiber bonding degree, fiber strength and moisture content (Wahlström, 2000b). But also fiber morphology plays an important role in determining the final strength of paper, because mechanical treatments such as refining and handling of chemical pulp fibers introduce curl, kinks and microcompressions to the fibers which affect the tensile strength of the final sheet. Several authors have studied the effects of the fiber deformation (fiber kink, curl) on the pulp sheet properties (Joutsimo, 2005; Mohlin, 1996; Omholt, 1999; Page, 1979; Seth, 2006). It has been shown that straight fibers have higher tensile stiffness compared to deformed fibers due to the higher fiber segment activation (Joutsimo, 2005), i.e., when the segments are activated, the modulus of elasticity and tensile strength increase because both the segments and the bonded areas are capable of carrying load (Joutsimo, 2005; Omholt, 1999; Page, 1979; Väinö, 2005).*

1999; Page, 1979; Vainio, 2005).

Além dos fatores descritos acima, as propriedades do papel são fortemente afetadas quando o encolhimento e o estiramento da folha de papel são variados durante o processo de secagem (Wahlström, 2000b). Durante a secagem, a estrutura da folha é reduzida pelo encolhimento das fibras (Page, 1979). Encrespamentos são parcialmente removidos e as propriedades elásticas da folha aumentam. Em outras palavras, se o papel for tensionado ou a contração for reduzida, o índice de rigidez sob tração e o índice de tração aumentam, ao passo que a tensão de ruptura e a coesão das fibras se reduzem (Chance, 1992; Vainio, 2005). O impacto final da secagem na resistência do papel é, com efeito, uma combinação das tensões na secagem, do grau de encolhimento, do teor de sólidos em que a contração acontece, do tipo de matéria-prima utilizado e das propriedades de suas fibras, do grau de refinação, da orientação das fibras no papel úmido e da estratégia de secagem (Vainio, 2006).

Os objetivos principais deste estudo são a avaliação:

- de como a morfologia das fibras é afetada pelo tratamento da polpa de eucalipto com CMC
- de como o tratamento com CMC afeta as propriedades de folhas manuais a partir de polpa de eucalipto
- de como as diferentes técnicas de secagem afetam as propriedades de resistência das folhas manuais

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Polpa e carboximetilcelulose**

Os experimentos foram realizados com uma polpa kraft industrial de eucalipto, branqueada pelo processo ECF (livre de cloro elementar). A polpa foi refinada num refinador de pesquisa Voith Sulzer LR1, equipado com discos refinadores tipo 2/3-1.46-40D, projetados para polpas de fibra curta. A consistência de refinação foi de 4,0% e a carga específica de refino de 0,3 Ws/m de lâmina. Os níveis de energia específica de refino (SRE) foram de 0 e 30 kWh/t.

Os valores de Schopper-Riegler (SR) das amostras de polpa foram determinados de acordo com o método padrão ISO 5267-1. O número °SR para a polpa não-refinada foi de 17,2, e para a polpa refinada de 23,1.

A amostra de CMC comercial, Nymcel ZSB-16, foi obtida da Noviant. O grau de substituição (DS) foi de 0,32 e o grau de polimerização (DP<sub>v</sub>) de 700, para a qualidade de CMC usada, de acordo com o fabricante. A distribuição do peso molecular de Nymcel ZSB-16 está descrita em detalhe em Mitikka-Eklund, 1999. A CMC é geralmente considerada como um polímero solúvel em água até um DS de 0,3 (Horsey, 1947; Liu, 1997).

### **Propriedades das fibras**

As dimensões e as deformações das fibras foram analisa-

*In addition to the afore described factors, the properties of paper are dramatically affected when the shrinkage and stretching of the fiber web are varied during the drying process (Wahlström, 2000b). Upon drying, the structure of the sheet is tightened by the shrinkage in the fibers (Page, 1979). Crimps are partly removed, and the elastic properties of the sheet increase. In other words, if the paper is stretched or the shrinkage is reduced, then the tensile stiffness index and tensile index increase, whereas the strain to break and bonding strength decrease (Chance, 1992; Vainio, 2005). The final impact of drying on paper strength is in fact a combination of drying stresses, the degree of shrinkage, the solid content at which shrinkage takes place, the type of raw material used and their fiber properties, the extent of beating, the fiber orientation of the wet paper and the drying strategy (Vainio, 2006).*

*The main objectives of this study are to evaluate:*

- *how the fiber morphology is affected by the CMC-treatment of eucalyptus pulp*
- *how the CMC-treatment affects the handsheet properties of eucalyptus pulp*
- *how the different drying techniques affect the strength properties of the handsheets*

## **MATERIALS AND METHODS**

### **Pulp and carboxymethylcellulose**

*The experiments were carried out with an industrial ECF-bleached eucalyptus kraft pulp. The pulp was refined in Voith Sulzer LR1 research refiner. The pulp was refined with disk fillings 2/3-1.46-40D, designed for short-fiber pulps. The refining consistency was 4.0% and specific edge load 0.3 Ws/m. Specific refining energy (SRE) levels were 0 and 30 kWh/t.*

*The Schopper-Riegler (SR) numbers of the pulp samples were determined according to the standard method ISO 5267-1. The SR number for the unbeaten pulp was 17.2 and for the beaten pulp 23.1.*

*The commercial CMC sample, Nymcel ZSB-16, was obtained from Noviant. The degree of substitution (DS) was 0.32, and the degree of polymerization (DP<sub>v</sub>) 700 for the CMC grade used according to the manufacturer. The molecular weight distribution of Nymcel ZSB-16 is described in detail in Mitikka-Eklund, 1999. CMC is generally considered a water-soluble polymer down to DS 0.3 (Horsey, 1947; Liu, 1997).*

### **Fiber properties**

*Fiber dimensions and deformations were analyzed with a commercial KajaaniFiberLab analyzer (Rich-*

das com um analisador comercial KajaaniFiberLab (Richardson, 2003). As amostras foram preparadas de acordo com as recomendações dos fabricantes do equipamento (norma KCL 225:89). Cada amostra foi submetida a uma série de três análises. A consistência da massa, usada para calcular os valores de coarseness, foi determinada pelo método padrão SCAN-C 17:64, enquanto o comprimento das fibras foi determinado de acordo com TAPPI T271. Informações mais detalhadas sobre o analisador podem ser encontradas na publicação feita por Turunen *et al.* (2005).

### **Sorção de CMC na polpa**

A sorção de CMC na polpa de eucalipto foi realizada de acordo com procedimento publicado (Blomstedt, 2007a).

Após a sorção, foram retiradas amostras da fase líquida (cerca de 50 mL), que foram centrifugadas por 30 minutos e em seguida analisadas quanto a carboidratos dissolvidos por teste com ácido fenolsulfúrico (Dubois, 1956) e por metanólise ácida em combinação com cromatografia de gás (GC) (Sundberg, 1996). As polpas de referência foram tratadas em condições semelhantes, mas sem CMC. Desta maneira, os resultados do teste com ácido fenolsulfúrico foram corrigidos para polissacarídeos que não a CMC.

