

ENCOLADO INTERNO DEL PAPEL: BREVE RESEÑA DE LA FÍSICA Y QUÍMICA DE LOS AGENTES ENCOLANTES MAS RELEVANTES EN LA ACTUALIDAD

Ing. Liliana Beatriz Molina Tirado
INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGÍA INDUSTRIAL, Centro de Investigación para el
Estudio de la Celulosa y el Papel, Avda. General Paz 5445, B1650WAB, San Martín, Buenos Aires
(Argentina)
e-mail autor: lmolina@inti.gov.ar

1. PRINCIPIOS DEL ENCOLADO INTERNO

El tratamiento de encolado confiere mediante aditivos químicos, características hidrofóbicas superficiales: al papel por el proceso de encolado superficial mediante la prensa encoladora (size press) o a los componentes fibrosos y minerales del papel a través del encolado interno o en masa. En este último caso, el proceso comienza cuando el encolante toma contacto con el empaste en un punto anterior a la caja de entrada y termina aún después de la etapa de secado, en la bobina. Este tratamiento es realizado con el fin de controlar la interacción de los líquidos o vapor (en el caso de la humedad) con el papel, mejorando las propiedades de impresión del mismo o evitando, en parte, la disminución de resistencias mecánicas cuando debe soportar cambios importantes de humedad.

Para la elección del agente encolante agregado en masa se debe tener en cuenta la eficacia del mismo (relación entre la respuesta y la cantidad de encolado agregado en el sistema), su distribución homogénea, tiempos de desarrollo del encolado y la reversión producida; entendiéndose por reversión del encolado al descenso del nivel de respuesta debido al envejecimiento.

Los agentes encolantes son clasificados de acuerdo actúen en medio ácido o alcalino. El encolante para medio ácido (resina colofonia o derivados) depende de la acción de compuestos de aluminio (generalmente sulfato de aluminio) que actúa como agente de retención y precipitante del encolante, y de su distribución en las fibras para su anclaje.

El encolante en medio alcalino reacciona químicamente con la celulosa, ligándose a ella y desarrollando su capacidad durante las operaciones de prensado y secado en la máquina de papel.

En ambos casos, para el mejor desempeño del producto hay que tener en cuenta (1):

- La dispersión del encolante, que debe ser uniforme y mezclarse correctamente con la suspensión fibrosa para su óptima distribución sobre la superficie sólida.
- La retención del agente encolante como también los finos (por presentar éstos una alta superficie expuesta) en la sección de formación. La eficiencia de retención es particularmente importante en aquellos casos en donde se produce la hidrólisis de los encolantes.
- Una eficiente distribución de las moléculas del agente encolante sobre la superficie de las fibras: existe una habilidad limitada de varios encolantes a dispersarse en estado líquido aunque hay mayor evidencia que se realiza en fase vapor durante el secado del papel.
- Las moléculas de agente encolante necesitan anclarse y orientarse en la superficie de la fibra para desarrollar correctamente el encolado.

2. ENCOLANTES CLASIFICADOS DE ACUERDO AL MEDIO ACTUANTE

2.1. ENCOLANTE EN MEDIO ÁCIDO O NEUTRO

El agente encolante utilizado en un rango ácido a neutro de pH es el ácido resínico. Este ácido es un derivado químico del "tall oil" obtenido como subproducto del pulpado kraft de coníferas. Es comercializado en solución acuosa previa saponificación con el agregado de una base para rangos de pH mas bajos de pH (4 a 5) y en emulsión para rangos neutros (pH de 5 a 6).

El punto de anclaje con la fibra consiste en uniones iónicas con grupos carboxílicos a través de un complejo aluminico. El bajo rango de pH de trabajo del encolante es debido a que favorece la presencia de iones trivalentes de aluminio (Al^{3+}) o al Cloruro de polialuminio (PAC), las cuales son formas de aluminio altamente catiónicas y floculantes. Éstas sustancias además de ser usadas como buffer, también actúan como agentes de retención, drenaje y hasta de secuestrantes de la basura aniónica.

Previo al agregado del encolante, el empaste deberá contar con suficiente cantidad de este ión para el posterior anclaje del agente encolante en el momento del curado: vaporización y recondensación producida en la etapa de secado. Esta secuencia de agregado favorece a la formación del complejo resina – aluminio sobre la formación indeseable de resinato de calcio, que no favorece al encolado (2).

