CETEA INFORMATIVO
BOLETIM DE TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGENS
ITAL
INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
ISSN 0104 - 3781
VOL. 16 - N°2
ABRIL / MAIO / JUNHO - 2004

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA APLICADA À AVALIAÇÃO DE EMBLAGENS DE VIDRO

Fiorella B. H. Dantas

O vidro é um material amplamente utilizado na fabricação de embalagens para alimentos. Dados do ano 2002 mostram que os segmentos de bebidas e conservas representam a maioria do mercado em uso final por peso, em toneladas, cerca de 610.400ton e 76.596ton, respectivamente (Pack, 2004). O vidro vem se destacando no setor de embalagem por suas inúmeras vantagens especialmente no que tange à qualidade e a transparência; flexibilidade na apresentação, no volume, forma e adequação do peso (Pack, 2004).

Além do segmento alimentício, o vidro é largamente utilizado em produtos farmacêuticos, de higiene, beleza, etc., e as perspectivas indicam que o mercado de embalagem de vidro deve crescer nos próximos três anos.

O vidro de embalagem é constituído basicamente pelo óxido de silício (SiO_2) ou sílica, e pelos óxidos de sódio (Na_2O) e de cálcio (CaO) e é denominado sodo-cálcico. Além disso, são introduzidos outros óxidos, como o de magnésio (MgO) e de alumínio (Al_2O_3), com o objetivo de aumentar a resistência físico-mecânica. O vidro boro-silicato é utilizado na fabricação de ampolas e frascos para produtos farmacêuticos.

Devido a sua grande importância no segmento de embalagens em geral torna-se necessária a utilização de técnicas de análise variadas, com maior ou menor grau de complexidade, como subsídio para a indústria. Entre as técnicas de análise envolvendo embalagens de vidro tem-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), complementada pela espectroscopia de análise dispersiva de raios-X (EDX), que apresenta algumas vantagens em relação à microscopia ótica, como maior resolução, maior profundidade de campo, o que permite a observação da amostra em três dimensões, além da possibilidade de realizar análise elementar qualitativa e quantitativa. A microscopia eletrônica de varredura pode ser considerada uma técnica não-destrutiva, a partir da qual é possível conduzir avaliações preliminares da superfície, assim como estudos mais detalhados permitindo a obtenção de conclusões de diferentes assuntos.

Charbonneau (1988) apresenta uma tabela com a composição elementar de alguns tipos de vidro, obtida da literatura americana, a qual pode ser utilizada como referência em análise de embalagens de vidro, conforme apresentado na Tabela 1. As composições correspondem aos tipos de vidro produzidos nos Estados Unidos e podem variar de acordo com a região do País, assim como de país para país.

Ainda segundo Charbonneau, a precisão do método depende da quantidade do elemento presente. Quanto maior melhor é a precisão. Outro fator que influencia a precisão da

ISSN 0104 - 3781
VOL. 16 - N°2
ABRIL / MAIO / JUNHO - 2004

análise é a curvatura do vidro, portanto, análises em vidros planos apresentam melhores resultados. Além disso, o tamanho ideal dos fragmentos de vidro para análise é aproximadamente de 3 mm de diâmetro.

De um modo geral, o limite de detecção por EDX é 0,1%, sendo que, alguns equipamentos podem apresentar outros limites. Elementos abaixo desse valor não podem ser quantificados. Além disso, o elemento boro (B) em embalagens de vidro boro-silicato não pode ser detectado utilizando-se EDX e quando necessário este pode ser determinado por diferença.

De junho de 2000 a dezembro de 2002, o CETEA realizou um estudo com embalagens de vidro para medicamentos de uso parenteral, com o apoio da FAPESP Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo, e caracterizou a composição química elementar de microfissuras em embalagens, em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de análise dispersiva de raios-X (EDX), em comparação a regiões isentas de alterações. Os resultados mostraram a presença significativa de ferro (Fe) nas regiões com microfissuras, provavelmente decorrente do contato do vidro com equipamentos de aço, durante a formação da terminação, no processo de fabricação da embalagem.

TABELA 1. Composição elementar dos vários tipos de vidro.

Vidro	Composição (%)									
	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Fe_2O_3	SO_3	Outros
Sodo-cálcico, janela	72,6	1,1		13,3	0,1	3,8	8,6	0,1	0,3	
Sodo-cálcico, arquitetura	72,2	0,1		13,9		2,1	11,2	0,1	0,4	
Sodo-cálcico, embalagem	72,1	2,1		14,0	0,5	0,6	10,4	0,1	0,2	0,04 BaO 0,02 SrO
Sodo-cálcico, lâmpada	73,4	1,4		16,2	0,4	3,4	5,0	0,05	0,1	
Sodo-cálcico, tubos	70,5	2,0	2,6	12,2	5,3	3,0	4,2		0,2	
Boro-silicato, laboratório	80,3	2,3	13,3	4,0						

Fonte: Charbonneau, 1988.