### **Valor de retenção de água e propriedades para a fabricação de papel**

Os valores de retenção de água (WRV) das polpas foram medidos de acordo com a norma SCAN-C 62:00, com centrifuga Jouan GR 4 22.

As folhas de laboratório foram preparadas e testadas de acordo com procedimento publicado (Blomstedt, 2007a). Além disso, foram também preparadas folhas aplicando recirculação de água.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Sorção de CMC na polpa**

A quantidade adsorvida de CMC foi avaliada mediante a estimativa do teor de CMC no líquido de sorção pelo teste com ácido fenolsulfúrico e pela metanólise ácida, combinada com GC. Polpa não-refinada adsorveu cerca de 30%-40% de CMC de alto peso molecular (DP<sub>v</sub> 700, DS 0,32), ao passo que com a refinação da polpa obteve-se sorção de 60%-80%, com adição de 1% de CMC. Os resultados estão bem correlacionados com os graus de sorção em outras espécies de madeira de fibra curta (bétula), relatados anteriormente por Blomstedt *et al.* (2007a). Outros estudos comparáveis, feitos por Laine *et al.* (2000), mostraram que a sorção de CMC de magnitude semelhante requer alta temperatura e o acréscimo de um eletrólito. Estudos anteriores, com polpas de madeira de fibra longa, indicaram que é adsorvida quantidade maior de CMC em polpas de madeira de fibra longa do que nas de

*ardson, 2003). Samples were prepared according to the equipment manufacturers' recommendations (KCL standard 225:89). Three analyses were performed on each sample. The stock consistency used to calculate the coarseness values was determined by the standard method SCAN-C 17:64 and fiber length was determined according to TAPPI T271. More detailed information about the analyzer can be found in the publication by Turunen et al. (2005).*

### **Sorption of CMC on pulp**

*The sorption of CMC on eucalyptus pulps were carried out accordingly to the published procedure (Blomstedt, 2007a).*

*Samples of the liquid phase were withdrawn (about 50 mL) after the sorption, centrifuged for 30 minutes and then analyzed for dissolved carbohydrates by the phenol-sulphuric acid test (Dubois, 1956) and acid methanolysis combined with gas chromatography (GC) (Sundberg, 1996). The reference pulps were treated under similar conditions but without CMC. Thus, the results of the phenol-sulphuric acid test were corrected for polysaccharides other than CMC.*

### **Water retention value and papermaking properties**

*Water retention values (WRV) of the pulps were measured in accordance with standard SCAN-C 62:00 with a Jouan GR 4 22 centrifuge.*

*The laboratory sheets were prepared and tested according to the published procedure (Blomstedt, 2007a). In addition, sheets were prepared also by using water circulation.*

## **RESULTS AND DISCUSSION**

### **Sorption of CMC on pulp**

*The sorbed amount of CMC was evaluated by estimating the content of CMC in the sorption liquid by phenol-sulphuric acid test and acid methanolysis combined with GC. Unbeaten pulp sorbed about 30%-40% of high-molecular weight CMC (DP<sub>v</sub> 700, DS 0.32) whereas beating of the pulp led to 60%-80% sorption at 1% CMC addition. The results correlate well with the sorption degrees for other hardwood species (birch) reported earlier by Blomstedt et al. (2007a). Other comparable studies by Laine et al. (2000) have shown that CMC sorption of similar magnitude requires high temperature and addition of an electrolyte. Earlier studies with softwood pulp have shown that more CMC is sorbed on softwood than hardwood pulps (Blomstedt, 2007b). Moreover, DS and pH affect*

madeira de fibra curta (Blomstedt, 2007b). Além do mais, DS e pH afetam o grau de sorção de CMC em polpa de madeira de fibra longa. A quantidade adsorvida de CMC diminuiu quando se aumentou o DS da CMC.

### Propriedades das fibras

Uma das razões pelas quais queríamos examinar mais detidamente a morfologia das fibras da polpa de eucalipto se deve ao fato de que as propriedades de resistência das folhas de laboratório, preparadas a partir de polpa de eucalipto, eram diferentes das de polpa de bétula (Blomstedt, 2007a). Foi detectada uma diferença significativa nos valores de resistência - principalmente nos valores de rigidez sob tração -, entre estas duas espécies de madeira de fibra curta. É preciso mencionar que existem variações consideráveis nas características morfológicas entre diferentes indivíduos da mesma espécie de madeira, e até mesmo no âmbito da mesma árvore. As dimensões, inclusive da seção transversal, das fibras das polpas de eucalipto, tanto de referência, quanto da tratada com CMC, estão ilustradas na Tabela 1. Além disso, a Tabela 1 indica que a refinação da polpa torna as fibras mais retas. Em outras palavras, os valores de encurvamento se reduzem quando as polpas são refinadas. Estes resultados estão bem correlacionados com os resultados apresentados anteriormente por Mohlin e Omholt (1996, 1999), que mostraram como o moinho PFI reduz eficientemente o encurvamento das fibras. Ademais, uma refinação mais prolongada produz mais finos e fibrilação das fibras. Os valores decrescentes de encurvamento e de coarseness, e o teor crescente de finos resultantes da refinação da polpa de eucalipto, estão em conformidade com as propriedades das fibras de bétula (Blomstedt, 2007a). Contudo, a polpa de eucalipto apresenta menos finos ao ser refinada para um nível semelhante ao da bétula (Blomstedt, 2007a). Seria de esperar que um teor mais baixo de finos, no caso da polpa de eucalipto, resultasse em melhores propriedades de drenagem e de secagem, mas em propriedades mais baixas de resistência.

Os elementos de vasos em madeira de fibra curta tropical são, de modo geral, curtos e largos, em comparação aos de madeira de fibra curta do norte (bétula), que são longos e finos (Paavilainen, 2002). Um teor mais elevado de vasos, e vasos de grandeza maior, agravam a tendência ao arrancamento de vasos da superfície da folha (Gopichand, 1990) - um fenômeno em que elementos de vasos da madeira de fibra curta tendem a ser destacados da superfície da folha pelo poder de aderência da tinta de impressão, originando pontos brancos na superfície impressa. De acordo com Ohsawa, o arrancamento de vasos pode ser reduzido por: 1) redução do teor de vasos na massa mediante seleção de cavacos adequados; 2) remoção de elementos de vasos de maior porte através de hidrociclones (Ohsawa; 1984) ou redução do tamanho dos elementos de vasos mediante refinação (Byrd, 1969; Colley, 1975); 3) aumento

*the CMC sorption degree on softwood pulp. The sorbed amount of CMC decreased when the DS of the CMC was increased.*

