

## **ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO: UNA HERRAMIENTA ÚTIL PARA EVALUAR LA PENETRACIÓN DE LA TINTA EN EL PAPEL PRENSA**

### **INFRARED SPECTROSCOPY: A USEFUL TOOL TO EVALUATE INK PENETRATION IN NEWSPRINT**

Molleda, C. \*\*, Gómez, N. \*, Villar, J.C.\*, Rodríguez, A.\*\*\*; Vida, V.\*\*; Quintana, E.\*\*

\*\*Departamento de Ciencias Básicas Aplicadas a la Ingeniería Forestal; EUIT Forestal, Universidad Politécnica de Madrid. Ramiro de Maeztu s/n, 28040 – Madrid.

Teléfono: (34) 91 3367656 Fax: (34) 91 5446025, e-mail: [cristina.molleda@upm.es](mailto:cristina.molleda@upm.es)

\*Laboratorios de Celulosa y Papel CIFOR-INIA. Ctra. de La Coruña Km 7,5. 28040-Madrid

Teléfono: (34) 91 3476781 Fax: (34) 91 3476767, e-mail: [nuria@inia.es](mailto:nuria@inia.es)

\*\*\* Holmen Paper Madrid, Polígono Industrial La Cantueña; C/ Papel nº 1; 28947– Madrid. Teléfono: (34) 91 6420603 Fax: (34) 916422470 e-mail: [alejandro.rodriguez@holmenpaper.com](mailto:alejandro.rodriguez@holmenpaper.com)

## **RESUMEN**

La impresión del papel prensa se realiza principalmente mediante el proceso *cold-set*, donde el secado de la tinta tiene lugar por la penetración de ésta en el papel. La excesiva penetración del pigmento o del vehículo en la estructura del papel, produce una pérdida de eficiencia para alcanzar la densidad óptica deseada y una disminución del coeficiente de dispersión de la luz.

En este trabajo se evalúa si la espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es una herramienta útil para determinar la penetración de la tinta *cold-set*.

Se imprimieron algunos papeles prensa con 3 g/m<sup>2</sup> de tinta azul en un equipo de laboratorio Prüfbau. Las hojas impresas se separaron en capas y se registró el espectro FTIR de cada una ellas.

El estudio del espectro FTIR de los papeles prensa, de la tinta y de sus componentes demostró que aparecen bandas asignables a los distintos componentes de la tinta que pueden diferenciarse con suficiente claridad de las del papel.

Se ha establecido una nueva metodología basada en la espectrometría FTIR para determinar la penetración de distintos componentes de la tinta en el papel.

## **PALABRAS CLAVES / PALABRAS-CHAVE**

Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), papel prensa reciclado, impresión *cold-set*, calidad de impresión.

## ABSTRACT

Newspaper printing is usually made by the so-called cold-set printing technology. Ink setting takes place by penetration of this one into the paper. Excessive penetration of ink pigment particles and oil into the paper structure leads to a quality loss of colorimetric efficiency to achieve the target printing density, and a decrease of light scattering coefficient.

The study has focussed on the evaluation of Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) as a useful tool to determine the depth of cold-set ink penetration into paper.

Several newspapers were printed with 3 g/m<sup>2</sup> cold-set cyan ink in a Prüfbau printing press. Printed sheets were split in layers and FTIR spectra of every layer, and printed and unprinted side were registered.

The study of FTIR spectra of newspaper, pigment and oil, showed that the allocation of some bands assigned to ink is possible, and clearly differs from those characteristics of the paper.

The main results have been to set a new methodology to quantify ink components penetration into the paper based on FTIR.

## KEYWORDS

Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), recycled newspaper, cold-set printing, printing quality.

## INTRODUCCIÓN

La impresión de periódicos en España se lleva a cabo en papel reciclado de bajo gramaje mediante impresión *cold-set*, un sistema tipo *offset* que se caracteriza por que el secado de la tinta se realiza por absorción.

