

# ASPECTOS RELACIONADOS À RESISTÊNCIA QUÍMICA DE EMBALAGENS DE VIDRO

*Fiorella B. H. Dantas*

Se até 1500 a.C. o vidro tinha pouca utilidade prática e era empregado principalmente como adorno, hoje os vidros são utilizados nos mais variados ramos das atividades humanas, em casa, na ciência, na indústria e mesmo em arte, pois eles podem ser ajustados às suas finalidades (AKERMAN, 2000). Devido à sua vasta faixa de composição química, apresentam uma ampla variação de propriedades óticas, térmicas, elétricas, mecânicas e químicas.

Este artigo aborda como as técnicas modernas de difração de raios-X podem auxiliar no entendimento da causa de problemas relacionados às propriedades químicas dos vidros de embalagem.

Para o segmento de alimentos e bebidas, o vidro de embalagem é constituído basicamente pelo óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) ou sílica, e pelos óxidos de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e é denominado sodo-cálcico. Além disso, são introduzidos outros óxidos, como o de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e o alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), com o objetivo de aumentar a resistência química e mecânica (DANTAS, 2004).

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. Isto 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 (DANTAS, 2004).

O vidro é um dos poucos materiais de embalagem que pode ser considerado de elevada durabilidade química e inerte à maioria das substâncias conhecidas. Apenas o ácido fluorídrico (HF) dissolve o vidro de forma intensa (JAIME e DANTAS, 2005).

Contudo, dependendo da composição do vidro, especialmente o vidro sodo-cálcico em presença de água (líquida, umidade ou solução aquosa) pode sofrer uma espécie de "corrosão química", podendo levar até mesmo a alterações estruturais do material. Esta corrosão poderá ocorrer de forma mais ou menos intensa dependendo ainda do pH da solução, sendo que estudos realizados demonstraram que o vidro é mais resistente a soluções ácidas e levemente básicas ( $\text{pH} < 9$ ), porém menos resistente a soluções básicas (RAWSON, 1980).

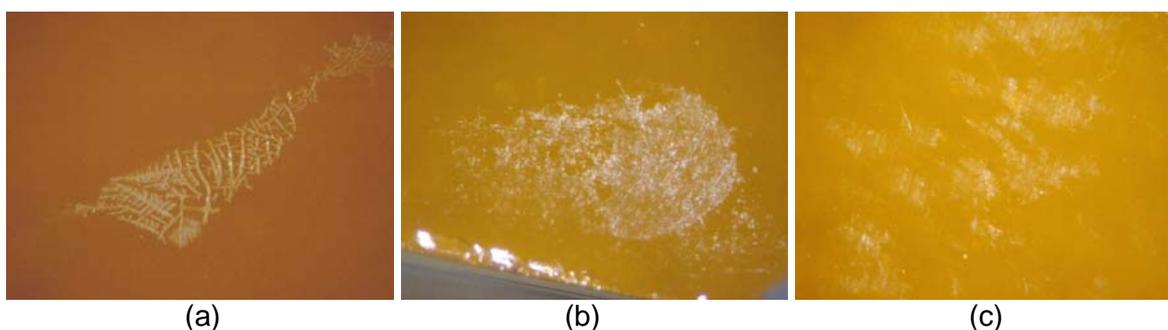
Este fenômeno é descrito como um ataque químico da água no vidro. Quando em contato com a água, ocorre um ataque químico caracterizado pela troca iônica entre os íons alcalinos e alcalinos terrosos do vidro (sódio, potássio, cálcio e magnésio) e os íons **hidrogênio ( $\text{H}^+$ )** da solução (ou da própria água). Como resultado do processo de lixiviação, a solução de contato recebe os alcalinos do vidro e tem seu pH aumentado. Durante esta etapa a estrutura da sílica não é alterada (ZANOTTO, 2002)\*.