### Fiber properties

*One reason why we wanted to look closer on the fiber morphology of eucalyptus pulp was because the strength properties of the handsheets prepared from eucalyptus pulp were different from those of birch pulp (Blomstedt, 2007a). Significant difference in strength values was detected especially in the tensile stiffness values within these two hardwood species. It should be mentioned that considerable variations in morphological properties exist between different individuals of the same wood species, and even within the same tree. The fiber dimensions and cross-sectional dimensions of eucalyptus, reference and CMC-treated pulps are illustrated in Table 1. Furthermore, Table 1 shows that beating of the pulp makes the fibers straighter. In other words, the curl values decrease when the pulps are refined. These results correlate well with the results presented earlier by Mohlin and Omholt (1996, 1999) who showed that PFI-mill efficiently reduces fiber curl. In addition, longer beating produces more fines and fibrillation of the fibers. The decreasing curl and coarseness values and increasing fines content by beating eucalyptus pulp are in agreement with the fiber properties of birch (Blomstedt, 2007a). However, eucalyptus pulp has less fines when refined to the similar level as birch (Blomstedt, 2007a). A lower fines content for eucalyptus pulp would be expected to lead to better drainage and drying properties but lower strength properties.*

*Vessel elements in tropical hardwoods are in general short and wide, compared to northern hardwoods (birch) which are long and narrow (Paavilainen, 2002). Increased vessel content and larger vessel elements results in increased vessel picking tendency (Gopichand, 1990), - a phenomenon where some hardwood vessel elements of paper surface tend to be picked off by the ink-tackiness of printing press, creating white spots in the printing surface. According to Ohsawa the vessel picking can be reduced by: 1) reduction of vessel content in stock by a selection of suitable chip, 2) removal of larger vessel elements by hydrocyclones (Ohsawa, 1984) or reduction of the size of the vessel elements by refining (Byrd, 1969; Colley, 1975), 3) by increasing of vessel-to-fiber bonding by covering of vessel elements in paper surface with a thin layer using, for example, stratified sheet formation techniques (Ohsawa, 1988). But*

da ligação entre vasos e fibras, cobrindo-se os elementos de vasos na superfície do papel mediante técnicas de revestimento (coating) da folha, por exemplo (Ohsawa, 1988). Mas também a máquina de papel, as condições de fabricação do papel e o equipamento de impressão afetam o arrancamento de vasos e partículas. Uma refinação intensificada resultou num teor reduzido (Tabela 1) de torções das fibras e de vasos, como se esperava, isto é, a tendência ao arrancamento de vasos de polpas de madeira de fibra curta pode ser reduzida mediante refinação mais intensiva (Ohsawa, 1988). A refinação intensificada pode, contudo, resultar em drenagem deficiente.

Uma observação interessante é que incidência de torções e vasos diminui em polpa tratada com CMC, em comparação a polpa de referência correspondente (Tabela 1). Incidentalmente, Byrd e Fahey (1969) mostraram que o tratamento com amidos de milho ou batata ou carboximetilcelulose de baixa viscosidade da superfície de papéis offset com presença de vasos de madeira de carvalho reduzia em larga medida a ocorrência de arrancamentos.

O comprimento das fibras é ligeiramente menor na polpa não-refinada (Tabela 1). Isto se deve provavelmente ao fato de as fibras apresentarem maior encurvamento em polpa não-refinada e, portanto, o comprimento das fibras pode resultar subestimado ao serem processadas pelo analisador KajaaniFiberLab (Mörseburg, 1999). Por outro lado, a coarseness decresce ligeiramente quando a polpa é tratada com CMC e refinada. É bom lembrar que o valor da coarseness das fibras pode ser enganoso, pois fibras de paredes largas e finas, com grandes lumens, podem apresentar uma coarseness semelhante à de fibras estreitas, de paredes grossas, ainda que as propriedades para fabricação de papel sejam diferentes (Mörseburg, 1999).

Em recente artigo nosso, foi apresentada uma tabela semelhante à Tabela 1 para polpa de bétula (Blomstedt, 2007a). Ao serem comparadas propriedades de fibras de bétula e de eucalipto, poderiam ser tiradas as conclusões que seguem. Polpas de eucalipto apresentam espessura da parede celular, comprimento das fibras, largura das fibras

also the paper machine, papermaking conditions and printing apparatus affect the vessel picking. Increased beating resulted in reduced (Table 1) kink and vessel content of the fibers as was expected, i.e., the vessel picking tendency of hardwood pulps can be decreased by intensive beating, (Ohsawa, 1988). Increased beating can, however, result in poor drainage.

An interesting observation is that kink and vessel contents decrease for the CMC-treated pulp compared to the corresponding reference pulp (Table 1). Incidentally, Byrd and Fahey (1969) have shown that the surface treatment of offset papers containing oak vessels, with corn and potato starches and a low-viscosity carboxymethyl cellulose, greatly reduced vessel picking.

The fiber length is slightly smaller for the unbeaten pulp (Table 1). This is probably because the fibers are curlier for the unrefined pulp and therefore the fiber length can be underestimated when analyzed by Kajaani-FiberLab (Mörseburg, 1999). On the other hand the coarseness goes slightly down when the pulp is CMC-treated and beaten. It should be remembered that the fiber coarseness value can be misleading, because wide and thin walled fibers with large lumina can have similar coarseness like thick walled narrow fibers, although the papermaking properties are different (Mörseburg, 1999).

In our recent article a similar table as presented in Table 1 was listed for birch pulp (Blomstedt, 2007a). When birch and eucalyptus fiber properties are compared the following conclusions could be made. Eucalyptus pulps have smaller cell wall thickness, fiber length, fiber width and coarseness than birch pulp. These results are in accordance

**Tabela 1. Espessura da parede celular, comprimento-ponderado do comprimento das fibras, largura das fibras, encurvamento das fibras, coarseness das fibras, finos, fibrilação, teor de torções e teor de células de vasos da polpa de eucalipto de referência (REF) e da polpa de eucalipto tratada com CMC**  
*Table 1. Cell wall thickness, length-weighted fiber length, fiber width, fiber curl, fiber coarseness, fines, fibrillation, kink content and vessel cell content of reference (REF) and CMC-treated (CMC) eucalyptus pulp*

Amostra/ Nível de refinação Sample/ Beating level (kWh/t)	REF 0	REF 30	CMC 0	CMC 30
Espessura da parede celular (µm) Cell wall thickness (µm)	4,3 4.3	4,3 4.3	4,4 4.4	4,4 4.4
Comprimento das fibras (mm) Fiber length (mm)	0,83 0.83	0,84 0.84	0,83 0.83	0,86 0.86
Largura das fibras (µm) Fiber width (µm)	16,0 16.0	15,9 15.9	15,9 15.9	15,8 15.8
Valor de encurvamento (%) Curl value (%)	23,1 23.1	21,7 21.7	21,9 21.9	19,3 19.3
Coarseness (mg/m) Coarseness (mg/m)	0,068 0.068	0,066 0.066	0,068 0.068	0,064 0.064
Teor de finos (%) Fines content (%)	1,29 1.29	1,44 1.44	1,13 1.13	1,20 1.20
Fibrilação (%) Fibrillation (%)	0,76 0.76	0,92 0.92	0,62 0.62	0,77 0.77
Torção (1/m) Kink (1/m)	3121,1 3121.1	2750,7 2750.7	2495,8 2495.8	1919,5 1919.5
Vaso (1/m) Vessel (1/m)	34,6 34.6	28,2 28.2	23,9 23.9	22,7 22.7

e coarseness menores do que os da polpa de bétula. Estes resultados estão em conformidade com os relatos anteriores (Colley, 1975; Morud, 1972; Patt, 2006).