Si bien el encolado ácido es el primer tratamiento utilizado para aumentar la resistencia a la absorción de líquidos, este es un método que sigue en vigencia hoy día para papeles blancos con requerimientos de brillo que con los agentes alcalinos no es posible llegar.

2.2. ENCOLADO EN MEDIO ALCALINO

La ventaja más importante de un encolado en medio alcalino es la posibilidad de emplear carbonato de calcio como carga, obteniéndose papeles más blancos.

Las alternativas actuales para el encolado alcalino involucran al AKD (dímero de alquil ceteno) y al ASA (anhídrido de alquil succínico). El AKD, derivado de los ácidos grasos hidrogenados, es comercializado en emulsiones estables por 2 meses aproximadamente, dependiendo del producto

comercial, debido a su baja reactividad con el agua. El AKD, en general, es agregado en masa, aunque también puede ser beneficioso agregarlo superficialmente (3). El AKD se fija a la fibra por enlace químico, lo cual ofrece resistencia al ataque ácido o alcalino de cualquier fluido penetrante.

El ASA es un derivado líquido del petróleo, que se hidroliza rápidamente, por lo que la emulsión acuosa sólo es estable durante algunas horas; debiéndose prepararse en la misma planta. La gran diferencia entre ambos es la reactividad. La reacción del AKD con la celulosa es mucho más lenta que la del ASA, por ende, el primero presenta una emulsión y un encolado más estable, aunque necesite mayor tiempo para su desarrollo. El tiempo de curado de estos productos puede acortarse utilizando sustancias catiónicas, llamados promotores (generalmente almidón catiónico), que además pueden emplearse como agente de retención.

El agente encolante presenta un grupo reactivo frente a las fibras y una parte voluminosa hidrófoba. El grupo reactivo es la parte más importante de la molécula, determinando la velocidad de reacción con la celulosa y la estabilidad de la emulsión. Existe una competencia entre la reacción con los grupos hidroxilos (OH) de la celulosa y los del agua. Para lograr una alta afinidad de la molécula de encolante con la celulosa, es recomendable:

- Combinar el encolante con almidones catiónicos solubilizados. El almidón encapsula la partícula encolante, protegiéndola de la hidrólisis. La carga catiónica es atraída por las fibras, y la combinación encolante – almidón es adsorbido en la superficie de las mismas.
- Asegurar que el sustrato sea lo más reactivo posible controlando el pH, la temperatura y el grado de refino.

3. LA FÍSICA Y QUÍMICA DEL PROCESO DEL ENCOLADO ALCALINO

3.1. PROCESO DE ENCOLADO ALCALINO

El desarrollo de la hidrofobicidad (encolado), depende esencialmente de las siguientes etapas evolutivas (4):

1. Retención por coagulación de las partículas catiónicamente estabilizadas del encolante sobre la superficie fibrosa aniónica. El dosaje del encolante se realiza en el área de la caja de máquina, bomba fan y la caja de altura. Un adicional de almidón catiónico es recomendable para promover la retención del agente que se produce en la etapa de desgote y prensado de la máquina de papel. La retención total de las partículas y por ende, la cantidad de moléculas químicamente ligadas a la celulosa es una función de la dosis del almidón catiónico agregado (5). En este fenómeno influyen la consistencia de la pasta y la retención de los finos (6).

2. Distribución del agente encolante sobre la superficie fibrosa por difusión parcial en forma de un precursor monocapa autofóbico. Al comienzo de la etapa de secado, la cera del encolante retenido comienza a fundirse, expandiéndose y cubriendo parte de la superficie de la fibra por tensión superficial y/o fuerzas capilares en forma de capa delgada, la cual no interfiere con la unión entre fibras. Luego, las moléculas anfífilas son evaporadas produciéndose posteriormente una deposición sobre la estructura fibrosa de la hoja (7).

3. Reacción química (posiblemente covalente) de los agentes encolantes con los grupos químicos dispuestos en la superficie de la fibra. La reacción química con los OH⁻ de la celulosa no se produce hasta que una buena proporción del agua se haya evaporado de la red. Además del contenido de humedad, el comienzo y la velocidad de reacción depende del pH, alcalinidad y temperatura. En el caso de AKD se acepta una unión covalente con la celulosa a pesar de la existencia de trabajos que dudan de la unión β ceto éster (Figura 1) entre ambos (5, 8, 9). Respecto del ASA, el anhídrido reacciona con grupos hidroxílicos en la superficie de la fibra para formar un éster (Figura 2).