El uso de papeles de bajo gramaje hace cada vez más importante el estudio de la penetración de los distintos componentes de la tinta en el papel, ya que una excesiva penetración conduciría a la visión de la imagen por la cara contraria (*print through*).

De acuerdo con Oittinen P. (1998) los principales componentes de las tintas coldset utilizadas en la impresión del papel prensa son el barniz, el pigmento y los aditivos.

El barniz es el fluido en el cuál se dispersan los pigmentos; en la impresión *offset* está constituido principalmente por aceites minerales y vegetales (vehículo) donde se disuelven resinas tipo urea formaldehído o formol-formaldehído que actúan como fijador.

Los pigmentos son los responsables del color en la impresión. El pigmento azul es un compuesto orgánico insoluble que contiene ftalocianina de cobre.

Numerosos estudios han determinado que los distintos componentes de la tinta se absorben en distinto grado en el espesor del papel. De acuerdo con Grâce (1993) tanto el pigmento como el vehículo penetran en la estructura porosa del papel. La penetración de la tinta completa en los poros del papel aproxima las partículas a la cara contraria de éste, haciendo la escritura más visible por este lado. Además, en

las tintas con base oleosa, la penetración del vehículo disminuye la opacidad del papel, debido a la saturación de los poros.

Mattila, U. et al (2003) han estudiado la penetración y separación de los componentes de la tinta mediante técnicas cromatográficas. Para ello se han eliminado de forma sucesiva las capas superficiales del papel impreso, y se ha analizado el contenido de aceites en cada capa.

Por otra parte, Eriksen, O et al (2005) han estudiado la penetración del pigmento en el papel mediante SEM, cuantificando las partículas de caolín presentes en la tinta amarilla; han observado que la penetración depende de la estructura física del papel, reduciéndose al aumentar la cantidad de finos, con el calandrado, al aumentar la densidad del papel y al disminuir la rugosidad.

La espectroscopia de infrarrojo en la región media del espectro ( $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) permite identificar modos de vibración característicos de cada molécula. La concentración de los distintos componentes de una muestra puede deducirse teniendo en cuenta que la absorbancia de las bandas características de esta es proporcional a su concentración (ley de Lambert Beer). Tanto el papel como los distintos componentes de la tinta presentan bandas de absorción características en la región media del espectro infrarrojo, por lo que una adecuada selección de las señales permitirá determinar la presencia de tinta en el papel.

El espectro FTIR de la madera, de la celulosa y del papel ha sido estudiado con detalle por diversos autores (Pandey K.K. et al. 2003, Mononen K. et al. 2005, Orealgarza et al, 2006; Lojewska, J, et al, 2004)), que además han realizado cálculos cuantitativos basados en FTIR relativos a la presencia de grupos funcionales característicos de estas materias.

El objeto de este trabajo ha sido determinar si es posible identificar bandas de FTIR características de los distintos componentes de las tintas que permitan determinar la concentración de éstas en el espesor del papel.

## **METODOLOGÍA**

Para el estudio se han seleccionado dos papeles prensa de un gramaje nominal de  $45 \text{ g/m}^2$ , ambos fabricados con fibra reciclada en un formador vertical. Estos dos papeles representan los extremos en el rango habitual de variación de la rugosidad Bendtsen y la porosidad Bendtsen en los papeles prensa; por tanto uno de ellos (papel 1) presenta una rugosidad y una porosidad baja, mientras que el otro (papel 2) presenta una rugosidad y una porosidad alta.

Para estudiar la penetración de la tinta en el papel se ha registrado el espectro FTIR de una tinta cian comercial (Sun chemical) para cuatricromía *cold-set*. También se han registrado por separado los espectros FTIR de algunos de los componentes de la tinta (aceites, barniz y emulsión del pigmento), lo que ha facilitado la asociación de las bandas del FTIR a los distintos componentes de las tintas.

Se imprimieron en un equipo Prüfbau de laboratorio cuatro probetas de cada papel seleccionadas al azar por ambas caras (A y B). La cantidad de tinta transferida fue de  $3 \text{ g/m}^2$ . Las condiciones de ensayo fueron las siguientes: la dirección del ensayo fue longitudinal, el disco impresor fue de caucho, la presión de apriete entre el disco fue de 1000 N y la velocidad de trabajo fue constante de 1 m/s.

