

Papéis térmicos: efeitos de cremes hidratantes e seus componentes oleosos

*Thermal paper: effects of hand creams and their
oily components*

Daniela C. Ferreira^{a*}, Janaina M. Dos Santos^a, Mariana Tiemi Iwasaki^a
e Maria Luiza O. D'Almeida^a

^a Laboratório de Papel e
Celulose, Instituto de Pesquisas
Tecnológicas do Estado de São
Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

^b Instituto de Química,
Universidade de São Paulo,
São Paulo-SP, Brasil.

* E-mail: danielacf@ipt.br

Palavras-chave:

papel; papel térmico; papel ter-
mossensível; impressão térmica;
qualidade de impressão.

Keywords:

paper; thermal paper; thermal
print; quality of printing.

Resumo

Papéis termossensíveis, também conhecidos como papéis térmicos, possuem em seu revestimento substâncias cuja coloração é sensível ao calor. O desenvolvimento da cor está associado à formação de um complexo entre o corante e o revelador de cor, denominado, complexo desenvolvedor de cor. Esse complexo é sensível a substâncias oleosas, solventes polares, calor e umidade. Neste estudo, foi avaliada a aplicabilidade de cremes hidratantes para as mãos para verificar a estabilidade do complexo desenvolvedor de cor gerado na impressão de três papéis térmicos disponíveis no mercado brasileiro. Também foram avaliados os efeitos de cinco substâncias oleosas comumente presentes na composição de cremes hidratantes para as mãos, visando encontrar uma substância oleosa alternativa ao creme hidratante para as mãos, cujas características físico-químicas pudessem ser controladas. Os resultados obtidos mostraram que os cremes hidratantes apresentam divergências devido à variação na composição. Entre as substâncias oleosas, a que apresentou melhores resultados foi a banha animal refinada.

Abstract

Thermal paper is a special coated paper whose coating contains a substance sensitive to heat. The arising of the color is associated to the formation of a molecular complex between the dye and the color developer, called "color developing complex". This complex is sensitive to oily substances, polar solvents, heat and humidity. This study evaluated the applicability of different hand creams to check the stability of the color developing complex on three printed

thermal papers available in the Brazilian market. The results showed that thermal paper print stability presents a dependence on hand cream formulations. Five oily substances commonly found in hand cream formulations were also evaluated in order to find an oily substance with controlled physical-chemistry properties which could be used as a standard. Among these substances, refined lard was the one with the best results.

1 Introdução

Papéis térmicos são papéis especiais que podem ser impressos com calor. Tais papéis estão cada vez mais presentes na nossa rotina, sendo empregados em máquinas registradoras, terminais de cartão de crédito, emissores de cupons fiscais, tíquetes de embarque e outros fins (JONES, 2015). Em 2013, o mercado de papéis térmicos movimentou cerca de 3 bilhões de dólares o que representa um volume de quase um 1,5 milhão de toneladas de papel (SCHOFIELD, 2014).

A printabilidade dos papéis térmicos com calor se deve ao seu revestimento constituído de uma mistura sólida que contém entre outras coisas, um corante capaz de mudar de cor e um revelador de cor (OJI PAPÉIS ESPECIAIS, 2015; KOEHLER PAPER GROUP, 2015). Quando uma determinada área do papel térmico é aquecida, o revestimento se funde permitindo a reação entre o corante e o revelador de cor, obtendo-se a forma colorida do corante. Ao afastar a fonte de calor, o revestimento se solidifica novamente obtendo-se o papel impresso (OJI PAPÉIS ESPECIAIS, 2015; KOEHLER PAPER GROUP, 2015).

Nos papéis térmicos em geral, são empregados corantes da classe das fluoranas (HATANO, 1997; TAKAHASHI et al., 2002). Takahashi et al. (2002) mostraram que o aparecimento da cor se deve à formação de um complexo entre moléculas de corante e do revelador de cor, denominado complexo formador de cor (CDC) (TAKAHASHI et al., 2002). Esses autores verificaram ainda que o CDC é um complexo frágil que perde a cor em presença de substâncias oleosas, de solventes de alta polaridade, de calor e de umidade. Estas mesmas características também são observadas na impressão realizada em papéis térmicos.

