

Review

마이크로피브릴화 셀룰로오스를 이용한 바이오산업의 동향

정영훈*

경북대학교 식품공학부

Received: February 10, 2017 / Revised: March 18, 2017 / Accepted: March 19, 2017

Trends and Prospects of Microfibrillated Cellulose in Bio-industries

Young Hoon Jung*

School of Food Science and Biotechnology, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea

In this review, we focus on one of the most attractive biomaterials, microfibrillated cellulose (MFC). MFC, a type of nanocellulose, mainly originates from cellulose in lignocellulosic biomass. MFC represents one of incredible important natural resources due to its abundance, renewability, and sustainability. MFC is produced through mechanical pretreatment, and it is composed of various sizes of microfibrils, ranging from a few nanometers to a few micrometers. Because of the heterogenetic compositions of MFC, it possesses superior properties as a material, such as high surface area, high aspect ratio, and peculiar insolubility as a biomaterial. These properties allow MFC to be used in various bio-industries, from the traditional pulp industry to the high-tech food/bio/chemical/medical industries. However, it is difficult to use MFC on a commercial scale owing to the high energy input required during its production and the challenge of controlling its reactivity. Therefore, future studies should be focused on accurately characterizing MFC's surface morphologies, regulating its characteristics in a desirable direction, and standardizing proper guidelines for the analysis of surface morphologies its analysis.

Keywords: Microfibrillated cellulose, nanocellulose, biomaterials, surface morphology

서론

최근, 석유에너지 고갈에 따른 바이오리파이너리(biorefinery)의 필요성 확대, 에너지 독립에 대한 끊임없는 요구, 이산화탄소 배출권 확보 등 기후 변화에 대한 대응의 일환, 그리고 우리 사회에 지속성장가능성을 제공한다는 측면에서 바이오매스(biomass)의 활용에 대한 필요성은 날로 높아지고 있다 [1]. 그 중에서도 옥수수 등을 포함하는 1세대 바이오매스의 연구는 식량자원이라는 한계점을 지니고, 따라서, 2세대 리그노셀룰로오스계 바이오매스(lignocellulosic biomass)가 바이오에너지 및 바이오 화학소재 개발에 필요한 주요 대체 자원으로 일조하고 있다[2]. 리그노셀룰로오스계 바이오매스는

섬유소계 바이오매스와 목질계 바이오매스를 일컬으며, 지구상에서 가장 풍부한 자원 중의 하나로 약 50%의 셀룰로오스(cellulose), 약 30%의 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 약 20%의 리그닌(lignin) 등으로 구성된다(Fig. 1). 셀룰로오스 및 교차 결합된 당 사슬(즉, 헤미셀룰로오스와 펙틴)은 주로 1차 세포벽에 위치해있고, 리그닌은 주로 2차 세포벽에 위치하여 바이오매스를 지지하고, 보호하는 역할을 한다[3].

바이오매스를 기반으로 바이오에너지 및 바이오화학소재(예. 바이오유래(bio-based) 제품 혹은 생분해(biodegradable) 제품) 등을 생산하는 산업을 바이오리파이너리라고 일컫는다. 현재 대부분의 바이오리파이너리 연구들은 바이오매스를 구성하는 주요 다당류인 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스를 단당으로 분해 후 이를 미생물의 기질로 이용하여 발효를 통해 고부가가치 물질로 생산하는 공정에 초점을 맞추고 있고[4], 그 대표적인 예로 효모가 생산하는 에탄올이나 자일리톨 등을 들 수 있다[5, 6]. 이러한 공정을 바이오전환 공정으로 일컫는다(Fig. 2). 하지만 바이오전환 공정은 리그노

*Corresponding author

Tel: +82-53-950-5777, Fax: +82-53-950-6772

E-mail: younghoonjung@knu.ac.kr

© 2017, The Korean Society for Microbiology and Biotechnology

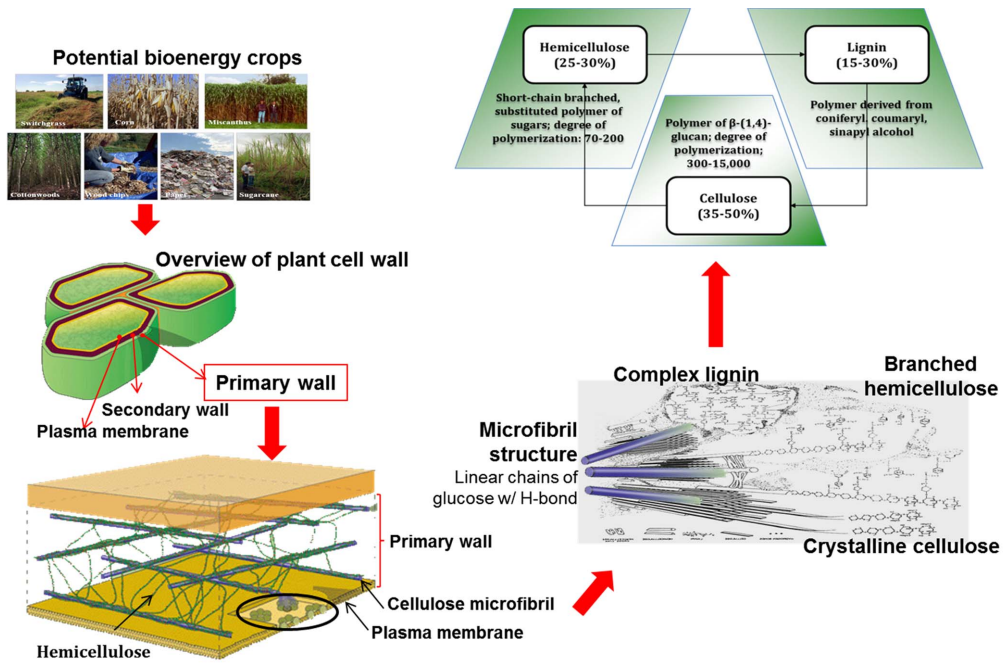


Fig. 1. Major components in lignocellulosic biomass.

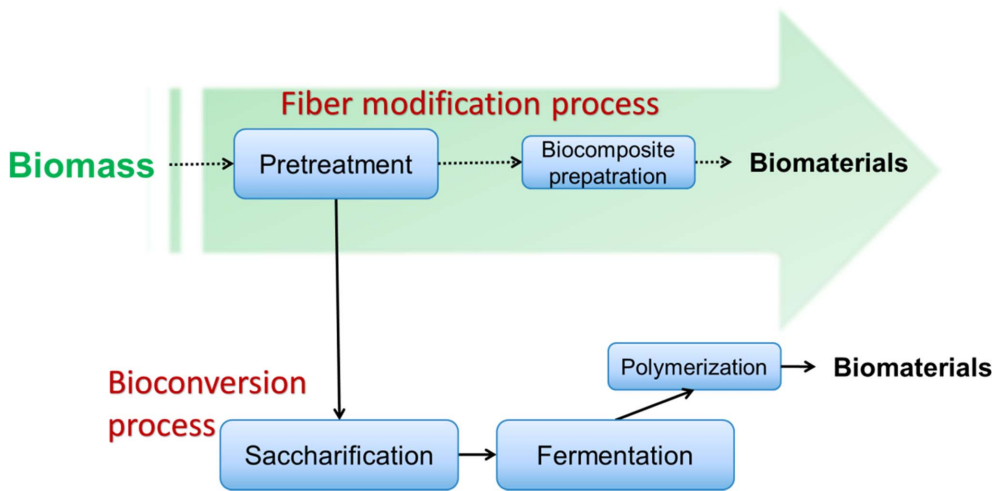


Fig. 2. Comparison of fiber conversion process and fiber modification process.