Para evaluar la penetración de la tinta se separó en varias capas el papel en la dirección Z, según el esquema de la figura 1. Para ello se ha empleado el equipo "ZD tensile" que aplica una cinta adhesiva de doble cara sobre las dos caras del papel, quedando adherida por una parte al papel y por la otra a unas mordazas que ejercen un esfuerzo de tracción sobre las dos superficies del papel, separando éste en dos capas. Una vez dividido el papel por su espesor se vuelve aplicar el mismo procedimiento sobre una de las capas obtenidas.

Se determinó el espesor de cada capa (conjunto papel + cinta adhesiva) y la suma total se igualó a uno calculando el porcentaje que representa cada capa en el espesor global (figura 1).

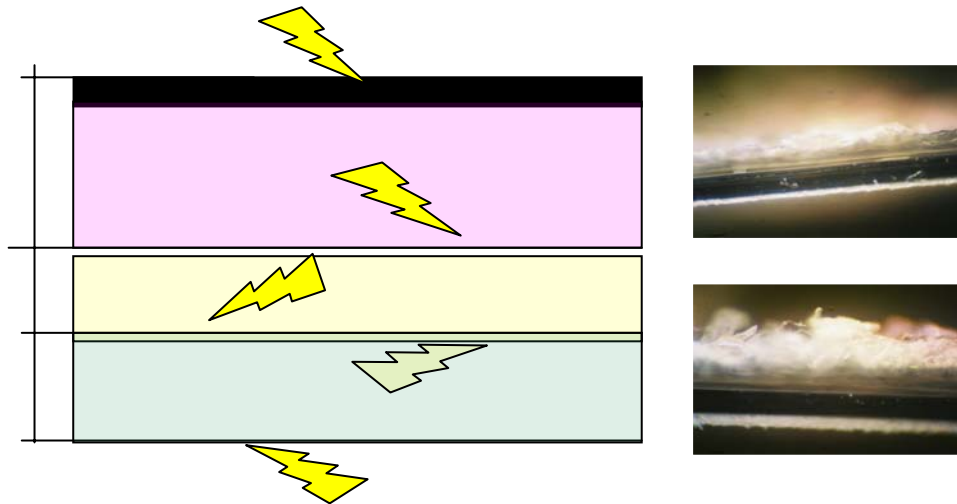


Figura 1: Esquema de separación de capas y puntos de medida de espectros de IR.

El estudio espectroscópico se realizó en un equipo Jasco modelo FT/IR-460 Plus. Todos los espectros se han registrado por Reflectancia Total Atenuada (ATR, attenuated total reflectance) Para todos los análisis de muestras de papel se ha

utilizado el accesorio puntual MIRacle ATR de diamante; para las muestras fluidas o en forma de pasta se utilizó un accesorio ATR de seleniuro de zinc. Los espectros se registraron con 400 acumulaciones y una resolución de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , de  $4000$  y  $625 \text{ cm}^{-1}$ .

Las muestras de tinta y de sus componentes se prepararon en bromuro potásico, a diversas concentraciones exactamente determinadas, de forma que su espectro puede ser utilizado como patrón para determinar la concentración de la tinta en un papel impreso.

## RESULTADOS

Se han determinado las principales características físicas de los papeles utilizados, cuyos resultados se incluyen en la tabla 1.

|                                    | <b>Papel 1</b> | <b>Papel 2</b> |
|------------------------------------|----------------|----------------|
| <b>Porosidad Bendtsen (ml/min)</b> | 200            | 360            |
| <b>Rugosidad Bendtsen (ml/min)</b> |                |                |
| Cara A                             | 124            | 214            |
| Cara B                             | 125            | 209            |

Tabla 1: principales características físicas de los papeles

Como puede observarse en la tabla 1, tanto la porosidad como la rugosidad Bendtsen varía en aproximadamente 100 ml/min, valor significativo para este tipo de ensayos.