O índice de WRV é geralmente usado para determinar a capacidade de inchamento das polpas. A introdução de grupos adicionais com carga resulta, geralmente, num WRV mais alto (Scallan, 1983; Wistara, 1999). Conseqüentemente, a sorção de CMC aniônica na polpa refinada e não-refinada resultou em aumento dos valores de retenção de água, em comparação com as polpas não-tratadas (de referência) (Figura 1). Resultados semelhantes foram relatados em ocasiões anteriores (Blomstedt, 2007a; Laine, 2002). Todavia, os valores WRV da polpa de madeira de fibra curta não aumentaram tanto quanto os valores WRV da polpa de madeira de fibra longa (Blomstedt, 2007b; Mitikka-Eklund, 1999), provavelmente porque o nível de sorção é mais alto em madeiras de fibra longa do que em madeiras de fibra curta. Tal como se podia esperar, a refinação da polpa resultou em aumento dos valores de WRV (Figura 1) (Blomstedt, 2007b).

### Propriedades das folhas manuais

#### de polpa de eucalipto modificada com CMC

As fibras curtas e estreitas de polpas kraft de eucalipto dão uma combinação ótima de formação, resistência e opacidade nas propriedades de fabricação de papel (Morud, 1972). Um problema que existe em relação a polpas de eucalipto é, contudo, que elas contêm elementos de vaso de grande porte, o que agrava problemas de arrancamento na impressão. Além disso, de acordo com Amidon (1981), um teor maior de vasos e parênquimas de raio se correlaciona com propriedades de resistência mais baixas, ainda que tenham sido relatados estudos contrários. Os nossos resultados indicam que polpas com maior teor de vasos resultam em folhas manuais com propriedades de resistência mais baixas (Figuras 2-4, Tabela 1).

Outras propriedades das fibras também têm uma forte influência nas propriedades finais de resistência do papel. Investigações anteriores mostraram que fibras deformadas (encurvamento, torção das fibras) formam uma malha de fibras em que a distribuição da carga é não-uniforme, comparada com uma situação com fibras retas e não-deformadas, resultando, desta forma, em propriedades de resistência mais baixas (Joutsimo, 2005; Page, 1979). Fibras retas apresentam maior rigidez sob tração, em comparação com

with the earlier reports (Colley, 1975; Morud, 1972; Patt, 2006).

WRV is generally used to determine the swelling capacity of pulps. Introduction of additional charged groups generally results in a higher WRV (Scallan, 1983; Wistara, 1999). In consequence, sorption of anionic CMC on beaten and unbeaten pulp led to an increase in their water retention values when compared to the untreated (reference) pulps (Figure 1). Similar results have been reported earlier (Blomstedt, 2007a; Laine, 2002). However, the WRV values of hardwood pulp did not increase as much as the WRV values of softwood pulp (Blomstedt, 2007b; Mitikka-Eklund, 1999), probably because the level of sorption is higher in softwoods than in hardwoods. Beating of the pulp led to an increase in the WRV values as could be expected (Figure 1) (Blomstedt, 2007b).

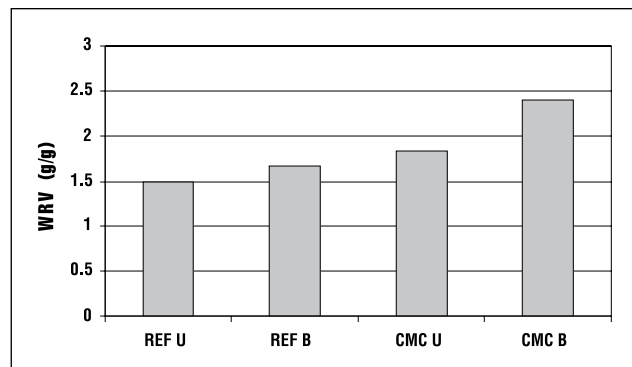
### Handsheets properties of CMC modified eucalyptus pulp

The short and narrow fibers of eucalyptus kraft pulps give a unique combination of formation, strength and opacity in the papermaking properties (Morud, 1972). One problem with eucalyptus pulps is, however, that they contain large vessel elements,

which causes vessel picking problems when printing. In addition, according to Amidon (1981), increased vessel and ray content correlate with lower strength properties, although opposing studies have been reported. Our results show that pulps with increased vessel content result in handsheets with lower strength properties (Figures 2-4, Table 1).

Also other fiber properties have a strong influence on the final

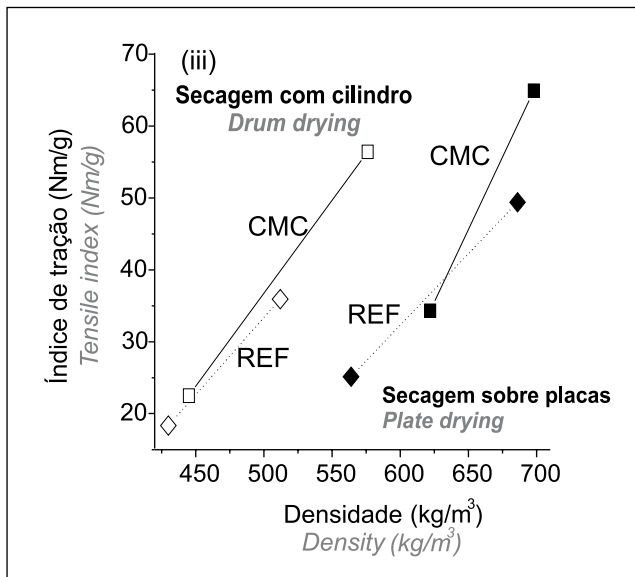
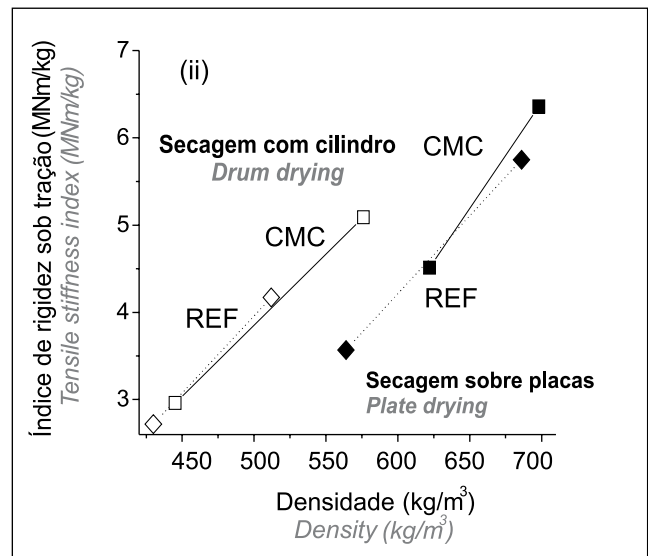
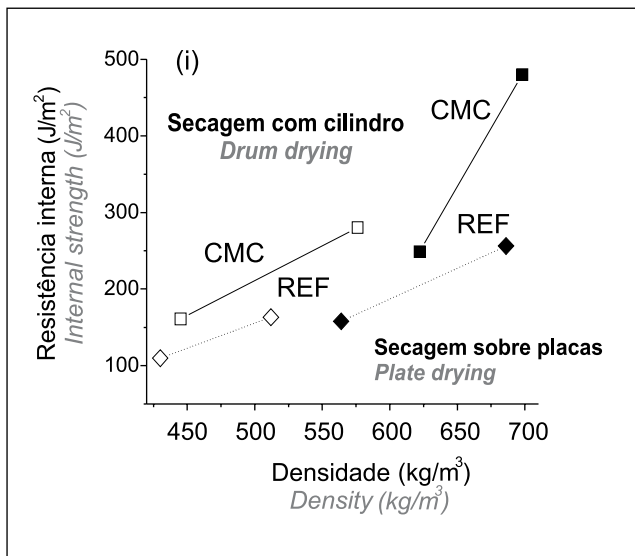
strength properties of paper. Previous investigations have shown that deformed fibers (fiber curl, kink) form a fiber network where the load distribution is nonuniform compared to a situation with straight and undeformed fibers thus leading to lower strength properties (Joutsimo, 2005; Page, 1979). Straight fibers have higher tensile stiffness compared to deformed fibers due to the higher