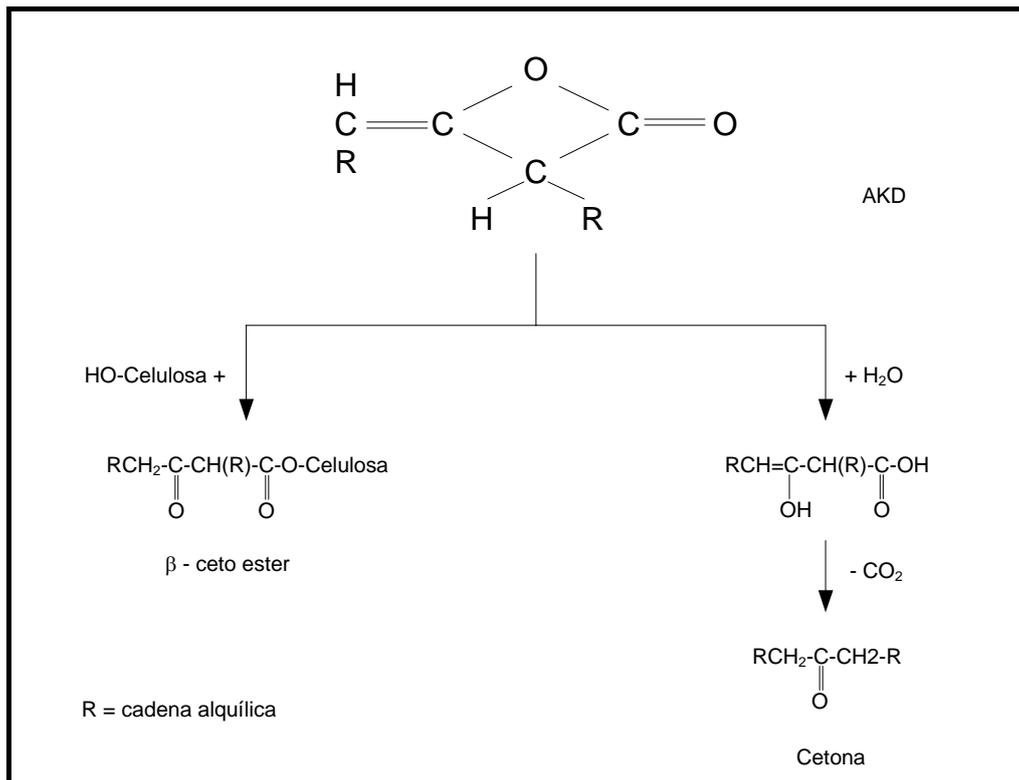


Figura 1: Esquema de la reacción química del AKD con la celulosa y el agua (10)