\* Correção efetuada em 05/08/2010

Outra forma de ataque à superfície do vidro (*weathering*<sup>1</sup>) pode ser ocasionada na estocagem de embalagens vazias sob condições úmidas e com variações diárias de temperatura pela condensação da umidade presente no ambiente. Nesse caso, nas gotículas, a quantidade de água é muito pequena e mesmo a pouca quantidade de alcalinos lixiviados do vidro pode ser suficiente para aumentar o pH da água (gotículas) para valores acima de 9. Mesmo com a secagem das gotículas durante o dia, os alcalinos permanecem na superfície do vidro e em uma próxima condensação adicionam-se novos alcalinos (recém-extraídos). Com o pH acima de 9 a solução alcalina pode atacar a estrutura da sílica do vidro, levando à perda do brilho ou à formação de uma coloração similar a manchas de óleo. Este tipo de fenômeno é denominado pelas vidrarias como “irisação” (AKERMAN, 2000).

O CETEA tem trabalhado na identificação e caracterização de problemas na superfície de embalagens de vidro relacionados à interação química com o objetivo de auxiliar no levantamento das causas, procurando minimizar a incidência de novos casos, e conseqüentemente os prejuízos causados por esse tipo de problema.

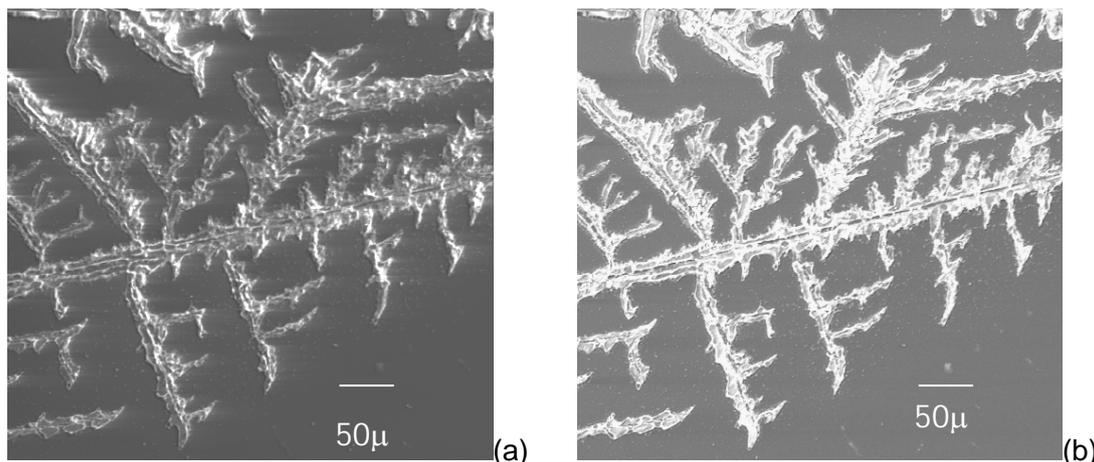
A seguir são apresentadas fotografias obtidas em estereomicroscópio *Olympus*, modelo SZ1145TR, com capacidade de ampliação de imagem de até 110 vezes, ilustrando a superfície interna de garrafas de vidro na cor âmbar submetidas à lavagem com soda cáustica 2,5% por longos períodos.