셀룰로오스계 바이오매스의 견고함에서 기인하는 복잡하고 다양한 처리 공정을 필요로 하고, 특히나 자본비 기준 전체 비용의 약 22%를 차지하는 리그닌을 용해/추출해주기 위한 전처리 공정과, 약 25%를 차지하는 효소 가수분해 공정으로 인하여 상업화에 많은 어려움을 겪고 있다[7].

한편 바이오전환 공정을 통해 생산된 대부분의 바이오소재들은 단량체로서 이들을 제품화하기 위해서는 화학적 방법으로 중합하여 사용하게 된다. 이렇게 생성된 바이오제품

들은 원료에서 기인하는 특성으로 일반 화학제품들에 견주어 물성의 한계를 나타낸다. 따라서, 최근의 연구는 미생물 발효를 통한 고분자물질의 직접 생산 혹은 리그노셀룰로오스에 존재하는 고분자 중합체의 추출을 통한 소재화 등의 형태로 연구 개발이 진행되고 있다. 뿐만 아니라, 이들의 효과적인 적용을 위하여 표면 반응성 및 물성을 증대시키는 연구에 초점을 맞추고 있다. 이러한 공정을 소재개발화 공정으로 일컫는다(Fig. 2).

전통적인 펄프/제지산업, 섬유산업, 및 바이오/화학산업을 기반으로 소재 개량화 연구가 각광받고 있으며, 리그노셀룰로오스에서 가장 풍부한 기질인 셀룰로오스의 나노화를 활용한 연구에 전 세계적으로 관심이 집중되고 있는 실정이다. 이에 본 논문에서는 나노셀룰로오스의 한 종류인 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 중심으로 그 특성과 최근의 연구개발 동향에 대하여 살펴보고, 향후 연구 및 개발 방향에 대해 고찰해 보고자 한다.

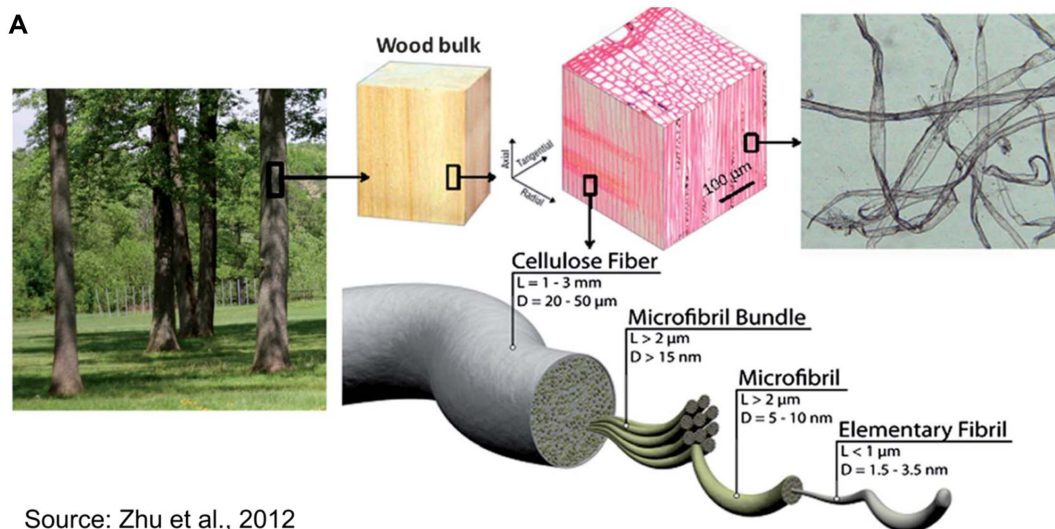
본 론

나노셀룰로오스의 정의 및 분류

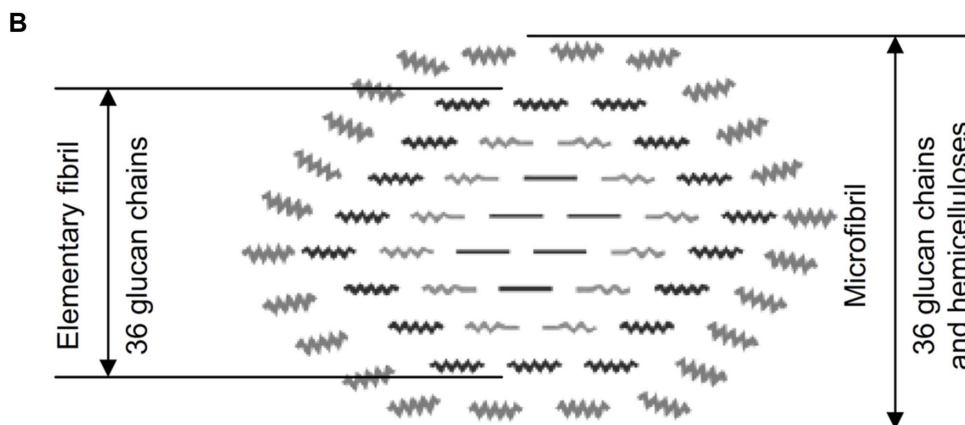
셀룰로오스는 리그노셀룰로오스(lignocellulose)를 이루는

주요 구성성분 중의 하나로, 지구상에서 가장 풍부한 생분해성 고분자이며 글루코오스의 단일 결합으로 이루어진 고분자 다당류이다[8]. 하지만 단순한 화학적 구조에도 불구하고 그 위상학적 구조는 매우 복잡하고 이질성을 보인다(Fig. 3A)[9]. 결정화된(crystallized) 6개의 글루코오스 사슬, 불완전하게 결정화된 12개의 글루코오스 사슬, 그리고 불완전하게 결정화되거나 무정형(비결정화; amorphous)의 18개의 글루코오스 사슬이 하나의 요소섬유(elementary fibril)를 이루고, 여기에 헤미셀룰로오스 사슬이 어우러져 마이크로소섬유(microfibril)를 이루게 된다(Fig. 3B)[10].

나노셀룰로오스(nanocellulose)는 한 단면이 나노미터 크기로 이루어진 셀룰로오스를 일컬으며, 대개 요소섬유와 마이크로소섬유를 의미한다. 나노셀룰로오스는 기본 구성물질



Source: Zhu et al., 2012



Source: Ding and Himmel, 2006

Fig. 3. (A) Hierarchy of cellulose fibrils (borregard) and (B) molecular structural model of a microfibril: 6 true crystalline glucan chains, 12 subcrystalline glucan chains, 18 subcrystalline or noncrystalline glucan chains, and outer coating with 24 hemicellulose chains [14, 78].