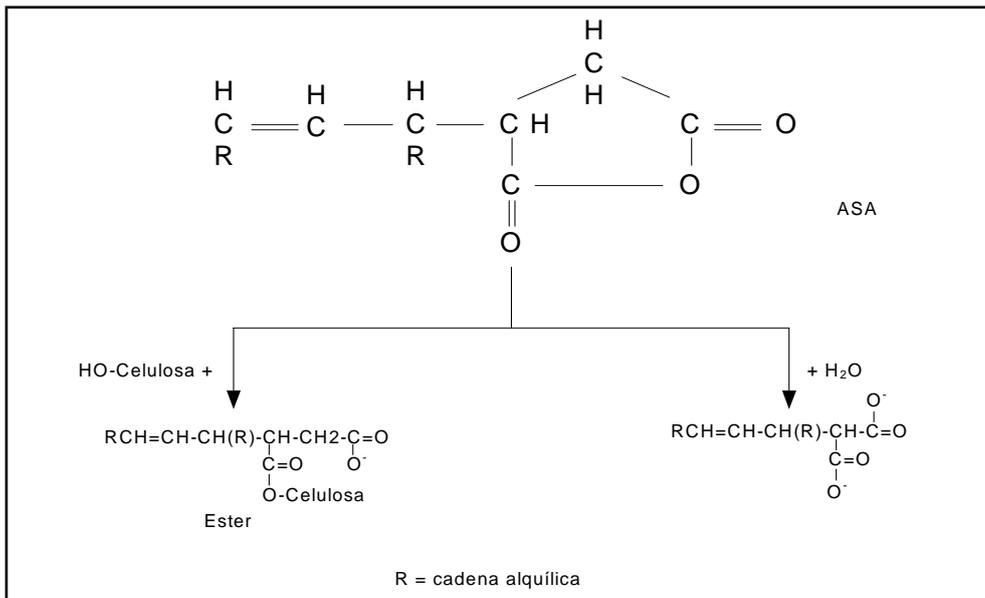


Figura 2: Esquema de la reacción química del ASA con la celulosa y el agua (5)

A pesar de que la reacción química es considerada la etapa determinante, la retención del agente es de importancia fundamental en el proceso de encolado en masa. Las etapas 2 y 3 son conocidas generalmente como de curado del encolante, que se desarrolla durante la etapa de secado (a partir de un 20% de humedad del papel, aproximadamente) y continúa después de la fabricación del papel, durante el período de almacenamiento.

Otra forma de acelerar el curado antes de que el papel pase por la unidad convertidora es encolar en la presencia de un auxiliar (resina promotora), por ejemplo, poliamida epiclorohidrina (PAE) y diferentes poliaminas catiónicas. Desafortunadamente, los promotores como el PAE no solo aumentan la reactividad del AKD sino también acelera la hidrólisis. Marton (1990) ha realizado estudios en los cuales estima que la velocidad de la hidrólisis es 6 veces más rápido a temperatura ambiente y pH 8 en la presencia de PAE que en su ausencia (11). También Cooper (1995) investigó los agentes promotores del curado que ayudan a la reacción química y el curado de los agentes encolantes (5).

3.2. PROCESO DE HIDRÓLISIS DEL ENCOLANTE ALCALINO

Con el incremento de la temperatura, la hidrólisis se vuelve un factor significativamente negativo: amén de perder grupos reactivos de la celulosa, causa problemas de desempeño. Durante la etapa de secado, se establece una competencia entre ambas reacciones del encolante, pero a medida que la humedad en el papel disminuye, el encolado aumenta hasta su completo desarrollo. Generalmente, un 60 a 70% del agente encolante retenido reacciona con la celulosa en vez de hidrolizarse. Los compuestos resultantes de la hidrólisis de los encolantes alcalinos no aportan al fenómeno de encolado (5, 9)

Bajo condiciones alcalinas (pH > 10), la hidrólisis del AKD es más rápida que su reacción con celulosa. En el proceso de hidrólisis, se forma un β ceto ácido inestable (Figura 1), que se descarboxila formando la cetona correspondiente. Si el compuesto intermediario se forma en fase

acuosa, se puede formar precipitados relativamente estables con calcio. Esta cetona no es capaz de reaccionar con los grupos hidroxílicos aunque queda retenida en la hoja.

El ácido dicarboxílico producto de la hidrólisis del ASA puede mantenerse en la emulsión por un tiempo pero luego se disuelve en las aguas blancas, combinándose con los cationes presentes en el agua blanca (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}) para formar compuestos insolubles que afectan a la velocidad de máquina. Para limitar la hidrólisis del ASA, se recomienda bajar el pH por agregado de sulfato de aluminio.

3.3. DÍMERO DE ALQUIL CETENO (AKD)

El AKD es un sólido insoluble en agua cuyo punto de fusión es 50 °C. Su estructura química consta de un anillo lactona central con dos grupos hidocarbónicos de C_{14} a C_{16} (Figura 1) (12). Comercialmente, es una emulsión estabilizada por dispersión en un polímero catiónico (generalmente almidón catiónico). También puede contener bajas cantidades de agentes de retención y de surfactantes. La emulsión final contiene un 3 a 12% de AKD, de 1 a 3% de almidón catiónico y un pH ácido para retardar la hidrólisis del agente. La distribución del tamaño de partícula en la emulsión varía entre 1 a 5 micrones (13).

Generalmente, la dosificación recomendada de la emulsión en el empaste es de 1 a 2% base pulpa seca, que es equivalente a 0,05 - 0,1% de AKD puro base pulpa seca (12).