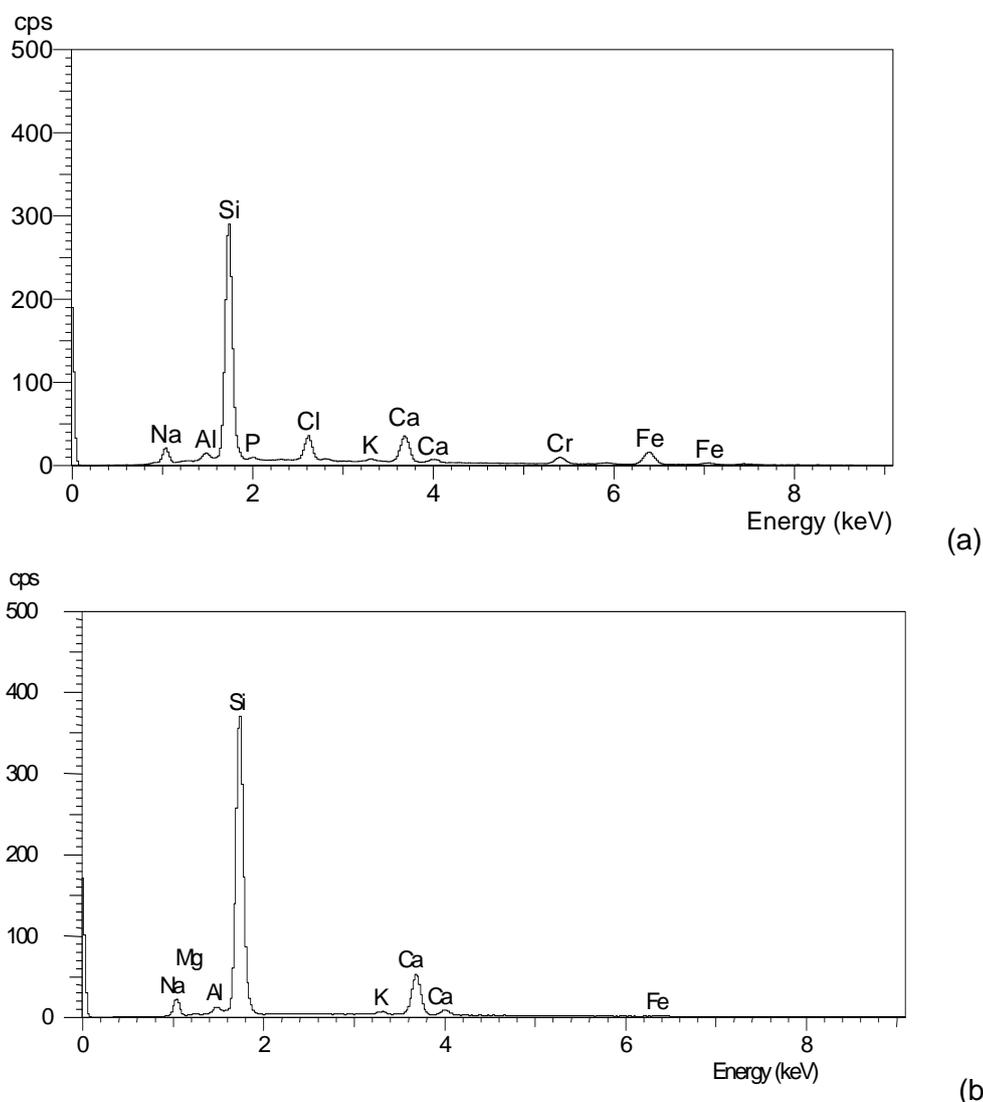
**FIGURA 1.** Fotografias obtidas em estereomicroscópio operando com aumento de 40x, ilustrando regiões com a ocorrência de alteração na superfície interna, após serem submetidas à lavagem com soda cáustica 2,5% por longos períodos.

Na Figura 2 são apresentadas microfotografias obtidas em sistema MEV/EDX da região da superfície interna apresentada na Figura 1a, utilizando detector de elétrons secundários (contraste de relevo, topografia da imagem, SE) e detector de elétrons retroespalhados (contraste de peso atômico, identificação de similaridade pela tonalidade, BSE), obtidas com 15kV e distância de trabalho de 25 mm. É possível verificar a ocorrência de uma estrutura diferenciada e com ramificações, sendo que a microanálise realizada sobre essa estrutura mostrou a presença principalmente de silício (Si) e com menor intensidade a presença de sódio (Na), alumínio (Al), cloro (Cl) e cálcio (Ca) em todos os espectros obtidos. Porém foi verificada também a presença de fósforo (P), cromo (Cr) e ferro (Fe) em alguns dos espectros obtidos, conforme apresentado na Figura 3.

<sup>1</sup> *Weathering* = desgaste provocado pela ação de agentes atmosféricos, intempéries.