En la tabla 2 se indican el porcentaje que representa cada una de las capas obtenidas de las probetas impresas en el espesor total del papel. Se han obtenido tres capas de cada papel, por cada una de sus caras.

|               | <b>Papel 1 cara A</b> | <b>Papel 1 cara B</b> | <b>Papel 2 cara A</b> | <b>Papel 2 cara B</b> |
|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| <b>Capa 1</b> | 45                    | 44                    | 44                    | 44                    |
| <b>Capa 2</b> | 25                    | 26                    | 26                    | 26                    |
| <b>Capa 3</b> | 30                    | 30                    | 30                    | 30                    |

Tabla 2: espesores (en %) de las capas de papel

Se han registrado los espectros FTIR de los papeles sin imprimir, de los papeles impresos por la cara impresa (tira) y la cara opuesta (retira) y de cada una de sus capas. También se han registrado los espectros de la tinta azul utilizada y de algunos de sus componentes.

En la figura 2 se representan los espectros del papel y de la tinta (en KBr, con una concentración del 7% en peso, en el rango de la que encontraremos en el papel). Además, se incluye el espectro FTIR de la cinta adhesiva, ya que en láminas no uniformes (donde aparecen zonas con poca presencia de fibras) debe tenerse en cuenta la posible presencia de bandas debidas al adhesivo utilizado en la obtención de capas.