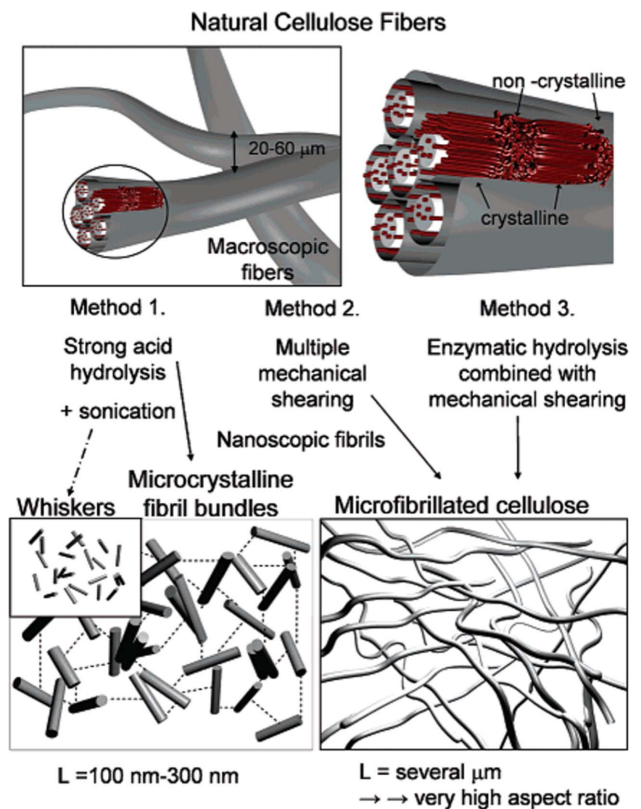
Table 1. Classification of nanocellulose.

	Microcrystalline cellulose	Microfibrillated cellulose	Nanofibrillated cellulose	Cellulose nanocrystals
Width (nm)	>1000	10–100	2–300	2–20
Length (nm)	>1000	500–10000	<10000	100–600
Aspect ratio	~1	50–100	>50	>5
Terminology	Cellulose microcrystals	Cellulose microfibril	Cellulose nanofibril	Cellulose nanowhiskers / Nanocrystalline cellulose

에 따라 요소섬유가 주요성분이면 나노셀룰로오스, 마이크로소섬유가 주요성분이면 마이크로셀룰로오스(microcellulose)로 구분하고 이는 곧 나노셀룰로오스를 구성하는 섬유의 크기를 반영하여 이름 지어진다. 또한, 구성물질의 결정 구조에 따라 크리스탈(crystal)과 피브릴(fibril)로 구분한다[11]. 크리스탈은 셀룰로오스의 결정형 부분으로만 이루어져 있고, 곡식 낱알의 형태를 가지는 반면, 피브릴은 셀룰로오스의 결정형 부분과 무정형 부분을 모두 포함하면서 스파게티 유사 형태를 가진 물질을 의미한다. 이러한 기준 하에 나노셀룰로오스는 마이크로피브릴화 셀룰로오스(microfibrillated cellulose; MFC), 나노피브릴화 셀룰로오스(nanofibrillated cellulose; NFC), 셀룰로오스 나노크리스탈(Cellulose nanocrystal; CNC)로 분류하고, 유사용어로는 각각 cellulose microfibril, cellulose nanofibril, nanocrystalline cellulose(혹은 cellulose nanowhiskers)로 불린다(Table 1)[12, 13]. 한편 셀룰로오스와 마찬가지로, 나노셀룰로오스 역시 형성과정에서 구조적으로 거대소섬유(macrofibril), 섬유(fiber), 다발(bundle), 티끌(fine) 등으로 이루어져 추가적인 이질성은 보인다. 이는 나노셀룰로오스의 적용시 그 반응성과 물성을 일반화하는데 있어 어려움을 불러 일으킨다.

나노셀룰로오스 제조법

나노셀룰로오스의 준비는 화학적 전처리와 물리적 전처리로 나눌 수 있다(Fig. 4)[14]. 화학적 전처리는 크리스탈 구조의 나노셀룰로오스를 생성하는데, 이는 주로 이용되는 산 촉매가 셀룰로오스의 무정형 부분을 가수분해하여 제거함으로써 결정 부분만을 선택적으로 회수하는 원리를 따르기 때문이다. Nickerson과 Harble이 1940년대 후반 셀룰로오스 섬유를 염산과 황산을 이용하여 가수분해 하였을 때 crystallite(결정질인지 비결정질인지 의심스러운 영역)의 발견이 나노셀룰로오스 연구의 시작점이다[15]. Rånby는 1951년 셀룰로오스와 레이온(rayon; 재생 셀룰로오스 섬유)의 산 가수분해로부터 바늘모양의 나노입자(needle shaped nanoparticle)의 결정구조를 가진 셀룰로오스 나노크리스탈의 개념을 최초로 제시하였다[16]. 이후 셀룰로오스 나노크리스탈의 특성이 밝혀졌고 [17–19], 1995년 Favier 등은 셀룰로오스 나노크리스탈이 적용된 바이오복합체(biocomposite)의 개념을 제



Source: Pääkkö, 2007

Fig. 4. Three different ways of nanocellulose preparation [49].

시하였다[20]. 다양한 연구 및 그 적용에도 불구하고, 강산을 이용한 화학적 전처리 방법은 최종 산물의 수율이 낮고, 높은 결정도로 인하여 반응성이 불규칙하며, 인간과 환경에 유해하기에 이의 해결을 위한 새로운 대안(예. 신규촉매개발, 공정개선, 반응성 증대 등)이 필요한 시점이다.

물리적 전처리는 피브릴화 셀룰로오스를 생산하기 위한 가장 주된 방법으로 이는 homogenization, microfluidization, grinding, refining, ultra-sonication, cryo-crushing, steam-explosion 등을 포함한다[21]. Homogenization법은 장치 내부의 고압과 피스톤 운동에 의한 열 등으로 유발된 섬유의 균질화, 빠른 압력 감소로 인한 소섬유의 탈착, 그리고 좁은

출구로의 소섬유 방출로 인한 넓은 표면적 및 큰 aspect ratio (종횡비)의 나노셀룰로오스 생성을 유도한다. Microfluidization 법은 Z-모형의 관 내부에 발생하는 고압으로 인하여 소섬유를 분열시키고, Grinding과 refining은 고정자와 회전자 원판 사이의 공간을 통해 섬유를 압착함으로써 섬유를 분리시킨다. Ultra-sonication은 음파에너지를 이용해서, cryo-crushing은 액체질소를 통한 얼음 결정을 이용해 섬유를 분리시키며, steam-explosion 역시 순간적인 압력감소와 폭발 효과를 통해 섬유를 분열시키는 원리를 따른다. 결론적으로 물리적 전처리법은 셀룰로오스의 요소섬유와 마이크로소섬유 등을 고압/고열 및 압착/추출의 효과를 통해 분리하는 전처리법이다. 물리적 전처리는 오랜 기간 동안 펄프/제지 산업을 중심으로 연구되고 있으나, 바이오매스에서 셀룰로오스만을 추출하여 연구가 진행되고 있고, 경제성 측면에서 상당히 많은 양의 에너지 유입이 요구된다는 단점을 지닌다. 예를 들어 나노피브릴화셀룰로오스를 생산하기 위해 Innventia AB(스웨덴)에서는 27,000 kWh/ton을, 핀란드 Lindström 팀은 30,000 kWh/ton을, 노르웨이 Eriksen 팀은 70,000 kWh/ton을 사용하는 것으로 보고되고 있고[22-24], 이는 제지/펄프 산업에서 약 600 kWh/ton의 에너지가 이용됨을 고려해볼 때, 피브릴화셀룰로오스의 상업화를 저해하는 가장 큰 요인이라고 할 수 있다[25]. 따라서, 물리적 전처리 방법 역시 투입 에너지를 줄이고, 높은 표면적과 aspect ratio를 위하여 피브릴화(fibrillation)를 선택적으로 유도할 수 있는 대안이 필요한 실정이다.