Na Figura 1 são apresentadas microfotografias das não-conformidades observadas por meio do sistema MEV/EDX, utilizando detector de elétrons secundários (contraste de relevo).

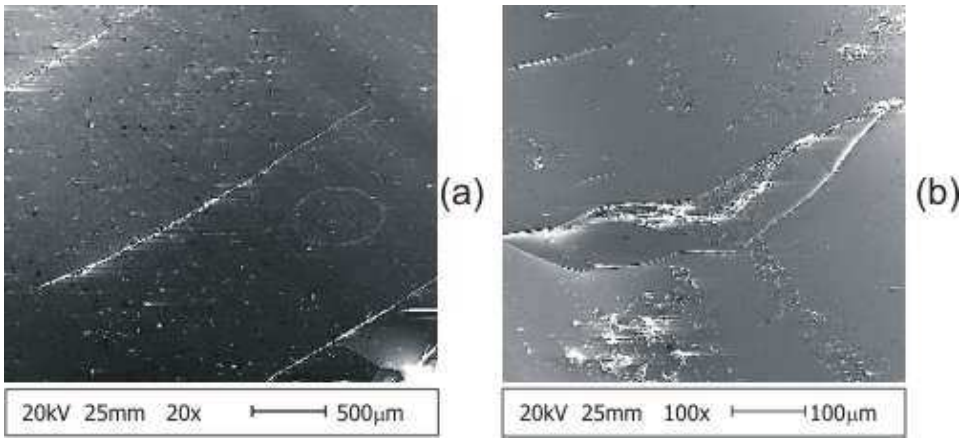

FIGURA 1. Microfotografias das não-conformidades observadas nos frascos TIPO I, obtidas em MEV operando com detector de elétrons secundários.

ISSN 0104 - 3781
VOL. 16 - N°2
ABRIL / MAIO / JUNHO - 2004

Os espectros de microanálise das embalagens de vidro sem microfissuras mostraram a presença de alumínio (Al), silício (Si), cálcio (Ca), e com menor intensidade a presença de sódio (Na) e ferro (Fe). Entretanto, na microfissura foi verificada presença destacada de ferro (Fe), 12% a mais que as regiões sem microfissuras. A Figura 2 apresenta espectros de microanálise das regiões avaliadas.

Outro exemplo de análise de falha em embalagem de vidro por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de análise dispersiva de raios-X (EDX) é a análise de fraturas, realizada em sua grande maioria em embalagens para alimentos, identificando sua origem e fatores relacionados, conforme é exemplificado na Figura 3, que apresenta a microfotografia da origem de uma fratura causada por impacto.

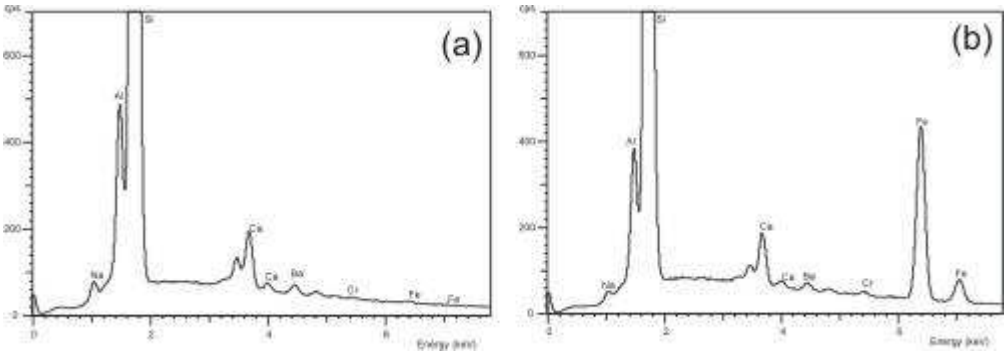

FIGURA 2. Espectros de microanálise do frasco TIPO I para medicamentos de uso parenteral, obtidos em sistema MEV/EDX operando com 20kV, aumento de 1000 vezes e distância de trabalho de 25mm: (a) região sem alteração, (b) região sobre microfissura.

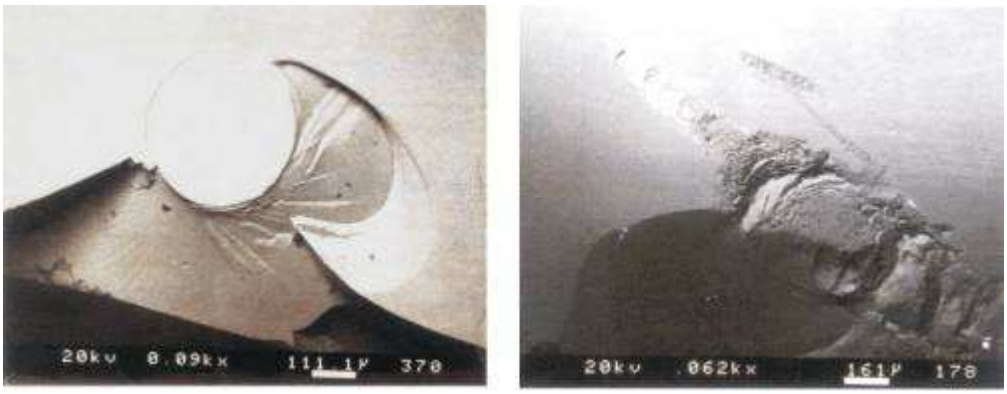

FIGURA 3. Microfotografias das origens das fraturas causadas por impacto (AGR, s.d.).