**Figura 1. Valores de retenção de água de polpa de eucalipto não-refinada (U) e refinada (B) de referência (REF) e tratada com CMC**

*Figure 1. Water retention values of unbeaten (U) and beaten (B) reference (REF) and CMC-treated eucalyptus pulp*





**Figura 2.** O efeito da adição de CMC e das condições de secagem (folhas secadas com cilindro ou sobre placas) na (i) resistência interna, (ii) no índice de rigidez sob tração e (iii) na resistência à tração, em relação à densidade das folhas. As linhas cheias (tratamento com CMC) e tracejadas (referência) denotam alterações causadas pela refinação (0 e 30 kWh/t). Símbolos: (◇) De referência, secada com cilindro, (□) Tratada com CMC, secada com cilindro, (◆) De referência, secada sobre placas, (■) Tratada com CMC, secada sobre placas

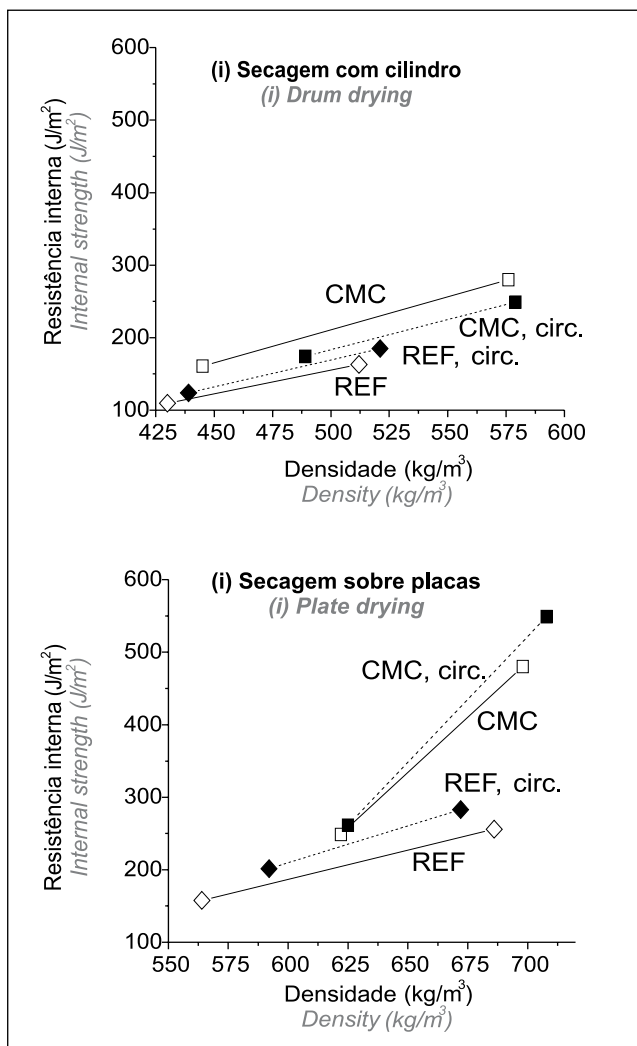
**Figure 2.** The effect of CMC addition and drying conditions (drum and plate dried sheets) on (i) internal strength, (ii) tensile stiffness index and (iii) tensile strength versus density of the sheets. The solid (CMC-treated) and dashed lines (reference) denote changes caused by beating (0 and 30 kWh/t). Abbreviations: (◇) Reference drum dried, (□) CMC-treated drum dried, (◆) Reference plate dried, (■) CMC-treated plate dried

fibras deformadas, devido à maior ativação dos segmentos das fibras (Joutsimo, 2005). De forma correspondente, a Tabela 1 indica que a polpa refinada apresenta valores mais baixos de encurvamento e de coarseness do que polpas não-refinadas, resultando, desta maneira, em propriedades de resistência e rigidez sob tração mais altas (Figuras 2-4).

Diferentes autores dão ênfase diferente à importância relativa da flexibilidade das fibras, do comprimento das fibras e da resistência das fibras (Amidon, 1981). O comprimento das fibras tem um impacto importante na formação, mas também na resistência ao rasgo no e fora do plano, na tenacidade a fraturas e no índice de tração (Mörseburg, 1999). As fibras de bétula são mais longas (Blomstedt, 2007a) do que fibras de eucalipto e por isso a expectativa é de que as propriedades de resistência da madeira de bétula sejam ligeiramente superiores. No entanto, é preciso mencionar que polpas de eucalipto proporcionam propriedades de resistência altas e únicas, mesmo se tratando de fibras curtas. De acordo com Paavilainen (1990), a espessura

fiber segment activation (Joutsimo, 2005). Accordingly, Table 1 shows that the beaten pulp has lower curl and coarseness values than unbeaten pulps, thus leading to higher strength properties and tensile stiffness (Figures 2-4).

Different authors place different emphasis on the relative importance of fiber flexibility, fiber length and fiber strength (Amidon, 1981). Fiber length has an important impact on formation but also on the in - and out of plane tear strength, fracture toughness and tensile index (Mörseburg, 1999). Birch fibers are longer (Blomstedt, 2007a) than eucalyptus fibers, and therefore it is expected that the strength properties of birch are slightly higher. However, it should be mentioned that eucalyptus pulps give high and unique strength properties even if the fibers are short. According to Paavilainen (1990) cell wall thickness of softwood