El aire presente en la estructura porosa del papel, permite la extensión del AKD y la subsiguiente reacción química. Cuando el papel presenta un alto porcentaje de humedad, la energía superficial del sólido es menor que la del AKD cuando está en estado líquido por lo que no se esparce. Tampoco se extienden las partículas encolantes si son atrapadas entre 2 superficies fibrosas en una unión interfibra, aunque algunos autores (14) proponen que las moléculas retenidas en este punto se volatilizan y se establecen en otro punto que presente la interfase aire – sólido. Sólo se esparcirán aquellas partículas de AKD presentes en la superficie fibrosa y que estén expuestas a una interfase aérea.

El efecto de encolado toma lugar cuando la molécula de AKD reacciona químicamente con los grupos hidroxilos de la celulosa promoviendo la formación de β - ceto ésteres (Figura 1). Esta reacción de primer orden ancla las moléculas del AKD con una orientación tal, que los grupos hidrofóbicos cubren la superficie fibrosa, disminuyendo su energía (15). Este mecanismo, generalmente aceptado, también ha sido cuestionado (8).

La cantidad retenida que no reaccionó presenta un efecto positivo, aunque pequeño, en el encolado del papel (9, 16). El aporte al encolado de la porción del AKD que reacciona es de 2 a 3 veces de la porción que no reacciona (17). Sin agente de retención, la cantidad de AKD retenida y que reacciona es aproximadamente de 20 y 10 % respectivamente con respecto a la cantidad agregada (18).

Los trabajos de Lindström (6, 15, 17, 19) sobre el mecanismo del encolado del AKD implica que una cantidad variable (50 – 80%) del AKD usado puede contribuir a la formación del β ceto éster

y que la reacción es catalizada por la resina epiclorohidrina (poliamida) y HCO_3^- y seguido por una cinética de pseudos primer orden.

Gupta (1980) demuestra que al mezclarse fibras encoladas con otras que no, desarrollan igualmente un encolado menor, explicándose este efecto por la migración del exceso de AKD que no reaccionó (5).

3.4. ANHÍDRIDO DE ALQUIL SUCCÍNICO (ASA)

El ASA es el resultado de la reacción química entre un hidrocarburo alquénico no saturado y el anhídrido succínico. Es un producto aceitoso de color amarillo que puede hidrolizarse fácilmente, por ello es que la emulsión agregada al empaste debe ser preparada in situ, al que se le agrega almidón catiónico, un estabilizador (polímero catiónico sintético) y un activador (3 – 6%). Las emulsiones resultantes presentan un tamaño de partículas de 0,5 a 2 μm .

El agregado de al menos una pequeña cantidad de aluminio soluble al sistema ha demostrado mejorar la eficiencia del encolado con ASA y minimizar el problema de depósito del ASA hidrolizado.

La gran ventaja del ASA respecto del otro encolante es el rápido curado. Las moléculas del encolante están dispuestas casi en su totalidad antes de la etapa de secado y la reacción con la celulosa tiene lugar rápidamente antes del pope.

4. REVERSIÓN DEL ENCOLADO

La eficiencia del encolado puede revertirse después de almacenamientos prolongados, en algunos casos hasta la pérdida total del encolado. El efecto de desencolado es atribuido a la desorción y la transferencia a fase vapor de los agentes encolantes dispersados sobre la superficie, aunque el mecanismo responsable aún no se ha determinado (5).

Este efecto es más notorio en papeles alcalinos encolados con ASA y AKD, que presentan un umbral de encolado, y que con el tiempo se produce un corrimiento del mismo a niveles más altos. En el caso del AKD se conoce que este efecto está influenciado por el CO_3Ca (1), que atrapa las partículas encolantes. El agregado de la carga y el encolante en instancias separadas dentro del sistema minimiza la reversión. Probablemente la química superficial y la morfología del carbonato de calcio precipitado favorecen este efecto (5). También se presenta este efecto para encolado con resinas emulsionadas cuando la interacción con compuestos de aluminio es insuficiente debiéndose asegurar una buena distribución de partículas del encolante en el empaste.

5. FACTORES QUE AFECTAN AL ENCOLADO ALCALINO

5.1. CARGAS

Las cargas minerales tienen un impacto negativo en el desempeño del encolado. Los mecanismos responsables son:

- las cargas minerales tienen mayor superficie específica que las fibras, por ende una gran parte del encolante se retiene en las cargas minerales en vez de en las fibras. En el caso del AKD, las partículas retenidas de carácter químico inerte respecto de la carga, aportan pobremente al encolado,

al igual que las retenidas entre las fibras. Sin embargo, este aporte es temporario, como se indicó anteriormente, ya que estas partículas pueden reaccionar a cetona a través de la hidrólisis (9).