A instabilidade da impressão térmica realizada nos papéis térmicos suscita cuidados, principalmente, quando se fala de sua aplicação em emissores de cupom fiscal (ECF) e em terminais de autoatendimento bancário (ATM, Automated Teller Machine), uma vez que a legislação brasileira exige um período decadencial de cinco anos para tais documentos (CASTRO; VICTORINO; TOBIAS, 2010). Diante disso, o governo brasileiro, por meio do Ministério da Fazenda, criou em 2010, uma regulamentação de controle da qualidade de papéis térmicos para uso em ECF (BRASIL, 2010). Para testar a estabilidade da impressão frente a compostos oleosos, o Ato COTEPE ICMS n. 4 exige que a impressão realizada em papel térmico deva apresentar densidade óptica maior que $1,00 \pm 0,05$ após contato com creme hidratante para as mãos.

Os cremes hidratantes para as mãos disponíveis no mercado apresentam composição distinta inclusive em relação às substâncias oleosas presentes. As diferentes composições poderiam causar alterações nos resultados dos testes de estabilidade da impressão ao contato com creme hidratante. Para evitar tais influências, o ideal seria introduzir, nesse teste, uma substância pura de características físicas e químicas determináveis.

Neste trabalho, foi avaliada a estabilidade da impressão térmica quando em contato com cremes hidratantes. Para tal, foram consideradas três amostras de papel térmico, quatro cremes hidratantes distintos e cinco substâncias oleosas comumente empregadas na formulação de cremes hidratantes.

2 Procedimento metodológico

2.1 Materiais

Neste estudo, foram empregadas três amostras de papel térmico para uso em equipamento emissor de cupom fiscal, de gramatura 56 g/m². Para este tipo de papel térmico, há uma regulamentação brasileira, conseqüentemente, maior exigência de controle da qualidade.

Para verificar a estabilidade da impressão térmica ao creme hidratante, foram empregados quatro cremes hidratantes para as mãos disponíveis no mercado brasileiro. Com a ajuda de Receituário Químico (TURCO, 1986), identificaram-se as funções de cada um dos componentes presentes nas formulações dos cremes utilizados. Verificou-se que as substâncias oleosas ou gordurosas (aquelas capazes de prejudicar a impressão térmica) correspondiam àquelas com função umectante e/ou lubrificante. Desta forma, na **Tabela 1** são listadas as substâncias com tais funções presentes em cada um dos cremes estudados.

Tabela 1 – Denominação e composição oleosa dos cremes hidratantes utilizados.

Denominação	Composição oleosa
"Creme 1"	Óleo mineral, cera microcristalina, parafina, glicerina, álcool lanolínico, oleato de decila
"Creme 2"	Óleo mineral, glicerina, álcool esteárico, estearato de glicerila
"Creme 3"	Óleo mineral, óleo de amêndoas, glicerina, álcool cetílico
"Creme 4"	Óleo mineral, glicerina, ácido esteárico, dimeticona (silicone), estearato de glicerina, álcool cetílico

Para verificar a estabilidade da impressão térmica a substâncias oleosas ou gordurosas, foram empregadas aquelas listadas na **Tabela 2**. A água também foi testada uma vez que está presente em todos os cremes e sabe-se que a impressão térmica apresenta grande sensibilidade a ela.

Tabela 2 – Substâncias utilizadas no teste de estabilidade da impressão térmica.