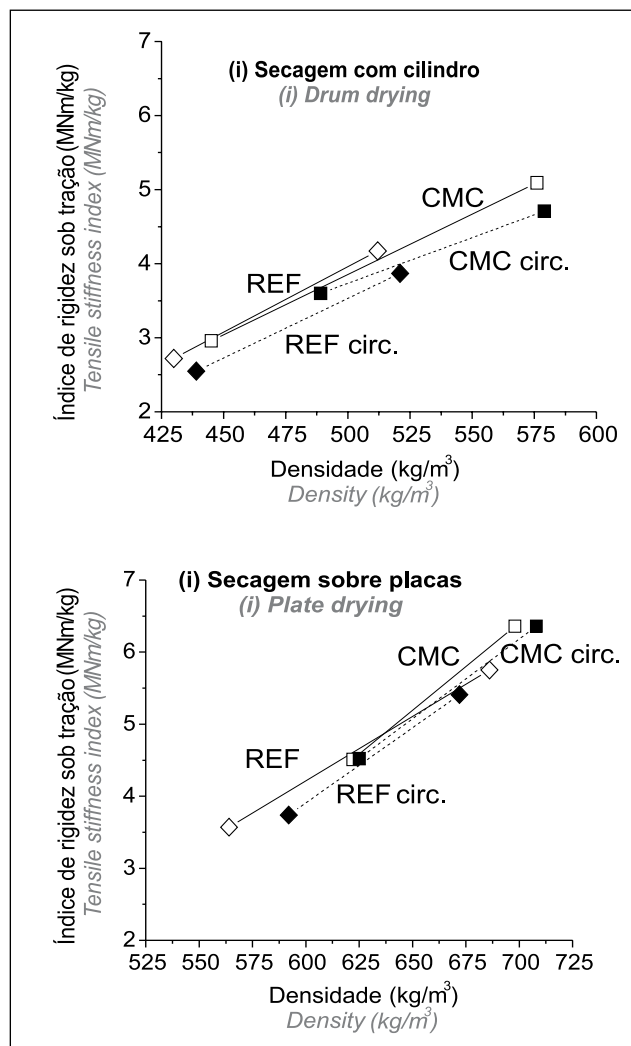


**Figura 3. O efeito da adição de CMC e das condições de secagem ((i) folhas secadas com cilindro e (ii) sobre placas) na resistência interna, em relação à densidade das folhas. As linhas cheias (água fresca) e tracejadas (água de recirculação) denotam modificações causadas pela refinação (0 e 30 kWh/t). Símbolos: (◇) Água fresca de referência, (□) Água fresca tratada com CMC, (◆) Água de recirculação de referência, (■) Água de recirculação da polpa tratada com CMC**

*Figure 3. The effect of CMC addition and drying conditions ((i) drum and (ii) plate dried sheets) on the internal strength versus density of the sheets. The solid (fresh water) and dashed lines (circulating water) denote changes caused by beating (0 and 30 kWh/t). Abbreviations: (◇) Reference fresh water, (□) CMC-treated fresh water, (◆) Reference circulating water, (■) CMC-treated pulp circulating water*

da parede celular da fibra da polpa de madeira de fibra longa é fator ainda mais importante, para o potencial da polpa na fabricação de papel, do que o comprimento das fibras.

Foi observado um ligeiro aumento das propriedades de resistência interna quando foram preparadas folhas com uti-



**Figura 4. O efeito da adição de CMC e das condições de secagem ((i) folhas secadas com cilindro e (ii) sobre placas) no índice de rigidez sob tração, em relação à densidade das folhas. As linhas cheias (água fresca) e tracejadas (água de recirculação) denotam modificações causadas pela refinação (0 e 30 kWh/t). Símbolos: (◇) Água fresca de referência, (□) Água fresca tratada com CMC, (◆) Água de recirculação de referência, (■) Água de recirculação da polpa tratada com CMC**

*Figure 4. The effect of CMC addition and drying conditions ((i) drum and (ii) plate dried sheets) on the tensile stiffness index versus density of the sheets. The solid (fresh water) and dashed lines (circulating water) denote changes caused by beating (0 and 30 kWh/t). Abbreviations: (◇) Reference fresh water, (□) CMC-treated fresh water, (◆) Reference circulating water, (■) CMC-treated pulp circulating water*

pulp is an even more important factor for the papermaking potential of pulp than fiber length.

A slight increase in internal strength properties was seen when pulps sheets were prepared using water circulation (Figures 3-4), except for drum dried

lização da recirculação da água (Figuras 3-4), exceto no caso de polpa tratada com CMC e secada com cilindro. Resultados semelhantes foram relatados para bétula (Blomstedt, 2007a). A explicação foi que talvez CMC possa integrar os finos na malha de fibras, de modo que eles não acabam indo parar na água de recirculação e, assim sendo, as propriedades de resistência são independentes, quer se use circulação de água, quer não.

O efeito da secagem nas folhas manuais foi investigado por dois métodos diferentes: 1) secagem com cilindro e 2) secagem sobre placas. As Figuras 2-4 mostram que os valores de densidade das folhas secadas sobre placas foram significativamente mais altos do que os das folhas secadas com cilindro, devido à estrutura mais compacta das folhas ao serem secadas sobre placa. Estes resultados se correlacionam bem com resultados semelhantes relatados para polpa de bétula (Blomstedt, 2007a). Todavia, as densidades foram em geral mais baixas para polpa de eucalipto do que para polpa de bétula, mas ainda as propriedades de resistência permaneceram em nível elevado, provavelmente devido ao maior comprimento das fibras da polpa de bétula. Além disso, a resistência interna, a rigidez sob tração e a resistência à tração foram mais altas no caso das folhas modificadas com CMC e secadas sobre placas, principalmente no caso das polpas refinadas. O aumento da resistência, indicado na Figura 2, não foi tão considerável para as folhas tratadas com CMC e secadas sobre placas quanto para as folhas produzidas com polpa de bétula e tratadas de modo semelhante (Blomstedt, 2007a). As mesmas tendências em relação às propriedades de resistência foram observadas tanto para eucalipto, quanto para bétula (Blomstedt, 2007a), embora os valores de resistência interna tenham sido ligeiramente inferiores no caso do eucalipto (Figura 3). Uma explicação deste fato seria que foram produzidos menos finos durante a refinação da polpa de eucalipto. Um teor mais baixo de finos resultaria em propriedades de resistência interna mais baixas, pois demonstrouse que finos afetam os valores de resistência interna de maneira positiva (Blomstedt, 2007a). Mas o menor comprimento das fibras de eucalipto também pode contribuir para a menor resistência interna. Lindström (2002), por outro lado, relatou resistências à tração mais altas para polpa de eucalipto, em comparação a bétula, com densidade constante. Tendências semelhantes têm sido observadas nos nossos resultados ao serem comparados bétula e eucalipto (Blomstedt, 2007a).

Um aumento surpreendente de 75% da rigidez sob tração e aumento de 130% da resistência interna foram relatados quando a polpa de bétula foi tratada com CMC, refinada e secada sob tensão (Blomstedt, 2007a). A Figura 2 indica que as propriedades de resistência da polpa de eucalipto também aumentam após o tratamento com CMC, mas não na mesma medida verificada com a polpa de bétula. Uma diferença primordial entre as polpas de eucalipto e de bétula é que o eucalipto também proporciona elevadas propriedades de resistência para a polpa de referência. Propriedades de resistência semelhantes não foram relatadas para polpa de bétula modificada com CMC (Blomstedt, 2007a).