Ocasionalmente, contaminantes são encontrados na superfície do vidro. Quando isso ocorre, a composição e a fonte dos contaminantes deve ser identificada o mais rápido possível para resolver o problema e prevenir nova ocorrência.

A análise da superfície do vidro é realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de análise dispersiva de raios-X (EDX) com o objetivo de verificar a estrutura física do contaminante e a sua composição elementar para posteriormente identificar a sua fonte. Na Figura 4 é apresentada a microfotografia de uma superfície de vidro exposta a condições específicas e com a formação de depósitos, e o espectro de microanálise do depósito (contaminante) mostrando que o elemento principal de sua composição é o cálcio (Ca).

ISSN 0104 - 3781
VOL. 16 - N°2
ABRIL / MAIO / JUNHO - 2004

Certamente, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) complementada pela espectroscopia de análise dispersiva de raios-X (EDX) é uma técnica bastante útil em análises de qualquer tipo de material de embalagem e uma ferramenta importante no diagnóstico de problemas, quando utilizada em conjunto com outras técnicas de análise. O CETEA iniciou a aplicação da microscopia eletrônica de varredura e da espectroscopia de análise dispersiva de raios-X em 1995, tendo até o momento conduzido várias avaliações por meio destas técnicas, objetivando auxiliar a indústria de um modo geral na solução de problemas relacionados a embalagem.

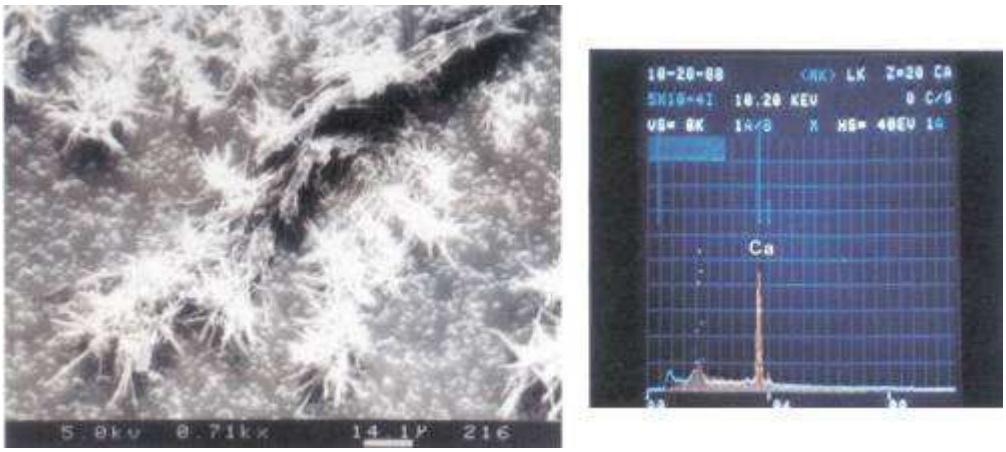

FIGURA 4. Microfotografia e espectro de microanálise dos depósitos formados na superfície do vidro exposta a condições específicos (AGR, s.d.).

Referências bibliográficas

AMERICAN GLASS RESEARCH (A unit of AGR International, Inc.). Butler: AGR, [s.d.] 8p. (Catálogo técnico).

CHARBONNEAU, James E. Application of scanning electron microscopy and x-ray microanalysis to investigate corrosion problems in plain tinplate food cans and examine glass and glass-like particles found in canned food. **Food Microstructure**, Chicago, v. 7, n. 2, p. 161-172, 1988.

JAIME, Sandra B.M. **Avaliação do desempenho físico-mecânico de embalagens de vidro para medicamentos de uso parenteral.** São Paulo: FAPESP, 2002. 63 p. (Processo nº 99/12424-0, período: 01/06/2000 a 31/12/2002). Relatório final confidencial.

ORTIZ, Sylvio A. **O vidro e as embalagens de vidro**. Porto: Escola Superior de Biotecnologia, fev. 1996. 70 p. Programa de Pós-graduação em Embalagem de Produtos Alimentares.

NA VANGUARDA da embalagem de vidro. **Pack**, São Paulo, v. 7, n. 82, p. 48-49, jun. 2004.