Substância	Características
Água	Condutividade 21 mS/m
Silicone	Synth, 99 % de pureza
Glicerina	Quimex, 99,5 % de pureza
Banha refinada	Gordura suína refinada comercial
Óleo de oliva (extravirgem)	Acidez a (0,30 ± 0,01) %
Óleo de amêndoas	Acidez a (0,05 ± 0,02) %

Notas Tabela 2: a) Método analítico BS 684 sec. 2.10 ISO 660 – Acidez expressa como ácido oleico.

2.2 Métodos

Os papéis térmicos foram impressos em impressora térmica Atlantek, modelo 400, empregando-se sua oitava faixa de energia média que, conforme indicado pelo fabricante, corresponde a 13,166 mJ/mm², gerando corpos de prova contendo oito áreas impressas quadradas de 1 cm x 1 cm (Figura 1). O parâmetro escolhido para controle da durabilidade da impressão foi a densidade óptica das áreas impressas determinada de acordo com a norma ASTM F 2036-05 empregando-se um espectrodensitômetro X-Rite, modelo SpectroEye (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2005).

Três corpos de prova de cada papel foram selecionados para realização dos ensaios em cada condição experimental. Para cada corpo de prova, determinou-se a densidade óptica em três regiões distintas de três áreas impressas (Figura 1), totalizando, deste modo, 27 leituras por ensaio.

O ensaio de estabilidade da impressão ao contato com cremes hidratantes e com substâncias oleosas foi realizado conforme descrito no Ato COTEPE ICMS n. 4: com o auxílio de um chumaço de algodão, aplicou-se, de forma uniforme, sobre toda a face impressa do corpo de prova o creme hidratante ou a substância oleosa. O contato direto com a superfície do papel foi mantido por 30 s, sendo, imediatamente após, removido o excesso de material com o auxílio de um chumaço de algodão limpo. Os corpos de prova foram mantidos ao abrigo da luz e em ambiente a (23 ± 2) °C e (50 ± 5) % de umidade relativa do ar por 24 h. Após esse período a densidade óptica das regiões indicadas na Figura 1 foi determinada novamente conforme descrito anteriormente.

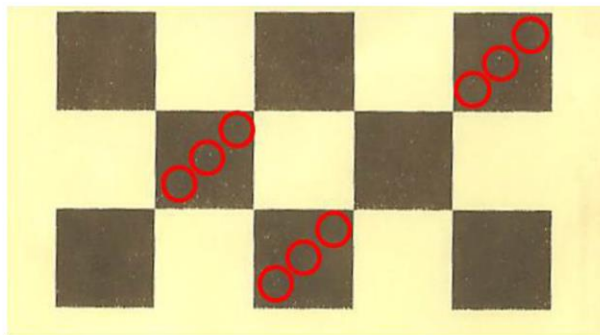


Figura 1 – Corpo de prova, contendo oito áreas quadradas de 1 cm x 1 cm, gerado após impressão térmica. Os círculos em vermelho indicam as regiões onde a densidade óptica foi determinada.

O ensaio de estabilidade da impressão após imersão em água foi realizado conforme descrito no Ato COTEPE ICMS n. 4: os corpos de prova impressos foram imersos, com a face impressa para cima, em 500 mL de água destilada ($23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) por 1 h. Após esse tempo, os corpos de prova foram removidos da água e secos ao ar e mantidos ao abrigo da luz em ambiente a (23 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ e (50 ± 5) % de umidade relativa do ar, por um período de por 24 h. Após esse tempo, a densidade óptica das regiões indicadas na **Figura 1** foi determinada.

A variação da densidade óptica (D.O.) foi calculada, como indicado na **Equação 1**.

$$\text{Variação da D.O.} = \text{D.O.}_{\text{inicial}} - \text{D.O.}_{\text{após}} \quad (1)$$

onde, $\text{D.O.}_{\text{inicial}}$ é a densidade óptica inicial e $\text{D.O.}_{\text{após}}$ é a densidade óptica após contato com creme hidratante ou substância oleosa.

O teor de água dos cremes hidratantes foi determinado por titulação Karl Fischer, de acordo como o método descrito na norma técnica ASTM E 203-08 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2008).