*CMC-treated pulp. Similar results have been reported for birch (Blomstedt, 2007a). The explanation was that maybe CMC can bind the fines into the fiber network so that they do not end up in the circulating water and thus the strength properties are independent whether water circulation is used or not.*

*The effect of drying on handsheets was investigated by two different methods: 1) drum drying and 2) plate drying. Figures 2-4 show that the density values of the plate dried sheets were significantly higher than those for the drum dried sheets, due to the more compact structure of the sheets when dried on a plate. These results correlate well with the similar results reported for birch pulp (Blomstedt, 2007a). However, the densities were in general lower for eucalyptus pulp than for birch pulp, but still the strength properties stayed at a high level. Probably, due to the higher fiber length of birch pulp fibers. Moreover, the internal strength, tensile stiffness and tensile strength were higher for the CMC modified plate dried sheets, especially when the pulps were beaten. The increase in strength shown in Figure 2 was not as huge for the CMC-treated plate dried sheets as for the sheets from birch pulp treated in a similar way (Blomstedt, 2007a). Same strength property trends were seen for both eucalyptus and birch (Blomstedt, 2007a), although the internal strength values were slightly lower for eucalyptus (Figure 3). One explanation to this would be that less fines were produced when eucalyptus pulp was refined. A lower fine content would lead to lower internal strength properties because fines have been shown to affect the internal strength values in a positive way (Blomstedt, 2007a). But also the shorter fiber length of the eucalyptus fibers may contribute to the lower internal strength. Lindström (2002), on the other hand, have reported higher tensile strengths for eucalyptus pulp compared to birch at constant density. Similar trends have been seen in our results when birch and eucalyptus have been compared (Blomstedt, 2007a).*

*A unique 75% increase in tensile stiffness and 130% increase in internal strength was reported when the birch pulp was CMC-treated, beaten and dried under restraint (Blomstedt, 2007a). Figure 2 shows that also the strength properties of eucalyptus pulp increase after CMC-treatment but not to the same extent as for birch pulp. One major difference between eucalyptus and birch pulps is that eucalyptus also gives high strength properties for the reference pulp. Similar strength properties were not reported for CMC modified birch pulp (Blomstedt, 2007a). Furthermore, in Figure 2 it*

Além disso, a Figura 2 mostra claramente que a polpa de eucalipto tratada com CMC e secada com cilindro também proporciona elevada rigidez sob tração. Quando se comparam as polpas de eucalipto e de bétula (Blomstedt, 2007a), observa-se que a polpa de eucalipto secada com placas resultou com propriedades de resistência à tração semelhantes às apresentadas pela polpa de bétula secada com cilindro.

Demonstramos, numa publicação recente (Blomstedt, 2007a), que a elevada rigidez da polpa de madeira de fibra curta tratada com CMC se origina, em parte, da técnica de secagem. A influência da técnica de secagem na rigidez sob tração, evidente nas Figuras 2 e 4, foi estudada por Wahlström *et al.* (2000a). Quando as folhas são secadas sob tensão, não se permitindo contração ou estiramento durante o processo de secagem, a rigidez sob tração é mais alta do que quando se seca livremente. (Chance, 1992; Lobben, 1975; Wahlström, 2000b). A mesma tendência crescente em termos de rigidez sob tração quando de secagem sob tensão também foi claramente observada nos nossos resultados, como ilustrado nas Figuras 2 e 4. Resultados semelhantes aos representados na Figura 2 foram também relatados por Zhang *et al.* (2004), que demonstraram que folhas secadas sobre placa apresentavam densidade, resistência interna e à tração e rigidez sob tração maiores do que folhas secadas com cilindros.

Para resumir, a polpa de eucalipto tratada com CMC proporcionou propriedades de alta resistência. As propriedades de resistência foram semelhantes às da polpa de bétula (Blomstedt, 2007a), com exceção de que polpas de referência também proporcionaram propriedades de alta resistência.

## CONCLUSÃO

Todas as propriedades de resistência tiveram aumento substancial no que se refere à polpa de eucalipto tratada com CMC, principalmente os valores de rigidez sob tração e de resistência interna. A polpa de eucalipto tratada com CMC e a não-tratada foram comparadas com a polpa de bétula tratada de maneira semelhante. É interessante o fato de que a polpa de eucalipto apresenta propriedades de resistência relativamente altas mesmo sem adição de CMC. As propriedades de resistência tiveram um aumento adicional mediante a secagem das folhas sob tensão. Além disso, as propriedades das fibras (comprimento, encurvamento, teor de vasos e de finos) tiveram uma influência importante nas propriedades de resistência do papel final. Curiosamente, a polpa de eucalipto proporciona propriedades de alta resistência, apesar das fibras relativamente curtas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer a Emilia Vänskä pela excelente assistência prestada no trabalho laboratorial, e a Sari Panula-Ontto (KCL) e Myrtel Käll pelo seu auxílio em relação à refinação e às análises com o analisador KajaaniFiberLab. Somos muito gratos pelo suporte financeiro dado pelo Sustainpack (6º Programa Estrutural da União Européia).

*can be clearly seen that also drum dried CMC-treated eucalyptus pulp gives high tensile stiffness. When eucalyptus and birch (Blomstedt, 2007a) pulps are compared, plate dried eucalyptus pulp gave similar tensile strength properties as drum dried birch.*

*We have demonstrated in a recent publication (Blomstedt, 2007a) that the high stiffness of CMC-treated hardwood pulp partly originates from the drying technique. The influence of the drying technique of tensile stiffness, apparent in Figures 2 and 4, has been studied by Wahlström *et al.* (2000a). When the sheets are dried under restraint and neither shrinkage or stretch are allowed during the drying process, the tensile stiffness is higher than when freely dried (Chance, 1992; Lobben, 1975; Wahlström, 2000b). The same increasing trend in tensile stiffness when drying under restraint was also clearly seen in our results illustrated in Figures 2 and 4. Similar results as shown in Figure 2 have also been reported by Zhang *et al.* (2004) who showed that sheets dried on a plate had higher density and tensile and internal strength and tensile stiffness than cylinder dried sheets.*

*To summarize, CMC-treated eucalyptus pulp gave high strength properties. The strength properties were similar to that of birch (Blomstedt, 2007a), except that also the reference pulps gave high strength properties.*

## CONCLUSION

*All strength properties were substantially increased for the CMC-treated eucalyptus pulp, especially the tensile stiffness and internal strength values. CMC-treated and untreated eucalyptus pulps were compared to birch pulps treated in a similar manner. Interestingly, eucalyptus pulp has relatively high strength properties even without CMC addition. The strength properties were further increased by drying the sheets under restraint. Furthermore, the fiber properties (fiber length, curl, vessel and fines contents) had an important influence on the strength properties of the final paper. Curiously, eucalyptus pulp gives high strength properties despite the relatively short fibers.*

## ACKNOWLEDGEMENTS

*The authors wish to thank Emilia Vänskä for her excellent assistance in the laboratory work and Sari Panula-Ontto (KCL) and Myrtel Käll for their help with the refining and KajaaniFiberLab analyses. The financial support from Sustainpack (6th Framework program of European Union) is gratefully acknowledged.*