마이크로피브릴화 셀룰로오스

마이크로피브릴화 셀룰로오스(MFC)는 주로 셀룰로오스 소섬유로 구성된 3차원 물질로 나노미터 크기의 직경과 마이크로미터 크기의 길이를 가진 섬유를 일컫는다[26, 27]. 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 1970년대 ITT Rayonier(미국) 그룹에서 펄프를 우유 homogenizer에 통과시키는 과정 중 a gel-like material'을 처음 보고한 이후[28, 29], Innventia AB에서 상업화를 위한 많은 연구가 진행되었다. 그럼에도 불구하고, homogenizer에 섬유가 꼭 막히는 현상과 약 27,000 kWh/ton에 달하는 높은 에너지 사용량은 마이크로피브릴화 셀룰로오스에 관한 추가적인 연구를 제한하였다. 2004년 Saito 그룹에서 TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl piperidine-1-oxyl radical) 산화법의 개발과 함께[30], 2005년 나노기술의 발전은 나노피브릴화 셀룰로오스의 세부 구조 등에 대한 분석을 가능하게 하였고 이는 나노피브릴화 셀룰로오스와 마이크로피브릴화 셀룰로오스가 독립적인 물질임을 확인시켜 주는 계기가 되었다. 즉, 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 나노미터 크기에서 마이크로미터 크기에 이르는 피브릴들이 실질적으로 분포되어 있는 나노피브릴화 셀룰로오스의 일종으

로 간주되고 있으며, 현재 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 석유화학 제품을 대체하면서 숲에서 만들 수 있는 가장 흥미로운 물질, 그리고 가장 응용 가능성이 높은 물질로 주목받고 있다[31].

마이크로피브릴화 셀룰로오스의 특성

마이크로피브릴화 셀룰로오스는 나노셀룰로오스의 일종으로 바이오매스에서 유래한 물질이기에 재활용(Renewability) 및 생분해(biodegradability)가 가능하며, 인체 및 환경에 무해한(non-toxicity) 친환경 소재이다[32-36]. 또한 밀도가 낮고, 결정화하는 특성으로 높은 강도 및 탄성율을 지닌다. 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 일반적으로 셀룰로오스의 물리적 전처리를 통해 얻어지며, 결정형 부분과 무정형 부분을 모두 유지하고 있어, 셀룰로오스의 분자질량을 잘 보존하고 있다. 따라서 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 상대적으로 길고 얇은 그리고 내부적으로 결합된 피브릴들은 높은 표면적과 그에 따른 이질성을 나타내게 된다[21]. 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 표면에 접근 가능한 수산기의 양이 많고, 표면적이 높아 반응성과 보수율이 뛰어나고, 친수성 물질에 대한 강한 응집력과 분산력을 보여주기도 한다. 뿐만 아니라 높은 aspect ratio를 나타내어 pH, 염, 온도 등에 저항성을 가지며 전단 박화 현상(shear thinning)과 요변성(thixotropic)을 지니고 있어 가공이 용이하며, 소재개량화 공정에서 복합체나 필름 등의 특성 강화에 효율적으로 이용된다[37, 38]. 특히, 나노피브릴화 셀룰로오스 및 셀룰로오스 나노크리스탈 등과 다르게 마이크로피브릴화 셀룰로오스에서 도드라지는 주요한 특성은 다음과 같다[38, 39].

마이크로피브릴화 셀룰로오스의 높은 표면적. 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 섬유의 형성시 나타나는 수직적인 피브릴화 작용으로 셀룰로오스 소섬유의 3차원적인 그물망을 가지는 섬유이다. 이러한 그물망 구조로 인해 다른 유형의 셀룰로오스 섬유에 비하여 훨씬 더 큰 표면적을 가지게 되고, 이러한 높은 표면적이 마이크로피브릴화 셀룰로오스가 친환경 소재로써 더욱 더 흥미로운 첫 번째 이유가 된다. 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 표면에 위치한 많은 이용 가능한 수산기는 물과 결합하려는 성질을 나타내고, 낮은 농도에서도 강한 젤을 형성하게 한다. 이로 인해, MFC는 높은 점도와 향상된 제형 능력을 가지게 된다. 즉, MFC의 보수력은 MFC가 건설 보조재료(코팅 건조제), 수화 안정제, 혹은 표면의 수분유지를 위한 보습제 등으로의 사용 가능성을 증대시킨다.

마이크로피브릴화 셀룰로오스의 높은 aspect ratio. 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 3차원 그물망 내에서 직경은 나노미터 크기, 길이는 마이크로미터 크기인 셀룰로오스 소섬유

로 이루어져 있다. 즉, 소섬유들은 매우 길고 얇은 스파게티 형태를 띄기에, 길이/직경의 비율인 aspect ratio가 다른 유형의 셀룰로오스 섬유에 비하여 훨씬 큰 값을 가진다(Table 1). 이는 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 높은 강도 및 저항성의 원인이 되고, 복합체 및 필름 등의 특성 강화를 위한 첨가제로의 사용 가능성을 증대시킨다.

마이크로피브릴화 셀룰로오스의 특이적인 비용해성. 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 친수성이지만 그 3차원 네트워크는 불용성 소섬유로 구성된 물질이다. 그럼에도 수용성 셀룰로오스 유도체와 같은 작용을 하는 물질이다. 예를 들어 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 매우 효과적으로 점도를 증가시키고, 고분자 중합체에서 주로 보여지는 특징인 전단 박하현상을 가진다. 이는 셀룰로오스 섬유를 화학적으로 변형한 유도체들(셀룰로오스 에테르 등)에서 쉽게 찾아볼 수 있는 특성이다. 한편 셀룰로오스 유도체들은 pH 변화, 고염, 고온에 민감한 반면, MFC의 불용성으로 인해 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 전체 pH 범위에서, 높은 염 농도 조건에서, 그리고 높은 온도에서 안정한 상태를 보인다.

이러한 3가지의 특성이 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 새로운 그리고 잠재적인 기능성 소재로 보는 이유이다. 그럼에도 불구하고 과도한 흡습성, 화학소재에 비해 상대적으로 낮은 열적 안정성, 이질성으로 인한 일관되지 못한 반응성, 그리고 소섬유들 사이의 너무 강한 결합력은 적용하고자 하는 분야에 따라 해결해야 할 문제이기도 하다.

마이크로피브릴화 셀룰로오스의 잠재적 응용 동향

마이크로피브릴화 셀룰로오스는 전통적인 펄프/제지/농 산업 분야 이외에도 최신바이오기술이 접목된 화학소재, 식품, 화장품, 의약품 등 다방면에서 주목받고 있다. 이는 앞에서 언급한 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 넓은 표면적, 높은 aspect ratio, 그리고 특이적인 비용해성에서 기인한 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 다재 다능한 특성 때문이다. 본 논문에서는 이를 바탕으로 가장 대표적으로 이용 가능한 몇 가지 예시를 위주로 설명하겠다.

필름 및 복합체 산업. 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 건조될 때 hornification(각화) 현상을 보인다. 이는 셀룰로오스의 건조 시 발생하는 물 분자 사이 결합의 비가역적인 손실을 의미하며, 셀룰로오스 섬유는 수소결합으로 단단하게 결합하는 현상을 일컫는다[27]. 이러한 비가역적 수소결합의 형성으로 인해 마이크로피브릴화 셀룰로오스가 첨가된 필름 및 복합체는 더 밀집된 표면을 갖게 되고 이는 물성의 증가 뿐만 아니라 수분 및 공기에 대한 저항효과를 나타내기도 한다. 이러한 특성은 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 포장재

및 첨가제로써 이용할 수 있게 한다. 향후 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 반응성/결합력과 연계하여 기능성 포장재나 센서 등에서의 적용을 기대해 본다. 마이크로피브릴화 셀룰로오스 필름과 복합체의 특성에 대한 연구는 다른 리뷰 논문들에 잘 정리되어 있으므로 여기에서는 생략하도록 하겠다[27, 32, 40-42].