3 Resultados e discussão

3.1 Efeitos de creme hidratante

Os valores de densidade óptica (D.O.) inicial, logo após a impressão térmica, e após o contato com creme hidratante para as mãos dos três papéis analisados são apresentados na **Tabela A1** apresentada no material suplementar.

O gráfico de variação de D.O. após o contato com os cremes hidratantes para as mãos é mostrado na **Figura 2**. De uma maneira geral, foram observados dois comportamentos:

- após contato com "Creme 1, a variação da D.O. é negativa, o que significa que a D.O. aumentou em relação à inicial; e
- após contato com os demais cremes estudados, a variação da D.O. é positiva, indicando a diminuição da D.O. em relação à inicial.

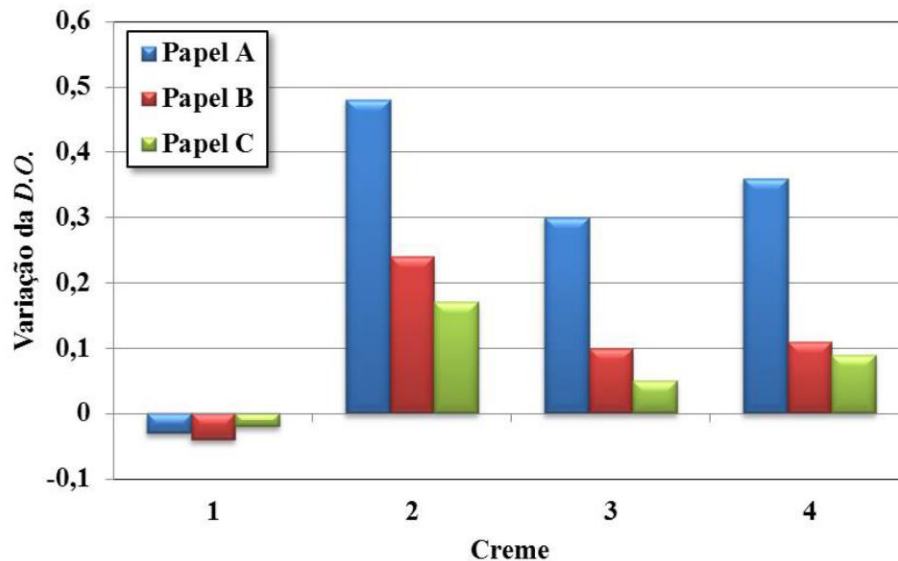


Figura 2 – Variação da D.O. após contato com cremes hidratantes para mãos.

O aumento da D.O. observado para o "Creme 1" pode ser explicado pela diferença de índice de refração do papel seco e do papel impregnado com creme hidratante. A D.O. é determinada por uma medida de reflexão de luz branca pela superfície do papel. Quando o papel é impregnado com o creme hidratante, este preenche os poros do papel antes ocupados por ar. Como o índice de refração do creme é maior que o do ar e mais próximo do índice de refração das fibras celulósicas ou dos componentes do revestimento do papel, a luz refletida pela superfície sofre menos desvios e então as propriedades ópticas como a transmitância e a reflectância são intensificadas (SAARELA et al., 2007), desta maneira, a D.O. aumenta. Conclui-se, portanto, que o aumento de D.O. é resultado de um efeito físico e não está relacionado às interações das substâncias oleosas presentes nos cremes hidratantes com o complexo desenvolvidor de cor presente na área impressa do papel térmico, isto explicaria o fato dos três papéis analisados apresentarem variação de D.O. semelhante no teste com o "Creme 1".

Entre os cremes que causaram diminuição da D.O., verifica-se que o "Papel A" é o mais afetado e que o "Papel C" é o menos afetado. Esta variação de comportamento entre os papéis térmicos se deve à diferença de composição química do revestimento térmico.