**FIGURA 2.** Microfotografias da superfície interna da garrafa de vidro submetida à lavagem com soda cáustica 2,5% por longos períodos, obtida em sistema MEV/EDX com aumento de 200 vezes em SE (a) e BSE (b).



**FIGURA 3.** Espectros de microanálise representativos das regiões avaliadas da garrafa de vidro, obtidos em sistema MEV/EDX operando com 15kV, aumento de 200 vezes e distância de trabalho de 25 mm: (a) após lavagem com soda cáustica 2,5% por longos períodos, (b) sem contato com a solução de soda.

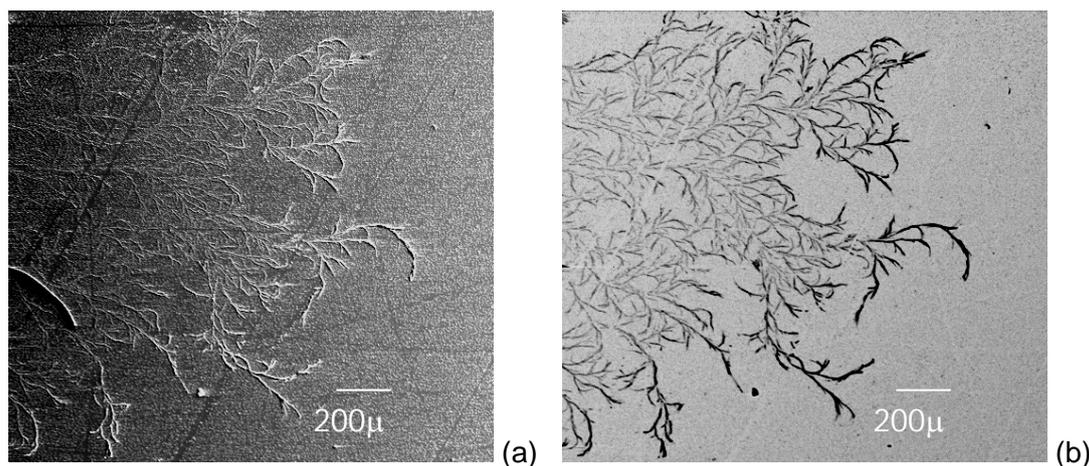
Todos os vidros sofrem alterações superficiais quando colocados em contato com uma solução aquosa. Como mencionados anteriormente, eles são muito resistentes a soluções ácidas e levemente básicas ( $\text{pH} < 9$ ), porém são atacáveis por soluções básicas (AKERMAN, 2000). A soda cáustica apresenta grande solubilidade em água e o pH da solução a 2,5% encontra-se entre 13 e 14 (FREITAS *et al.*, 2006). Na realidade o ataque químico consiste na retirada da sílica da superfície do vidro, até pH 9 essa retirada é pequena, porém ela aumenta muito para valores de pH superiores (AKERMAN, 2000).

Na Figura 4 é apresentada fotografia de outras garrafas com o mesmo tipo de problema, ataque químico, porém as causas são diferentes. Nesse caso, a alteração da superfície interna da garrafa foi observada, após 6 meses de estocagem da embalagem de vidro em palete, envolto com filme plástico e coberto por uma lona, tendo permanecido exposto ao ambiente durante todo esse período.