- solo una parte de la carga es retenida, por lo que el AKD puede perderse juntamente con la carga mineral en el proceso de fabricación (14).

Estas razones, indican que un papel con un 10% de cenizas aproximadamente tiene que aumentar 3 veces la cantidad de encolante para llegar a los mismos requerimientos de hidrofobicidad (9).

5.2. BASURA ANIÓNICA

El uso de papeles reciclados, así como pulpa mecánica trae asociado altos niveles de basura aniónica, los cuales se vuelven un problema al requerir emulsiones de encolantes alcalinos altamente catiónicos o mayor cantidad de compuestos de aluminio para neutralizar la carga aniónica. Esto requiere de un agente de retención muy eficiente para mejorar la retención de estas especies cargadas aniónicamente. También es deseable barrerlos con coagulantes catiónicos antes del agregado de almidón y encolante.

5.3. ALCALINIDAD Y pH

La alcalinidad contribuye efectivamente a la reacción entre AKD y celulosa. El mecanismo no está completamente entendido (5), pero los HCO_3^- tienen un efecto catalítico de transferencia de protón (H^+) (19). Walkden estudió que un nivel de alcalinidad moderado (ej. 50 – 200 ppm) es generalmente considerado favorable, aunque un exceso de 400 ppm debe ser evitado, ya que favorece la reacción de hidrólisis (5). El rango de pH recomendado es entre 7 y 8.

5.4. LIGNINA

Otro factor observado, es la lignina disuelta proveniente de la pulpa no blanqueada, la cual neutralizará la carga positiva de las partículas de AKD, volviéndolas menos catiónicas. Lindström (6) encuentra que una adición tan pequeña como 1 mg/L de lignosulfonato puede causar una reducción en la retención de AKD del 5 al 32%.

Se conoce que el encolado con sintéticos se vuelve más difícil y antieconómico a medida que la proporción de pulpa mecánica aumenta.

5.5. EL ROL DE LOS FINOS EN LA QUÍMICA DEL EXTREMO HÚMEDO

Por el pequeño tamaño de la partícula, los finos presentan una gran área superficial por unidad de peso. Debido a que muchos aditivos actúan por procesos de adsorción afectados por el área superficial, los finos juegan un rol muy importante en la química de la formación del papel, dado que los aditivos tienden a adsorberse preferencialmente en ellos. También influyen en el drenaje de la máquina, por su alta capacidad de sorción comparado con el de la fibra (de 2 a 3 veces mayor).

La retención de finos es importante porque contribuye a obtener un papel más resistente. También es crucial para una utilización eficiente de la materia prima, ya que los finos representan el 20% del peso de la pulpa.

Los finos también interactúan con los aditivos a través de su carga superficial. Los finos afectarán el desempeño del encolado, ya que la retención de las partículas de encolante sobre los finos y fibras es el primer paso significativo del encolado del papel.

Isogai, en uno de sus estudios (20), observa una disminución en el grado de encolado cuando se realiza la remoción de finos en una pulpa de fibra corta blanqueada, justificando el rol de los finos en la retención del encolante en la máquina de papel. También repulpó y reformó las hojas encoladas, observando una baja importante en el grado de encolado de la pulpa que contiene finos, pero no así en la pulpa libre de finos. Esto lo lleva a concluir que el 75% del AKD retenido por la pulpa fue adsorbido por los finos. En este trabajo, Isogai sugiere que el bajo grado de encolado de la pulpa a medida que se recicla es simplemente el resultado de la pérdida de los finos, y por ende, del AKD durante la formación de la hoja.

6. MECANISMO DE AGREGACIÓN DEL CONJUNTO EN LA MÁQUINA DE PAPEL

En un sistema agitado fuertemente negativo, como el de la máquina de papel, la retención de los aditivos y los finos fibrosos es gobernada por varias fuerzas competitivas. La atracción electrostática y la adsorción son fuerzas puramente físicas y tienden a mantener las partículas juntas. El cizallamiento hidrodinámico, por otro lado, tiende a romper los agregados establecidos. Estos mecanismos generan colisiones entre las partículas que dan lugar a la formación de flocs.