Observou-se ainda que os cremes que causaram diminuição da D.O. eram mais líquidos que aquele que causou aumento da D.O., provavelmente devido a uma maior porcentagem de água em suas composições. Os resultados de porcentagem de água nos quatro cremes hidratantes são apresentados na **Figura 3A** e mostram que o "Creme 1" apresenta cerca de 20 % menos água que os demais cremes. Os efeitos da água na D.O. nas áreas impressas dos papéis térmicos estudados (**Figura 3B**) segue o mesmo padrão observado nos cremes 2 a 4, sugerindo que a perda da D.O. observada nesses cremes

apresenta maior contribuição da água que das substâncias oleosas/gordurosas contidas neles.

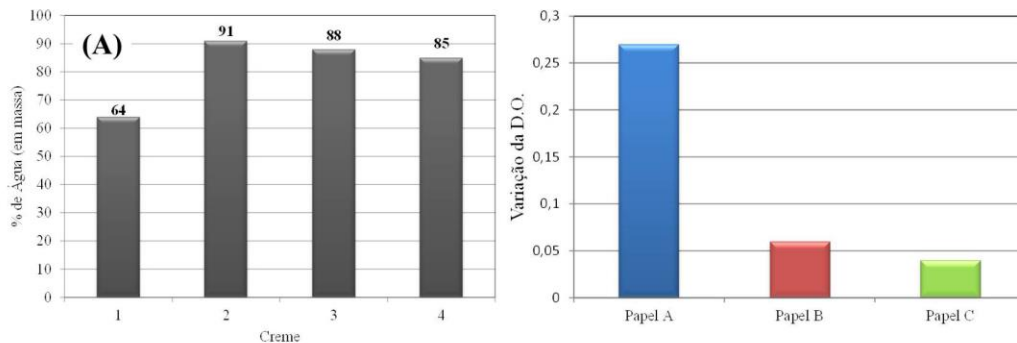


Figura 3 – (A) porcentagem de água nos cremes hidratantes, (B) variação da D.O. após contato com água.

Desta forma, os resultados dos efeitos de creme hidratante para as mãos na impressão de papéis térmicos indicam que os cremes analisados não são adequados para avaliar os efeitos de substâncias oleosas sobre a impressão de papéis térmicos, uma vez que para o “Creme 1” as alterações físicas são mais significativas que as interações das substâncias oleosas com o complexo de cor e para os cremes 2-4, a perda de D.O. se deve, em maior parte, aos efeitos da interação da água com o complexo de cor.

3.2 Efeitos de substâncias oleosas

Os resultados de D.O. das áreas impressas dos três papéis térmicos estudados, após o contato com as substâncias oleosas são apresentados na **Tabela A2** do material suplementar.

O gráfico de variação de D.O. após o contato com as substâncias oleosas é mostrado na **Figura 4**. Os resultados para o contato com silicone são semelhantes entre si e aos obtidos para o “Creme 1”, portanto, não devem refletir os efeitos da interação do silicone com o complexo desenvolvedor de cor (CDC).

Os resultados das demais substâncias apresentam variações significativas em função do papel analisado e, como discutido anteriormente, pode ter relação com a composição química do revestimento. A glicerina só apresentou perda de D.O. (variação de D.O. positiva) para o “Papel A”, enquanto que no caso dos óleos vegetais, a perda de D.O. só ocorreu para o “Papel C”. A observação de variação de D.O. ora positiva, ora negativa, sugere que os fenômenos físicos (reflexão da luz) e químicos (equilíbrio do CDC) envolvidos na determinação da densidade óptica apresentam contribuições semelhantes e podem, facilmente, se sobrepor um ao outro, dependendo da composição do revestimento do papel

térmico.

Por fim, a única substância capaz de interagir com o CDC de todos os papéis térmicos estudados foi a banha animal refinada, sendo o "Papel C" o papel mais sensível e o "Papel A" o menos sensível.