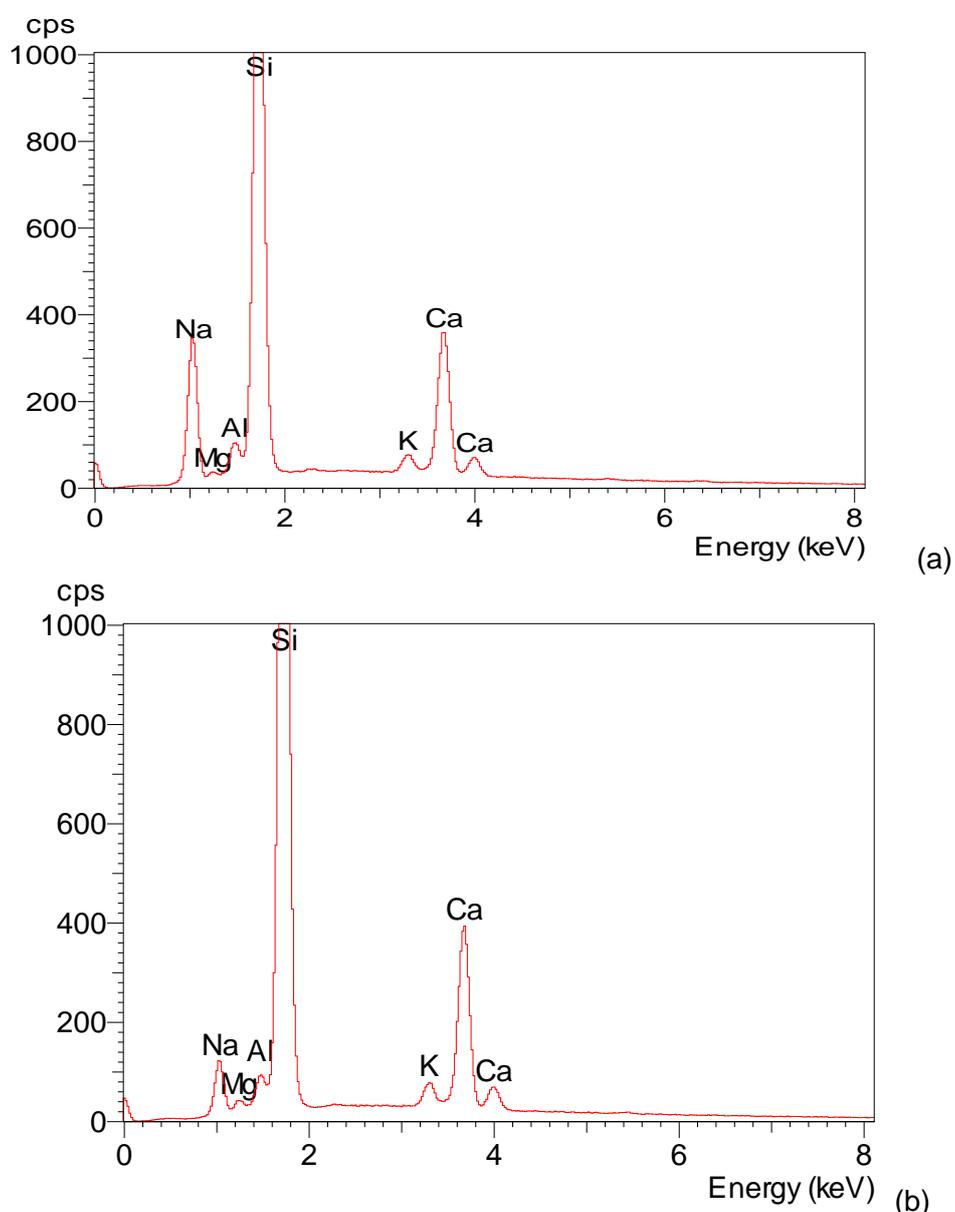


**FIGURA 4.** Garrafa de vidro sem problema (à esquerda) e com problema (à direita) de ocorrência de alteração da característica superficial durante a estocagem.

Novamente, na avaliação da superfície interna realizada por MEV/EDX, observou-se a ocorrência de uma estrutura diferenciada e com ramificações. Na Figura 5 são apresentadas microfotografias obtidas em sistema MEV/EDX da superfície interna da garrafa com problema (Figura 4), utilizando detector de SE e detector de BSE, obtidas com 20kV e distância de trabalho de 25 mm. A microanálise realizada sobre essa estrutura mostrou uma composição rica em sódio (1,6 vezes superior ao percentual do sódio na massa vítrea da garrafa sem problema), conforme ilustrado na Figura 6. Os demais elementos majoritários Si e Ca foram identificados em menor quantidade e os elementos minoritários foram identificados em proporção similares ao observado na superfície interna da garrafa sem problema.