Los flocs formados por el mecanismo de puente son más fuertes y resistentes al cizallamiento ya que la energía mecánica podría ser disipada a través de los arreglos entre partículas lo que no ocurre en flocs más rígidos del mecanismo patch.

Se puede asumir que, inicialmente, una proporción considerable de la emulsión catiónica del encolante es adsorbida en la fibra, con el almidón catiónico actuando de capturador. Algunas de las partículas de encolante pueden perder su coloide protector y cargarse negativamente con la basura aniónica antes de que tengan la oportunidad de adsorberse, debido a la preferente y rápida adsorción del almidón catiónico en la celulosa.

Como la superficie de la fibra posee una carga fuertemente negativa, una vez que la emulsión se carga negativamente, el cizallamiento hidrodinámico separa las partículas de la emulsión de las fibras. En este proceso el almidón catiónico se mantiene adsorbido en la celulosa. La repulsión electrostática entre las partículas de emulsión cargada negativamente y las fibras impide la reabsorción del AKD. La introducción de un polímero fuertemente catiónico normaliza la condición. Las fuerzas electrostáticas aceleran el proceso de formación de agregados fuertes y el balance de cargas opuestas produce una adhesión más permanente. La retención de finos y el colapso parcial de las fibrillas alrededor de las fibras reduce el área superficial hidrodinámica y el drenaje llega a un máximo. La pasta puede resistir considerablemente el esfuerzo de corte de la máquina de papel sin perder el encolado.

Existe una gran competencia entre el encolante catiónico y el polímero de retención por los puntos de unión de la celulosa. Aparentemente, los polímeros de cadena larga solubles en agua se unen a la fibra más rápida e irreversiblemente que las partículas de la emulsión causando una

estructura cargada positivamente. Cuando esta carga crece lo suficiente, la retención de la emulsión cargada positivamente se anula, produciendo la dispersión. Para efectivizar la retención máxima en la fábrica, los agentes encolantes catiónicos en forma de emulsión deben ser introducidos mas allá de los puntos de agitación severa; siendo el mejor punto lo más cerca posible de la cabeza de máquina.

7. RECICLABILIDAD DEL PAPEL ENCOLADO CON AKD

Sjöström & Ödberg estudiaron que la capacidad de adsorción de agentes poliméricos en el segundo uso es de al menos el 60% respecto del primer uso. Asimismo, después de reciclar papeles conteniendo polímeros catiónicos, se conoce que el encolado en los papeles se pierde aunque las fibras ganan “hidrofobicidad” en cada etapa. Dicho en otros términos, en cada etapa de reuso es más fácil encolar las fibras a un determinado nivel (21, 22), si bien esta hidrofobicidad residual no es mensurable en términos de Cobb.

Por otro lado, respecto al agente de retención y al almidón catiónico, existe una saturación paulatina del sistema (21), los cuales podrían colaborar promoviendo la formación de microflocs que disminuyen la superficie expuesta (22).

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Hubbe, M. A.; Sizing problems (Acidic, AKD, ASA, Rosin, Self-sizing, Size reversion, Variable sizing), (Troubleshooting Guide); http://www4.ncsu.edu/~hubbe/TShoot/G_Sizing.htm; (2007/04/28).
2. Hubbe, M. A.; Mini – Encyclopedia of Papermaking Wet – End Chemistry: Additives and ingredients, their composition, functions, strategies for use. Rosin Soap Size; <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/SOAP.htm>; (2007/05/13).
3. Kincannon, W. O. y Watkins, S. H. (1971); “Sizing with Alkyl ketene dimers”, Internal Sizing of Paper and Paperboard Tappi Monograph Series N° 33, pp. 157 – 170.
4. Linström, T.; Söderberg, G. (1986); “On the mechanism of sizing with alkyl ketene dimers, Part 1. Studies on the amount of alkyl ketene dimer required for sizing different pulp”; Nordic Pulp and Paper Research Journal 1 (1): pp. 26 – 33.
5. Neimo, L.; (1999). The internal sizing of paper. In: Papermaking Chemistry of Papermaking Science and Technology. Ed. Neimo, L., Finlandia: Gummerus Printing, p. 150 – 203. ISBN 952-5216-04-7
6. Linström, T.; Söderberg, G. (1986); “The role of pH, electrolytes, retention aids, extractives, Ca - lignosulfonates and mode of addition on alkyl ketene dimer retention, Part 3”; Nordic Pulp and Paper Research Journal 2 (1): pp. 31 – 38.
7. Shen, W.; Parker, I.; Brack, N.; Pigram P. (2001); “A simplified approach to understanding the mechanism of AKD sizing”; Appita Journal 54 (4): pp. 352 – 356.