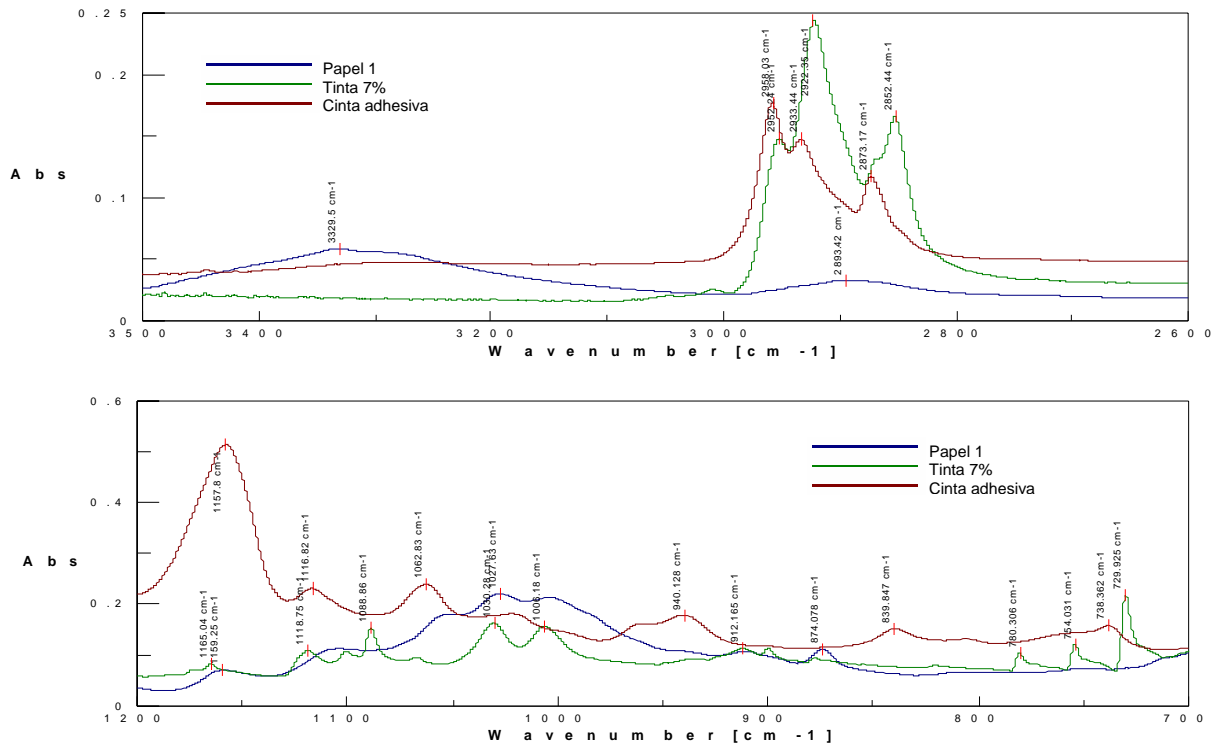


Figura 2: Espectros de IR de papel, tinta y cinta adhesiva

La tabla 3 incluye las principales bandas de cada uno de los espectros, junto con algunas de las asignaciones fundamentales realizadas por otros autores. Estas bandas son las que se han empleado para determinar la penetración de los principales componentes de la tinta en el papel.

| <b>Papel</b>                |                  | <b>Tinta azul</b>    |            | <b>Adhesivo</b>      |            |
|-----------------------------|------------------|----------------------|------------|----------------------|------------|
| n° onda (cm <sup>-1</sup> ) | asignación       |                      | asignación |                      | asignación |
| 3330                        | v OH             |                      |            |                      |            |
| 2894                        | v CH             | 2952<br>2922<br>2852 | v CH       | 2958<br>2934<br>2873 | v CH       |
|                             |                  | 1731                 |            |                      |            |
| 1028                        | v C-O y<br>v C-C |                      |            | 1030                 |            |
|                             |                  | 900                  |            |                      |            |
|                             |                  | 781                  |            |                      |            |
|                             |                  | 754                  |            |                      |            |
|                             |                  | 730                  |            |                      |            |

Tabla 3: principales bandas del espectro FTIR del papel y de la tinta azul *cold-set*

En el análisis de los espectros IR de cada uno de los principales componentes de la tinta empleada se determinó que las bandas de la región 3000 a 2800cm<sup>-1</sup> de la tinta son debidas a los aceites, mientras que las de la región de 730 a 900, proceden de la emulsión de pigmento (ftalocianina de cobre con aditivos inorgánicos).

## DISCUSIÓN

En la región de 3000 a 2800 cm<sup>-1</sup>, la tinta presenta una banda intensa asociada a las vibraciones de tensión C-H; aunque el papel también presenta esta banda, su intensidad y área es mucho menor. Restando el área de esta banda asociada el papel, se puede utilizar para cuantificar la cantidad de aceites presentes en cada capa.

Por otra parte, las bandas a 781, 754 y 730 cm<sup>-1</sup> se identifican con claridad en el espectro FTIR de la emulsión de pigmento, estando ausentes en el resto de los componentes de la tinta (aceites y resinas). Dichas bandas podrían utilizarse para la cuantificación de la penetración del pigmento en la estructura del papel, siempre que dicha penetración tenga lugar en cantidades detectables.

Esta técnica permite distinguir de una forma cuantitativa la penetración del aceite y de los pigmentos en la estructura del papel, por lo que podría convertirse en una herramienta útil para evaluar en un papel cuál es la principal causa de la aparición del *print through* durante la impresión, si es la penetración del aceite o la del pigmento (Grâce, 1993).

En la figura 3 se representan los espectros FTIR para el papel 1: sin imprimir (papel), papel impreso (tira), papel por la cara contraria (retira) y las dos capas del papel (capa 1 y capa 3) en las que las fibras recubren por completo la superficie de la cinta adhesiva. La capa 2 no se ha representado puesto que no se ha obtenido una superficie uniforme de fibras.