**FIGURA 5.** Microfotografias da superfície interna da garrafa de vidro com problema de alteração da superfície interna, obtida em sistema MEV/EDX com aumento de 50 vezes em SE (a) e BSE (b).



**FIGURA 6.** Espectros de microanálise representativos das regiões avaliadas da garrafa de vidro, obtidos em sistema MEV/EDX operando com 20kV, aumento de 200 vezes e distância de trabalho de 25 mm: (a) com problema, (b) sem problema.

O ataque químico ocorreu preferencialmente na superfície interna provavelmente devido à presença dos tratamentos superficiais a quente e a frio aplicados na superfície externa da embalagem de vidro, os quais oferecem certa proteção contra a ocorrência desse efeito. Além disso, acredita-se que há maior possibilidade do vidro de embalagem ser submetido aos efeitos da evaporação/condensação de umidade nesta região, comparativamente à superfície externa, principalmente, devido aos ciclos variados de temperatura.

Para o segmento alimentício, contudo, esta migração seletiva dos íons alcalinos do vidro não oferece riscos à saúde do consumidor. Considerando-se ainda a relação quantidade de solução ou produto em relação à superfície exposta do vidro (por exemplo, uma embalagem com um litro de produto), pode-se dizer que a quantidade de alcalinos dissolvidos seria praticamente desprezível, assim como a alteração do pH da solução ou produto. Com o tempo de contato e à medida que os alcalinos da superfície do vidro vão sendo dissolvidos, ocorre a diminuição do processo de corrosão e a estrutura da sílica permanece praticamente inalterada (AKERMAN, 2000). Embora não faça mal à saúde, nesse caso, a disposição de sódio pôde ser removida com uma lavagem simples da embalagem.

De acordo com a Resolução nº 27/96, que aprova o regulamento sobre embalagens de vidro, as embalagens produzidas com vidro tipo sodo-cálcico, desde que não possuam nenhum tipo de decoração cerâmica aplicada na superfície que deverá entrar em contato com o produto alimentício, não apresentam restrição de uso para contato com alimentos, independentemente da coloração, formato ou capacidade volumétrica do artigo de vidro (BRASIL, 1996).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. CETEV - Centro Técnico de Elaboração do Vidro. São Paulo, 2000. 37p.

BRASIL. Ministério da Saúde Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 27, de março de 1996. Aprovação do regulamento técnico sobre embalagens e equipamentos de vidro e cerâmica para contato com alimentos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, n. 55, p.4691-4692, 20 março 1996. Seção 1.

DANTAS, Fiorella B.H. Microscopia eletrônica de varredura aplicada à avaliação de embalagens de vidro. **Informativo CETEA**, Campinas, v. 16, n. 2, abr./jun. 2004. Disponível em: <<http://www.cetea.ital.sp.gov.br/infCETEA.htm>>. Acesso em: 18 junho 2007.

FREITAS, Paulo C.M. et al. Soda cáustica e derivados: estudo de casos de ingestão e dos fatores de risco ligados às condições de comercialização dos produtos no período de 1994 à 2003 no município de Goiânia. **Revista Eletrônica de Farmácia**, Goiânia, v. 3, n. 2, p. 83-92, 2006. Disponível em: <[www.farmacia.ufg.br/revista/pdf/vol3\\_2/artigos/ref\\_v3\\_2-2006\\_p83-92.pdf](http://www.farmacia.ufg.br/revista/pdf/vol3_2/artigos/ref_v3_2-2006_p83-92.pdf)>. Acesso em: 05 maio 2007.

JAIME, S.B.M., DANTAS, F.B.H. Embalagens de vidro para alimentos e bebidas: propriedades e requisitos de qualidade. Campinas: CETEA/ITAL, 2005. 180p.

RAWSON, H. **Properties and applications of glass**. New York: Elsevier, 1980. 318 p. (Glass Science and Technology, 3).

ZANOTTO, Edgar D. A santa das vidraças: mais um mito do vidro. **Pesquisa FAPESP**, n. 79, p. 8-14, set.2002.\*

\* Correção efetuada em 05/08/2010