8. Hu, K.; Ni, Y.; Zou, X. (2004); "Substituição de polpa kraft de folhosa por pasta de alto rendimento de choupo em papéis de imprimir / escrever e seu efeito na colagem AKD"; O Papel / Tappi Journal IV (2): pp. 5 - 11.
9. Karademir A.; Hoyland, D; Wiseman, N., Xiao, H. (2004); "A study of the effects of alkyl ketene dimer and ketone on paper sizing and friction properties", Appita Journal, vol 57 N°2 pp. 116 - 120.
10. Bartz, W. J.; Darroch, M. E.; Kurrle, F. L. (1994); "Alkyl ketene dimer sizing efficiency and reversion in calcium carbonate filled papers"; Tappi Journal 77 (12): pp. 139 – 148.
11. Marton, J. (1990); "Practical aspects of alkaline sizing. On kinetics of alkyl ketene dimmer reactions: hydrolysis of alkyl ketene dimmer"; Tappi Journal 73 (11): pp. 139 – 143.
12. Scott, W. (1996); "Principles of wet end chemistry", 1era ed., Tappi Journal, Atlanta, USA, pp. 98 - 109.
13. Hoja técnica de BASF Basoplast 4118 MC.
14. Isogai, A. (1999); "Mechanism of paper sizing by alkyl ketene dimers"; Journal of pulp and paper science 25 (7): pp. 251 – 255.
15. Linström, T.; Söderberg, G. (1986); "On the mechanism of sizing with alkyl ketene dimers, Part 2. The kinetics of reaction between alkyl ketene dimers and cellulose"; Nordic Pulp and Paper Research Journal 1 (1): pp. 34 – 42.
16. Kumler, R. (1971); "Internal sizing of paper and paperboard"; Tappi Monograph Series N° 33, pp. 97 –126.
17. Linström, T.; Söderberg, G. (1986); "On the mechanism of sizing with alkyl ketene dimers, Part 1. Studies on the amount of alkyl ketene dimer required for sizing different pulp"; Nordic Pulp and Paper Research Journal 1 (1): pp. 26 – 33.
18. Krueger, J. J.; Hodgson, K. T. (1994); "Single – fiber wettability of highly sized pulp fibers"; Tappi Journal 77 (7): pp. 83 – 87.
19. Linström, T.; Söderberg, G. (1986); "On the mechanism of sizing with alkyl ketene dimers, Part 4. The effects of HCO₃⁻ ions and polymeric reaction accelerators on the rate of reaction between alkylketene dimers and cellulose"; Nordic Pulp and Paper Research Journal 1 (2): pp. 39 – 45.
20. Isogai, A. (1997); "Effect of cationic polymer addition on retention of alkyl ketene dimer"; Journal of pulp and paper science 23 (6): pp. 276 – 281.
21. Molina Tirado, L. B., Area, M. C., Velez, H., E. (2006); "Estudio de tratamiento de encolado alcalino en pasta de fibra de bagazo de caña de azúcar respecto de los ciclos de uso"; IV Congreso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel; Santiago – Valdivia, Chile.
22. Sjöström, L., Ödberg, L. (1997); "Influence of wet – end chemicals on the recyclability of paper"; Das papier 51 (6A):V69 – V73.

23. Lee, H. L., Luner, P.; "Effect of relative humidity and unreacted AKD on AKD sizing", http://tappsa.co.za/archive2/APPW_2004/Effect_of_RH/effect_of_rh.html, African Pulp and Paper Week 2004, (28/04/07).
24. Seppänen, R., Tiberg, F. (2000); "Mechanism of internal sizing by alkyl ketene dimmers (AKD): The role of the spreading monolayer precursor and autophobicity", Nordic Pulp and Paper Research Journal, 15 (5): pp. 452 – 458.
25. Strazdins, E.; "Factors affecting retention of wet – end additives"; Tappi Journal 53 (1): pp. 80 – 83 (1970).