## REFERÊNCIAS / REFERENCES

- Amidon, T.E. (1981): *Effect of the wood properties of hardwoods on kraft paper properties*. Tappi J. 64 (3) 123-126
- Blomstedt, M.; Kontturi, E.; Vuorinen, T. (2007a): *Optimising CMC sorption in order to improve tensile stiffness of hardwood pulp sheets*. Accepted for publication in Nord. Pulp Pap. Res. J.
- Blomstedt, M.; Mitikka-Eklund, M.; Vuorinen, T. (2007b): *Simplified modification of bleached softwood pulp with carboxymethyl cellulose*. Accepted for publication in Appita.
- Blomstedt, M.; Vuorinen, T. (2007c): *Modification of a softwood kraft pulp with a carboxymethyl cellulose and cationic surfactants*. Accepted for publication in J. Wood Sci.
- Blomstedt, M.; Vuorinen, T. (2006): *Fractionation of CMC-modified hardwood pulp*. Appita 59 (1) 44-49
- Byrd, V.L.; Fahey, D.J. (1969): *How to reduce vessel element picking in printing papers containing oak*. Paper Trade J. 47 (153) 54-59
- Chance, J.L. (1992): *Restrained drying: commercial experience*. Appita 45 (2) 131-133
- Colley, J. (1975): *Factors affecting the vessel picking tendency of hardwood pulps*. Appita 28 (6) 392-398
- Dubois, M.; Gilles, K.A.; Hamilton, J.K.; Rebers, P.A.; Smith, F. (1956): *Colorimetric method for determination of sugars and related substances*. Anal. Chem. 28 (3) 350-356
- Gopichand, K.; Maheshwari, S. (1990): *Vessel picking of printing papers - a problem in need of greater attention*. Ippta 2 (1) 19-24
- Horseý, E.F. (1947): *Sodium carboxymethylcellulose for papermaking*. Tech. Assoc. Papers 30 294-298
- Joutsimo, O.; Wathen, R.; Tamminen, T. (2005): *Effects of fiber deformations on pulp sheet properties and fiber strength*. Pap. Puu 87 (6) 392-397
- Laine, J.; Lindström, T.; Glad-Nordmark, G.; Risinger, G. (2002): *Studies on topochemical modification of cellulosic fibres*. Part 2. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on fibre swelling and paper strength. Nord. Pulp Pap. Res. J. 17 (1) 50-56
- Laine, J.; Lindström, T.; Glad-Nordmark, G.; Risinger, G. (2000): *Studies on topochemical modification of cellulose fibres*. Part 1. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibres. Nord. Pulp Pap. Res. J. 15 (5) 520-526
- Lindström, L.-A. (2002): *Fiber morphology: the key to papermaking properties*. Metso Paper technology days. Finding solutions to challenges, Shanghai, China, p. 140.
- Liu, H.Q.; Zhang, L.N.; Takaragi, A.; Miyamoto, T. (1997): *Water solubility of regioselectively 2,3-O-substituted carboxymethylcellulose*. Macromol. Rapid Comm. 18 (10) 921-925
- Lobben, T.H. (1975): *The tensile stiffness of paper*. Part 1: a model based on activation. Norsk Skogindustri 29 (12) 311-315
- Mitikka-Eklund, M.; Halttunen, M.; Melander, M.; Ruuttunen, K.; Vuorinen, T. (1999): *Fibre engineering*. 1, Oral presentations, 10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Yokohama, p. 432.
- Mohlin, U.; Dahlbom, J.; Hornatowska, J. (1996): *Fiber deformation and sheet strength*. Tappi J. 79 (6) 105-111

- Mörseburg, K.; Hultholm, T.; Lundin, T.; Lönnberg, B. (1999): *Experiences with the Kajaani FiberLab Analyzer in determining morphological characteristics of mechanical and chemical pulps*. 903, PTS-Symposium, p. 13/1.
- Morud, B. (1972): *Papermaking properties of hardwood pulps*. Norsk Skogindustri 26 (2) 30-32
- Ohsawa, J. (1988): *Vessel picking in printing papers*. Proc. Tropical Wood Pulp Symp. Singapore, p. 220.
- Ohsawa, J.; Wakai, M.; Komatsu, Y.; Yoneda, Y.; Nagasawa, T. (1984): *Prevention of vessel picking trouble in tropical hardwood pulps*, II. J. Jpn Wood Res. Soc. 30 (9) 742-749
- Omholt, I. (1999): *The effects of curl and microcompressions on the combination of sheet properties*. Int. paper physics conf. TAPPI Press, San Diego, USA, p. 499.
- Paavilainen, L. In *Handbook of physical testing of paper*; Mark, R.E., Habeger, C.C. Jr., Borch, J., Lyne, M.B., eds; Marcel Dekker Inc, New York, USA, 2002; Vol 1, chapter 13.
- Paavilainen, L. (1990): *Importance of particle size - fibre length and fines - for the characterization of softwood kraft pulp*. Pap. Puu 72 (5) 516-526
- Page, D.H.; Seth, R.S.; De Grace, J.H. (1979): *The elastic modulus of paper*. I. The controlling mechanisms. Tappi 62 (9) 99-102
- Patt, R.; Kordsachia, O.; Fehr, J. (2006): *European hardwoods versus Eucalyptus globulus as a raw material for pulping*. Wood Sci. Technol. 40 (1) 39-48
- Richardson, J.D.; Riddell, M.; Burrell, P. (2003): *Experience with the FiberLab V3.0 analyser for measuring fibre cross-sectional dimensions*. 57th APPITA annual conference, Melbourne, Australia, p. 315.
- Scallan, A.M. (1983): *The effect of acidic groups on the swelling of pulps: a review*. Tappi J. 66 (11) 73-75
- Seth, R.S. (2006): *The importance of fibre straightness for pulp strength*. Pulp Paper Can. 107 (1) 34-41
- Sundberg, A.; Sundberg, K.; Lillandt, C.; Holmbom, B. (1996): *Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibres by acid methanolysis and gas chromatography*. Nord. Pulp Pap. Res. J. 11 (4) 216-219
- Turunen, M.; le Ny, C.; Tienvieri, T.; Niinimäki, J. (2005): *Comparison of fibre morphology analysers*. Appita 58 (1) 28-32
- Vainio, A.; Paulapuro, H. (2005): *Observations on interfibre bonding and fibre segment activation based on the strength properties of laboratory sheets*. Nord. Pulp Pap. Res. J. 20 (3) 340-344
- Vainio, A.; Paulapuro, H.; Koljonen, K.; Laine, J. (2006): *The effect of drying stress and polyelectrolyte complexes on the strength properties of paper*. J. Pulp Paper Sci. 32 (1) 9-13
- Wahlström, T. (2000a): *Influence of shrinkage and stretch during drying on paper properties*. Pap. Technol. 41 (6) 39-46
- Wahlström, T.; Fellers, C. (2000b): *Biaxial straining of handsheets during drying - effect on in-plane mechanical properties*. Tappi J. 83 (8) 42-49
- Wistara, N.; Young, R.A. (1999): *Properties and treatments of pulps from recycled paper*: Part 1. Physical and chemical properties of pulps. Cellulose 6 (4) 291-324
- Zhang, G.; Keränen, J.; Niskanen, K. (2004): *Effect of drying conditions on the mechanical properties of paper*. Pap. Puu 86 (3) 164-168