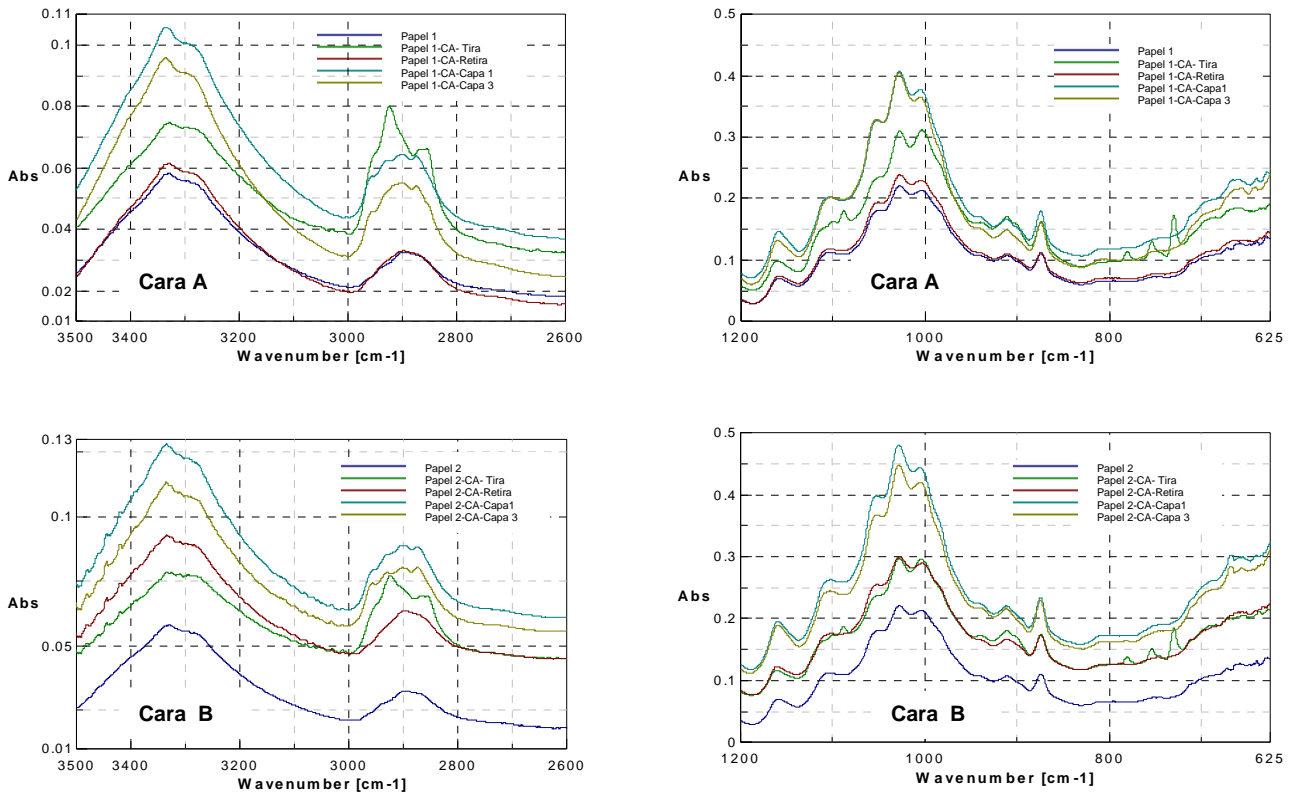


Figura 3: Espectros FTIR del papel, la tira, la retira y sus capas.

Como se observa en la figura 3 la banda característica del papel en la región de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  es similar a la del espectro de la retira. Sin embargo, en las capas intermedias y en la tira, es posible observar el aumento de la intensidad y el área de la banda debido a la presencia de tinta en estas zonas. La intensidad y el área es mucho mayor en la tira, donde se concentra la mayor cantidad de tinta, y va disminuyendo a medida que penetramos en el papel, hasta la retira, donde el área es similar a la del papel, lo que hace suponer que la tinta no alcanza la retira.

En la región de 1200 a 625  $\text{cm}^{-1}$ , se puede observar una variación en la intensidad y el área de la banda a 874  $\text{cm}^{-1}$ , posiblemente asignable a cargas utilizadas tanto en la industria papelera como en la impresión (carbonato y caolin).



En la región de 800 a 700  $\text{cm}^{-1}$  se observan bandas asociadas a la emulsión del pigmento sólo en la tira; es decir, el pigmento no puede ser detectado mediante FTIR más allá del espesor de la capa 1.