제지산업. 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 제조공정은 펄프를 물리적 전처리법으로 처리하는 제지 생산 공정과 매우 유사하기에, 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 이용한 제지생산 및 특성 비교에 관하여 이미 많은 연구가 진행되었다[43-46]. 사용된 원료, 전처리 시간, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 피브릴화도 등에 따른 다양한 유형의 마이크로피브릴화 셀룰로오스가 종이의 강도 증가시키고, 무게를 줄이고, 동시에 종이의 질을 향상시키기 위하여 시험되었다[47-54]. 또한 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 적층 방식 및 기타 보조제(전해질용액 등)가 섬유의 내부결합에서 네트워크를 형성하는 방식에 미치는 영향 등에 관한 연구도 진행되고 있다. 하지만, 구체적인 셀룰로오스섬유 사이의 결합, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 반응성 혹은 피브릴화도를 측정하는 원리, 첨가제로 사용 시 어느 정도의 결합력을 가지는 지, 어떤 특성(예. 피브릴화 정도 등)이 최종 생성된 산물(종이)의 어떤 특성(예. 종이의 강도 등)에 어떻게 영향을 미치는 지 등에 관한 기초적인 연구가 추가로 필요한 실정이다. 또한 향후 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 첨가가 종이의 표면 특성(질감, 무게감, 투명감 등)을 향상시키는 것 이외에, 코팅을 통한 압호용 기관제나 화폐의 위조방지용 홀로그램으로써의 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 사용을 기대해본다.

식품산업. 셀룰로오스 및 이들의 유도체는 유화제, 안정제, 증점제 등의 형태로 다양하게 식품에 사용된다[55]. 마찬가지로 마이크로피브릴화 셀룰로오스 역시 1982년 ITT의 공개된 특허에 따르면[56], thickener(증점제), flavor carrier(향미제), suspension stabilizer(안정제) 등으로 사용 가능성을, 또한, non-caloric 첨가제, gelling 보조제, 거품형성제 등 다양한 목적의 식품 첨가물로서 사용 가능성이 이미 제시되었다[57]. 또한 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 이미 Food Chemicals Codex (FCC)에 등록이 되어 있는 안전한 첨가물이다. 그럼에도 아직 제조법에 따른 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 균일화가 이루어지지 않았고, 높은 생산 단가는 식품 산업에의 적용을 더디게 하는 큰 요인이다. 스웨덴의 최근 연구결과에 따르면, 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 물에 멸균에서 오일을 안정화하고, 거품형성을 고르게 하며, 밀가루 반죽에의 추가는 반죽의 부피와 형태를 더 긍정적으로 향상시킴을 직접적으로 보여주었다[58], 또한 햄버거에서 사

용 시 일반제품과 비교하여 이취를 주지 않고, 질감이나 입맛에 차별성을 주지 않으며, 튀김 동안 더 많은 물을 머금고 있어 최종제품의 전체적인 풍미를 향상시킨다고 보고되고 있다[59].

기타. 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 유사가소성은 용매에 관계 없이 전단속도가 증가함에 따라 점성도가 감소하는 특성으로[14, 27, 60], 셀룰로오스 1%의 첨가가 용액의 유동성을 급격하게 증가시킨 것처럼[61] 잉크, 화장품, 코팅제 등의 액체물질에 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 첨가 시 유동성이나 점도를 선택적으로 조절할 수 있음을 의미한다[62]. 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 유동학적 특성은 Herrick에 의하여 1983년 최초 보고되었으나[60], 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 높은 aspect ratio와 흡습성, 그리고 hysteresis 등으로 인하여 실질적인 점도의 측정에 어려움을 겪고 있다[63, 64]. 그럼에도 몇몇 연구들은 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 pH에 따른 점성도의 특징을 비교 분석하였고, 증점제로의 사용 가능성을 간접적으로 확인할 수 있다[14, 65, 66]. 또한 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 높은 yield stress는 현탁액이나 에멀전에서 안정제로 사용 가능함을 제시하였다[65]. 하지만, 아직 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 액체 혼입 시 혼입 샘플의 균질화문제가 해결되지 않았고, 용매 극성도에 따른 유동성의 변화에 관한 연구, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 표면 특성이 극성도에 미치는 영향 연구, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 표면 극성도의 변화 방법에 관한 연구 등은 앞으로 MFC의 유동성 측면에서 계속 진행되어야 할 것이다.

마이크로피브릴화 셀룰로오스의 보수성 및 흡착성 역시 첨가제로써의 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 역할을 제공해주는 하나의 요인이 된다. 예를 들면 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 넓은 표면적과 이에 따른 흡수력은 기저귀나 생리대 등에 사용되는 흡착 패드 물질과 이상흡수성을 가진 기저귀 흡수젤의 대안으로 사용 가능할 것이고[66], 실제로 일본의 Nippon Paper사는 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 기저귀에 대한 적용 가능성을 시험하고 있다. 셀룰로오스 필터페이퍼 역시 마이크로피브릴화 셀룰로오스로 대체 가능하며[67], 최근 연구는 정수 과정 동안 필터제로 사용된 마이크로피브릴화 셀룰로오스가 친수성을 보여주어 물질의 여과 이외에 이온 교환기로서도 사용 가능함을 확인시켜 주었다[68]. 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 낮은 전도성, 열/화학물질-pH-안정성, 높은 강도 등은 배터리 분리막 혹은 종이 배터리의 후보군으로 시험이 진행중이다[69-71]. 또한 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 불투명화성에 따른 빛의 투영을 조절할 수 있는 특성은 액정 및 화장품의 원료로 사용 가능하게 하고, 수소결합을 통한 망상 구조는 마이크로피브릴

화 셀룰로오스의 약물이나 기능성 물질의 수송체 및 지지체 그리고 사물인터넷의 칩으로써의 사용 가능성 또한 부여한다.

마이크로피브릴화 셀룰로오스의 상업적 생산현황

2014년 CelluForce(캐나다)에 의해 나노셀룰로오스의 상업적 생산이 시작된 이후 단 기간에 나노셀룰로오스의 생산량은 급속도로 증가하고 있고, 이의 대부분은 나노피브릴화 셀룰로오스와 셀룰로오스 나노크리스탈에 집중되어 있다[21, 72, 73]. 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 학계 및 산업계에서의 큰 관심에도 불구하고, 아직 그 상업적인 이용이 제한되어 있고 제조 공정 상의 어려움으로 인하여 생산 역시 다른 유형의 나노셀룰로오스에 비해 뒤처지고 있다. Borregaard(노르웨이)는 'Exilva MFC'의 공장을 건설 중이며 연간 1천톤 가량의 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 생산할 수 있을 것으로 예상된다. Arbocel(독일)은 'Arbocel MFC'를 생산할 예정이고, Imerys(프랑스)는 'FiberLean MFC'의 생산 공장을 건설하여 연간 1,500톤을 생산할 수 있을 것으로 기대한다. 그 이외에 많은 나노셀룰로오스 제조 회사들이 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 생산을 고려하고 있는 중이다. 일본은 나노피브릴화 셀룰로오스의 선두주자로 정부 차원에서 대대적인 투자가 이루어지고 있기에, 마이크로피브릴화 셀룰로오스에는 상대적으로 관심이 적은 편이고, 우리나라는 국립산림과학원을 중심으로 나노셀룰로오스 전반에 관한 연구에 집중하고 있으나, 그 이외 관련 회사들은 상업적인 관심을 두고 있는 업체는 없는 실정이다.