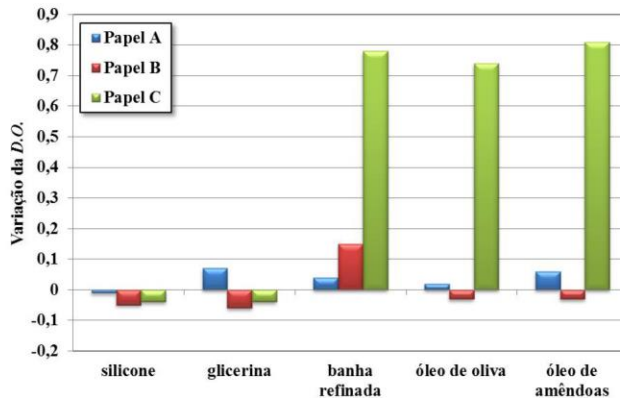


Figura 4 – Variação da D.O. após contato com as substâncias oleosas.

Os resultados de contato com substâncias oleosas indicam que a banha animal refinada é o composto mais indicado para a realização de testes de resistência da impressão térmica a tais substâncias, uma vez que para este composto os efeitos ópticos não são capazes de se sobrepôr aos efeitos de abaixamento de D.O., causado pela desestabilização do complexo de cor da impressão térmica.

4 Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo referente aos efeitos de cremes hidratantes para as mãos sobre a densidade óptica de regiões impressas de papéis térmicos mostrou que o efeito dos cremes sobre a densidade óptica depende da formulação dos mesmos e que a água presente nas formulações apresenta maior poder desestabilizante do complexo de cor da impressão do que as próprias substâncias oleosas neles contidas. Ainda, em alguns casos, fenômenos ópticos, causados pela diminuição do espalhamento da luz por conta do creme, também podem influir nos resultados obtidos.

A avaliação dos efeitos de cinco substâncias oleosas, comumente encontradas na formulação de cremes hidratantes para as mãos, mostrou que a substância mais indicada para avaliar os efeitos de óleo no complexo de cor da impressão térmica é a banha animal refinada.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Análises Químicas do IPT pelas determinações de índice de acidez dos óleos de amêndoas e oliva.

6 Referências

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 203-08**: Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration, West Conshohocken, 2008. 10 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F 2036-05**: Evaluation of larger area density and background on eletrophotographic printers, West Conshohocken, 2005. 4 p.

BRASIL. Ato COTEPE/ICMS no 4, de 11 de março de 2010. Dispõem sobre a Especificação de Requisitos Técnicos da bobina de papel para uso em equipamento Emissor de Cupom Fiscal (ECF) e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, seção 1, p. 8, 17 mar. 2010.

CASTRO, C. J. L.; VICTORINO, C. R.; TOBIAS, J. J. **Guarda e manutenção de documentos fiscais** 3. ed. Brasília: Federação Nacional das Empresas de Serviços Contábeis e das Empresas de Assessoramento, Perícias, Informações e Pesquisas, 2010. 70 p.

HATANO, Y. The chemistry of fluoran leuco dyes. In: MUTHYALA R. (Ed.) **Chemistry and applications of leuco dyes**. New York: Plenum Press, 1997. p. 159-205.

JONES, J. **Every day uses for thermal paper**. Disponível em: <<http://www.buyrolls.com/blog/2012/10/everyday-uses-for-thermal-paper/>>. Acesso em: 17 mar. 2015.

KOEHLER PAPER GROUP. **Informações gerais da homepage**. Disponível em: <<http://www.koehlerpaper.com/en/service/downloads.php?category=1295970302493>>. Acesso em: 17 mar. 2015.

OJI PAPEIS ESPECIAIS. **Informações gerais da homepage**. Disponível em: <<http://ojipapeis.com.br/produtos/termicos>>. Acesso em: 17 mar. 2015.

SAARELA, J. et al. Optical object detection in paper improved by refractive index matching and mechanical treatment. In: THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING- SPIE. **Proceedings ...** Bellingham: SPIE, 2007. p. 70221A-1 – 70221A-8.