Si comparamos el espectro FTIR de la tira de los dos papeles seleccionados (figura 4) se observa que el área de las bandas asignadas a los aceites (región 2800 - 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) es ligeramente mayor en el papel 1; esto significa que en el papel menos poroso y más liso la penetración de la tinta en la estructura del papel es menor, ya que ambos papeles han sido impresos con la misma cantidad de tinta (3  $\text{g}/\text{m}^2$ ).

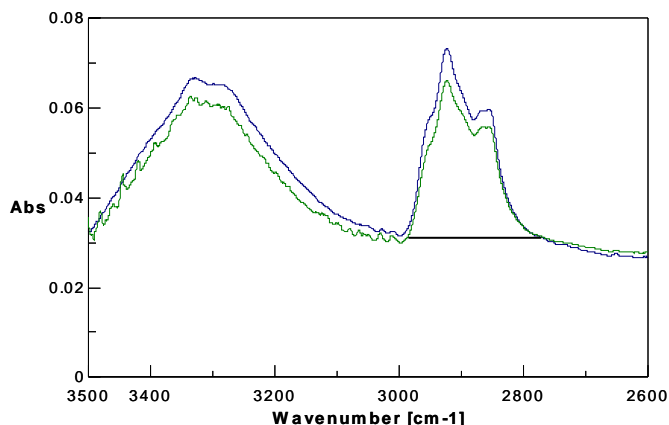


Figura 4: Espectros FTIR de la tira de los papeles 1 y 2 (cara A)

## CONCLUSIONES

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier permite determinar el porcentaje de absorción de los diferentes componentes de la tinta *cold-set* en el papel.

En la región de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  del espectro infrarrojo es posible detectar la presencia de aceites, mientras que en la región de 700 a 800  $\text{cm}^{-1}$  es posible detectar la presencia del pigmento.

También se ha observado que los espectros FTIR de papeles impresos de propiedades estructurales muy diferentes son distintos, reflejando la influencia de la porosidad y la lisura del papel en la dinámica del secado de la tinta *cold-set*.

## BIBLIOGRAFÍA

- Dickson A. R, Dooley N. J. and Sloane C. M. (2005). The print-through of newsprint with different sheet structure 59th Appita Annual Conference and Exhibition, Aucland, New Zealand, 16-19, May 2005, vol 1 Paper 3B32, pp 275-278
- Eriksen Ø, y Gregersen. Ø.W. (2005). The influence of ink pigment penetration and paper structure on print through. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 20 (2). 242-246
- Gómez, N.; Rodríguez, A.; Molleda, C.; Vida, V.; Villar, J.C.; (2007) Transpaso de tintas (*print through*) en papeles prensa de fibra reciclada. In: Proceedings of Simposium International "Presente y Futuro de la Ciencia y Tecnología del Reciclado de Papel", Bilbao, 24-25 Mayo 2007p. 120-125.
- Grâce, J.H. (1993). The Print.Through Propensity of Newsprint" *Journal Pulp and Paper Science*. 19 (5). 208-213.
- Mattila, U.; Tahkola, K.; Nieminen, S.and Kleen, M. (2003) Penetration and separation of coldset ink resin and oils in uncoated paper studied by chromatographic methods. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 18 (4) 413-420
- Oittinen P y Saarela, H. "Printing" in *Papermaking Science and Technology*. Vol 13, Capítulo 9; Fapet Oy. Finlandia, 1998.
- Mononen K., Jääskeläinen A., Alvila L., Pakkanen T., Vuorinen T., "Chemical changes in silver birch (*Betula pendula* Roth) wood caused by hydrogen peroxide bleaching and monitored by color measurement (CIELab) and UV-Vis, FTIR and UVR spectroscopy". *Holzforschung*, Vol.59, pp 381-388, 2005.
- Pandey K.K., Pitman A.J., "FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi". *International Biodeterioration and Biodegradation* 52 (2003) 151-160. Marzo, 2003.
- Lojewska, J., Miskowicz, P., Lowesky, T., Proniewicz, L.M. (2005) Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polimer Degradation and Stability* 88 (2005) 512-520.