마이크로피브릴화 셀룰로오스의 상업화에 있어서 또 하나의 가장 큰 도전은 공정이 진행되는 동안 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 취급 문제 그리고 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 건조 가능성 여부 등이다. 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 커다란 수분 흡수성으로 인하여 항상 젖은(wet) 상태로 저장 및 운반되어야 하고 따라서 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 사용 범위가 친수성 시스템으로만 한정 지어진다. 물론 젖은 상태의 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 친수성 시스템 내에서는 최종 목적에 맞게 바로 적용이 가능하다는 점에서 이로울 수 있으나, 미생물의 오염여부 혹은 건조 시 발생하는 hornification로 인한 활성도 저해 등을 항상 고려해야 하는 단점이 있다. 이러한 특성은 상업용 스케일의 생산 이외에도 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 저장 및 운반에 대한 고려도 필요로 하기에 이에 대한 방안 마련이 필요하다.

한편, 마이크로피브릴화 셀룰로오스 관련 산업에서 고려해야 할 또 다른 중요한 점은 지속가능성에 대한 우려이다. 즉, 마이크로피브릴화 셀룰로오스가 친환경 바이오 소재인 만큼 실제로도 제품의 수명 후 잘 분해 및 전환되는지, 혹은 재사용/재활용이 가능한지에 대한 요구와 제품의 수명이 다하기 전 얼마나 견고함이 유지되는 지 등에 대한 요구가 계

속될 것이다. 그럼에도 아직 상업화를 위한 바이오물질의 분해 정도나 재활용 가능성, 그리고 이러한 복합체에서의 내구성 등에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다. 최근에는 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 무독성에 대한 평가가 이루어졌고[74-76], 생분해성(biodegradable) 제품에 대한 기준이 ISO 17088, EN 13432, ASTM D6400으로 만들어졌을 따름이다[77]. 물론 마이크로피브릴화 셀룰로오스가 생분해성 물질인 것은 자명한 일이다. 그럼에도 불구하고, 과연 마이크로피브릴화 셀룰로오스를 첨가물로 사용하였을 경우, 예를 들어, 분해되지 않는 다른 물질들(예: phenolics or other resins)과 복합체를 이루었을 때, 매립지에서 분리되어 분해될 것인지, 마이크로피브릴화 셀룰로오스 이외의 부분은 재사용이 가능할 것인지, 마이크로피브릴화 셀룰로오스와 결합된 물질의 유형에 따라 그리고 비율에 따라 어떤 현상이 나타날 것인지 등등 수많은 의문사항이 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 지속가능성을 증명하기 위해 제기될 것이다. 따라서, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 성공적인 상업화를 위해서는 생산 및 응용 이외에도 유통, 그리고 처분에 이르는 생애 주기에 관한 연구가 수행되어야 할 것이다.

결론 및 전망

최근 전 세계적으로 마이크로피브릴화 셀룰로오스에 대한 관심은 급격히 증가하고 있고, 이의 응용 가능성에 대해 다양한 분야에서의 접근이 이루어지고 있다. 또한, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 첨가가 최종 산물에 어떤 측면에서든 긍정적인 영향을 끼칠 것이라는 가정도 기정 사실화 되었다. 그럼에도 불구하고, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 생산에 필요한 고에너지량과 마이크로피브릴화 셀룰로오스 기질에 대한 불완전한 정보는 이의 적용 및 산업화를 제한하는 큰 요소가 된다. 따라서 앞으로는 다양한 분야에서의 응용 연구 이외에도 신규축매 개발 및 생물학적 전처리를 이용한 효율적인 제조공정 개발 등의 마이크로피브릴화 셀룰로오스 제조법에 관한 연구 및 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 기질 특성에 관한 기초 연구가 함께 진행되어야 할 것이다. 예를 들어, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 원료에 따른 특성, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 구성성분 및 구조에 대한 이해, 제조법에 따른 특성, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 이질성과 반응성에 대한 이해, 첨가제로 사용 시 최종 산물에 미치는 영향 관계도 정립, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 표면 특성과 반응성에 대한 관계도 정립, 그리고 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 반응성을 선택적으로 조절하는 방법 등에 관한 심도 있는 연구가 필요할 것이다. 이러한 기초 연구를 토대로 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 특성과 산물의 특성 사이의 연결 고리를 찾을 수 있다면 이는 산업적 활

용을 위한 필수적인 자료로 이용 될 수 있을 것이다. 추가적으로, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 특성을 이해하기 위하여 특성을 분석하는 방법을 다양화 및 표준화해야 할 것이며, 그 분석법은 간결하면서도 신뢰할만한 것이어야 할 것이다.

앞서 언급하였듯이 앞으로의 마이크로피브릴화 셀룰로오스에 관한 연구는 좀 더 고부가가치의 그리고 좀 더 흥미로운 가능성을 가지는 물질에 관한 연구가 주를 이룰 것이다. 새로운 종류의 물질을 찾는 것은 굉장히 매력적이지만 그만큼 많은 혁신을 필요로 한다. 비록 국내에서는 아직 마이크로피브릴화 셀룰로오스에 대한 관심도가 떨어지지만, 이를 이용하는 연구는 전 세계적으로도 아직 걸음마 단계이고, 또한 이에 대한 무궁무진한 활용 가능성을 비추어 볼 때, 마이크로피브릴화 셀룰로오스에 관한 많은 연구가 국내에서 진행될 수 있기를 기대하며, 이로부터 우리나라의 전반적인 산업 경쟁력을 향상시킬 수 있는 계기가 되기를 기대해 본다.

요 약

본 논문에서는 나노셀룰로오스의 일종으로 최근 가장 주목을 받고 있는 소재인 마이크로피브릴화 셀룰로오스에 대하여 살펴보았다. 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 리그노셀룰로오스계 바이오매스의 셀룰로오스에서 유래한 섬유로 풍부하고, 재생가능하며, 지속 가능한 천연 소재의 일종이다. 주로 물리적 전처리에 의해 생성되며, 나노미터에서 마이크로미터에 이르는 다양한 소섬유들의 결합으로 이루어져 있다. 이로 인해 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 높은 표면적과, 높은 aspect ratio, 그리고 특이적인 용해성을 가지게 되고, 이는 전통적인 목재 산업 뿐만 아니라, 최신식의 식품/바이오/화학/의료 산업에 이르는 다양한 영역에의 적용 가능성을 보여주는 주요한 원인이 된다. 한편 이러한 응용력에도 불구하고, 아직 마이크로피브릴화 셀룰로오스는 제조 시 필요한 높은 에너지량과 반응성 조절의 어려움 때문에 상업적으로 많은 주목을 받지 못하고 있다. 따라서, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 기질에 대한 특성을 이해 및 구체화하고, 마이크로피브릴화 셀룰로오스의 피브릴화도를 선택하며, 표면의 개량을 선택적으로 조절할 수 있는 시스템을 개발하는 연구가 필요할 것이다. 마이크로피브릴화 셀룰로오스가 향후 우리나라의 산업 전반에 걸쳐 활용될 수 있기를 기대해 본다.

Acknowledgments

This research was supported by Kyungpook National University Research Fund, 2016.