SCHOFIELD, H. **Thermal printing in 2014 and beyond**. Narragansett: Schofield Imaging Associations, 2014. 148 p.

TAKAHASHI, Y. et al. Why does a color-developing phenomenon occur on thermal paper comprising of a fluoran dye and a color developer molecule? **Bulletin Chemical Society Japan**, v. 75, p. 2225-2231, 2002.

TURCO, A. **Receituário químico**. Tradução de M. B. Nogueira. Lisboa: Editorial Presença, 1986. p. 148-188.

7 Material suplementar

O esquema de formação do complexo formador de cor e as tabelas com resultados de densidade óptica constam no material suplementar disponível em <http://revista.ipt.br>.

Anexo 1 - Formação do complexo formador de cor (cdc)

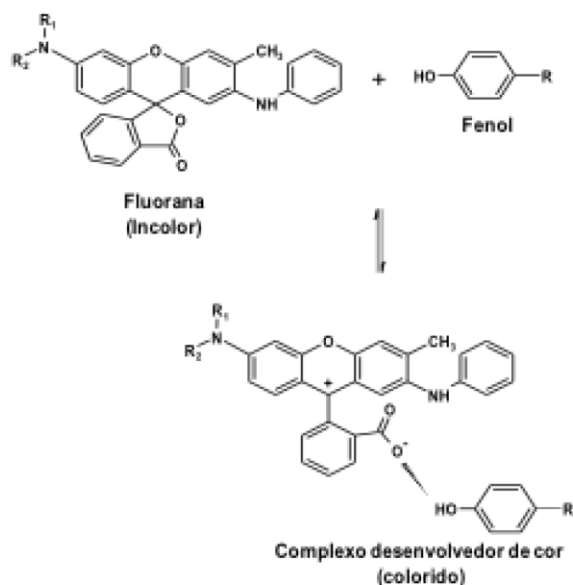


Figura A1. Mecanismo de reação entre a forma incolor de fluorana e fenol para formação do complexo desenvolvedor de cor, adaptado de Takahashi et al., 2002.

Anexo 2 - Resultados

Tabela A1. Resultados de densidade óptica após contato com cremes hidratantes para as mãos.

Condição experimental	Densidade óptica		
	"Papel A"	"Papel B"	"Papel C"
Inicial	1,24 (0,09)	1,24 (0,03)	1,28 (0,04)
"Creme 1"	1,27 (0,16)	1,28 (0,06)	1,30 (0,05)
"Creme 2"	0,76 (0,16)	1,00 (0,13)	1,11 (0,45)
"Creme 3"	0,94 (0,38)	1,14 (0,06)	1,23 (0,09)
"Creme 4"	0,88 (0,24)	1,13 (0,09)	1,19 (0,11)

Notas : os valores apresentados nesta tabela se referem à média de vinte e sete determinações. Os valores entre parênteses se referem à variação do menor e do maior valor observado em relação à média.

Tabela A2. Resultados de densidade óptica após contato com substâncias oleosas.

Condição experimental	Densidade óptica		
	"Papel A"	"Papel B"	"Papel C"
Inicial	1,24 (0,09)	1,24 (0,03)	1,28 (0,04)
Silicone	1,25 (0,09)	1,29 (0,03)	1,32 (0,04)
Glicerina	1,17 (0,14)	1,30 (0,03)	1,32 (0,14)
Banha refinada	1,09 (0,17)	1,13 (0,09)	0,51 (0,16)
Óleo de oliva	1,22 (0,14)	1,27 (0,06)	0,54 (0,05)
Óleo de amêndoas	1,18 (0,08)	1,27 (0,05)	0,47 (0,05)

Notas Tabela A2: os valores apresentados nesta tabela se referem à média de vinte e sete determinações. Os valores entre parênteses se se referem à variação do menor e do maior valor observado em relação à média.