References

- Jung YH, Kim HK, Park HM, Park Y-C, Park K, Seo J-H, *et al.* 2015. Mimicking the Fenton reaction-induced wood decay by fungi for pretreatment of lignocellulose. *Bioresour. Technol.* **179**: 467-472.
- Sims REH, Mabee W, Saddler JN, Taylor M. 2010. An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresour. Technol.* **101**: 1570-1580.
- Loqué D, Scheller HV, Pauly M. 2015. Engineering of plant cell walls for enhanced biofuel production. *Curr. Opin. Plant Biol.* **25**: 151-161.
- Lee JW, Kim HU, Choi S, Yi J, Lee SY. 2011. Microbial production of building block chemicals and polymers. *Curr. Opin. Biotechnol.* **22**: 758-767.
- Jung YH, Park HM, Kim IJ, Park Y-C, Seo J-H, Kim KH. 2014. One-pot pretreatment, saccharification and ethanol fermentation of lignocellulose based on acid-base mixture pretreatment. *RSC Adv.* **4**: 55318-55327.
- Oh EJ, Ha S-J, Rin Kim S, Lee W-H, Galazka JM, Cate JHD, *et al.* 2013. Enhanced xylitol production through simultaneous co-utilization of cellobiose and xylose by engineered *Saccharomyces cerevisiae*. *Metabol. Eng.* **15**: 226-234.
- Humbird D, Davis R, Tao L, Kinchin C, Hsu D, Aden A, *et al.* 2011. Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol: dilute-acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover. NREL/TP-5100-47764, Golden, CO; Available from: <http://www.nrel.gov/docs/fy11osti/47764.pdf>.
- Jönsson LJ, Alriksson B, Nilvebrant N-O. 2013. Bioconversion of lignocellulose: inhibitors and detoxification. *Biotechnol. Biofuels* **6**: 16.
- Zhu H, Fang Z, Preston C, Li Y, Hu L. 2014. Transparent paper: fabrications, properties, and device applications. *Energy Environ. Sci.* **7**: 269-287.
- Ding S-Y, Himmel ME. 2006. The maize primary cell wall microfibril: a new model derived from direct visualization. *J. Agric. Food Chem.* **54**: 597-606.
- Osong SH. 2014. Mechanical pulp based nano-ligno-cellulose production: characterisation and their effect on paper properties. PhD Thesis. Mid Sweden University.
- Bharimalla AK, Deshmukh SP, Vigneshwaran N, Patil PG, Prasad V. 2016. Nanocellulose based polymer composites for applications in food packaging: future prospects and challenges. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, accepted.
- Haoran W, Katia R, Scott R, Peter JV. 2014. Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites. *Environ. Sci.: Nano*, **1**: 302.
- Pääkkö M, Ankerfors M, Kosonen H, Nykänen A, Ahola S, Österberg M, *et al.* 2007. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* **8**: 1934-1941.
- Nickerson R, Habrle J. 1947. Cellulose intercrystalline structure. *Ind. Eng. Chem.* **39**: 1507-1512.
- Rånby BG. 1951. Fibrous macromolecular systems: cellulose and muscle: the colloidal properties of cellulose micelles. *Disc. Faraday Soc.* **11**: 158-164.
- Marchessault RH, Morehead FF, Walter NM. 1959. Liquid crystal systems from fibrillar polysaccharides. *Nature* **184**: 632-633.
- Revol JF, Bradford H, Giasson J, Marchessault RH, Gray DG, 1992. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *Int. J. Biolog. Macromol.* **14**: 170-172.
- Revol J-F, Godbout L, Gray D. 1998. Solid self-assembled films of cellulose with chiral nematic order and optically variable properties. *J. Pulp Paper Sci.* **24**: 146-149.
- Favier V, Canova GR, Cavallé JY, Chanzy H, Dufresne A, Gauthier C. 1995. Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polym. Adv. Technol.* **6**: 351-355.
- Osong SH, Norgren S, Engstrand P. 2016. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose* **23**: 93-123.
- Ankerfors M. 2012. *Microfibrillated cellulose: energy-efficient preparation techniques and key properties*. PhD Thesis. KTH Royal Institute of Technology.
- Lindström T, Winter L. 1988. Mikrofibrillär cellulosa som komponent vid papperstillverkning. *Internal STFI Report C* **159**: 1988.
- Klemm D, Kramer F, Moritz S, Lindström T, Ankerfors M, Gray D, *et al.* 2011. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition* **50**: 5438-5466.
- Kramer KJ, Masanet E, Xu T, Worrell E. 2009. Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for the pulp and paper industry. *An energy star guide for energy and plant managers*. Berkeley, US: Energy Analysis Department, University of California.
- Siró I, Plackett D. 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* **17**: 459-494.
- Lavoine N, Desloges I, Dufresne A, Bras J. 2012. Microfibrillated cellulose: its barrier properties and applications in cellulosic materials: a review. *Carbohydr. Polym.* **90**: 735-764.
- Turbak AF, Snyder FW, Sandberg KR. 1983. *Microfibrillated cellulose*. Patents.
- Turbak AF, Synder FW, Sandberg KR. 1983. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. In A. Sarko (ed.) Proceedings of the Ninth Cellulose Conference, Applied Polymer Symposia, 37, New York, N.Y., USA: Wiley. pp. 815-827. ISBN 0-471-88132-5.
- Saito T, Isogai A. 2004. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose: the effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions. *Biomacromolecules* **5**: 1983-1989.
- Lane J. *The strange world of super-strong, super-light nanocellulose*. Biofuelsdigest 2014; Available from: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2014/10/29/the-strange-world-of-super-strong>

- super-light-nanocellulose/.
32. Siqueira G, Bras J, Dufresne A. 2010. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers* **2**: 728.
 33. Aulin C, Gällstedt M, Lindström T. 2010. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose* **17**: 559-574.
 34. Charreau H, Foresti ML, Vázquez A. 2013. Nanocellulose patents trends: a comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose. *Recent Pat. Nanotechnol.* **7**: 56-80.
 35. Kalia S, Boufi S, Celli A, Kango S. 2014. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid Polym. Sci.* **292**: 5-31.
 36. Brodin FW, Gregersen OW, Syverud K. 2014. Cellulose nanofibrils: challenges and possibilities as a paper additive or coating material—a review. *Nordic Pulp Pap. Res. J.* **29**: 156-166.
 37. Karppinen A, Saarinen T, Salmela J, Laukkanen A, Nuopponen M, Seppälä J. 2012. Flocculation of microfibrillated cellulose in shear flow. *Cellulose* **19**: 1807-1819.
 38. Rezaayati Charani P, Dehghani-Firouzabadi M, Afra E, Shakeri A. 2013. Rheological characterization of high concentrated MFC gel from kenaf unbleached pulp. *Cellulose* **20**: 727-740.
 39. Rosenberg M. 2016. *Why microfibrillated cellulose is a completely new cellulose product*. Available from: <http://blog.exilva.com/why-microfibrillated-cellulose-is-a-completely-new-cellulose-product>.
 40. Kalia S, Dufresne A, Cherian BM, Kaith B, Avérous L, Njuguna J, et al. 2011. Cellulose-based bio- and nanocomposites: a review. *Int. J. Polym. Sci.* **2011**: 1-35.
 41. Chang C-W, Wang M-J. 2013. Preparation of microfibrillated cellulose composites for sustained release of H₂O₂ or O₂ for biomedical applications. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **1**: 1129-1134.
 42. Islam MT, Alam MM, Zoccola M. 2013. Review on modification of nanocellulose for application in composites. *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* **2**: 5444-5451.
 43. Taipale T, Österberg M, Nykänen A, Ruokolainen J, Laine J. 2010. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose* **17**: 1005-1020.
 44. Henriksson M, Henriksson G, Berglund L, Lindström T. 2007. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Eur. Polym. J.* **43**: 3434-3441.
 45. Hassan EA, Hassan ML, Oksman K. 2011. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. *Wood Fiber Sci.* **43**: 76-82.
 46. Balea A, Merayo N, De La Fuente E, Negro C, Blanco Á. 2017. Assessing the influence of refining, bleaching and TEMPO-mediated oxidation on the production of more sustainable cellulose nanofibers and their application as paper additives. *Ind. Crops Prod.* **97**: 374-387.
 47. Saito T, Isogai A. 2005. A novel method to improve wet strength of paper. *Tappi J.* **4**: 3-8.
 48. Ahola S, Turon X, Osterberg M, Laine J, Rojas O. 2008. Enzymatic hydrolysis of native cellulose nanofibrils and other cellulose model films: effect of surface structure. *Langmuir* **24**: 11592-11599.
 49. Eriksson M, Pettersson G, Wågberg L. 2005. Application of polymeric multilayers of starch onto wood fibres to enhance strength properties of paper. *Nordic Pulp Pap. Res. J.* **20**: 270-275.
 50. Svending P. 2014. Commercial break-through in MFC processing. in 2014 TAPPI international conference on nanotechnology for renewable materials. Vancouver.
 51. Torvinen K, Kouko J, Passoja S, Keränen J, Hellén E. 2014. Cellulose micro and nanofibrils as a binding material for high filler content papers. *Proc., TAPPI Paper Con 2014*.
 52. Perez DDS, Tapin-lingua S, Lavalette A, Barbosa T, Gonzalez I, Siqueira G, et al. 2010. Impact of micro/nanofibrillated cellulose preparation on the reinforcement properties of paper and composites films. in TAPPI International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials.
 53. Manninen M, Kajanto I, Happonen J, Paltakari J. 2011. The effect of microfibrillated cellulose addition on drying shrinkage and dimensional stability of wood-free paper. *Nordic Pulp Pap. Res. J.* **26**: 297.
 54. Svending P, da Costa ES. 2016. Microfibrillated cellulose proven to create value in full scale papermaking. *O Papel: revista mensal de tecnologia em celulose e papel* **77**: 79-81.
 55. Stephen AM. 1995. *Food polysaccharides and their applications*. Vol. 67, CRC press.
 56. Turbak AF, Snyder FW, Sandberg KR. 1982. *Food products containing microfibrillated cellulose*. Patents.
 57. Wüstenberg T. 2014. *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
 58. Strom G, Ohgren C, Ankerfors M. *Nanocellulose as an additive for foodstuff*. Innventia Report 403 2013; Available from: <http://217.114.91.26/Documents/Rapporteur/Innventia%20report403.pdf>.
 59. Turbak AF, Snyder FW, Sandberg KR. 1983. *Suspensions containing microfibrillated cellulose*. Patents.
 60. Herrick FW, Casebier RL, Hamilton JK, Sandberg KR. 1983. *Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility*. in *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp. (United States)*. ITT Rayonier Inc., Shelton, WA.
 61. Boluk Y, Lahiji R, Zhao L, McDermott MT. 2011. Suspension viscosities and shape parameter of cellulose nanocrystals (CNC). *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **377**: 297-303.
 62. Turbak AF, Snyder FW, Sandberg KR. 1985. *Micro-fibrillated cellulose and process for producing it*. Patents.
 63. Kumar V, Nazari B, Bousfield D, Toivakka M. 2016. Rheology of microfibrillated cellulose suspensions in pressure-driven flow. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**: 3603-3613.

64. Agoda-Tandjawa G, Durand S, Berot S, Blassel C, Gaillard C, Garnier C, *et al.* 2010. Rheological characterization of microfibrillated cellulose suspensions after freezing. *Carbohydr. Polym.* **80**: 677-686.
65. Saarikoski E, Saarinen T, Salmela J, Seppälä J. 2012. Flocculated flow of microfibrillated cellulose water suspensions: an imaging approach for characterisation of rheological behaviour. *Cellulose* **19**: 647-659.
66. Ono H, Matsui T, Miyamoto I. 2003. *Cellulose dispersion*. Patents.
67. Mueller S, Llewellyn EW, Mader HM. 2010. The rheology of suspensions of solid particles. *Proc. Royal Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **466**: 1201-1228.
68. Brodin FW, Lund K, Brelid H, Theliander H. 2012. Reinforced absorbent material: a cellulosic composite of TEMPO-oxidized MFC and CTMP fibres. *Cellulose* **19**: 1413-1423.
69. Mautner A, Lee K-Y, Tammelin T, Mathew AP, Nedoma AJ, Li K, *et al.* 2015. Cellulose nanopapers as tight aqueous ultra-filtration membranes. *React. Func. Polym.* **86**: 209-214.
70. Carpenter AW, de Lannoy C-F, Wiesner MR. 2015. Cellulose nanomaterials in water treatment technologies. *Environ. Sci. Technol.* **49**: 5277-5287.
71. Chen D, Yang X, He Z, Ni Y. 2016. Potential of cellulose-based materials for lithium-ion batteries (LIB) separator membranes. *J. Bioresour. Bioprod.* **1**: 18-21.
72. El Baradai O, Beneventi D, Alloin F, Bongiovanni R, Bruas-Reverdy N, Bultel Y, *et al.* 2016. Microfibrillated cellulose based ink for eco-sustainable screen printed flexible electrodes in lithium ion batteries. *J. Mater. Sci. Technol.* **32**: 566-572.
73. Zolin L, Destro M, Curtil D, Chaussy D, Penazzi N, Beneventi D, *et al.* 2014. Flexible cellulose-based electrodes: Towards eco-friendly all-paper batteries. *Chem. Eng. Trans.* 361-366.
74. Rebouillat S, Pla F. 2013. State of the art manufacturing and engineering of nanocellulose: a review of available data and industrial applications. *J. Biomat. Nanobiotechnol.* **4**: 165.
75. Miller J. *Nanocellulose: state of the industry*. Tappinano report 2015; Available from: <http://www.tappinano.org/media/1114/cellulose-nanomaterials-production-state-of-the-industry-dec-2015.pdf>.
76. Rouhianen J, Tsitko I, Vippola M, Koivisto J. 2010. Literature study on risks and risk assessment methods related to nano-based products and the recommended methodology for assessing risk of nano-fibrillar cellulose products. *Scale-up Nanoparticles in Modern Papermaking-SUNPAP FP7, Theme 4, NMP-Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and New Production Technologies*.
77. Rouhiainen J, Väänänen V, Tsitko I, Kautto J. 2012. Risk assessment of nanofibrillated cellulose in occupational settings. in SUNPAP Final conference.
78. Pitkänen M, Sneck A, Hentze H, Sievänen J, Hiltunen J, Hellén E, *et al.* 2010. Nanofibrillar cellulose: assessment of cytotoxic and genotoxic properties in vitro. in 2010 Tappi International conference on nanotechnology for the forest products industry.
79. McLauchlin AR. 2009. *Development of a novel organoclay for poly (lactic acid) nanocomposites*. PhD Thesis. Andrew Robert McLauchlin.