Pesquisa FAPESP

Edição 79 - Setembro 2002

Ciência > Artigo

A santa das vidraças - Mais um mito do vidro

Edgar Dutra Zanotto

Desde o mês de julho, uma imagem numa pequena vidraça mobiliza milhares de pessoas em Ferraz de Vasconcelos, periferia de São Paulo. É um vulto que lembra a Virgem Maria, a mãe de Jesus. Após as inúmeras reportagens televisivas, efígies semelhantes começaram a ser notadas em residências de várias cidades no interior do estado de São Paulo e em outros estados.

Cientistas têm emitido pareceres em reportagens na televisão e rádio sobre o suposto milagre, alguns razoáveis, mas devido ao restrito tempo tais explicações não foram bem percebidas pelo público leigo e pela comunidade acadêmica. Para esclarecer o mistério demonstraremos que tais imagens resultam de fenômenos naturais (corrosão e iridescência), há décadas conhecidos, tanto por cientistas de materiais como por produtores de vidro plano.

O vidro de janela - Os primeiros vidros fabricados pelo homem datam de aproximadamente 4.000 a.C. Desde aquela época, as composições mais comuns, que incluem os vidros de garrafas e janelas, contêm principalmente sílica (SiO_2), que é o componente formador da rede estrutural do vidro, e cuja maior fonte é a areia. Os demais componentes são óxidos de sódio (Na_2O), potássio (K2O), cálcio (CaO), magnésio (MgO), alumínio ($Al2O_3$), elementos minoritários e impurezas. É curioso notar que esses são os elementos mais abundantes deste planeta e daí o extensivo uso desses vidros, conhecidos pelo nome genérico de soda-cal-sílica.

A Tabela 1 mostra as composições típicas de vidros de janelas modernos e medievais. Enquanto as composições atuais são praticamente uniformes, as composições mais antigas variam substancialmente (Muller et al. 1994). Os vidros medievais têm um nível mais alto de impurezas, tais como óxido de ferro ($Fe2O_3$), manganês (MnO) e fósforo ($P2O_5$), e são ricos em *potássio*, enquanto os vidros de janela contemporâneos têm maior teor de *sódio*. Mostraremos adiante que esses dois últimos elementos (álcalis) são os responsáveis pela corrosão e formação de imagens com formas arredondadas multicoloridas na superfície do vidro.

Corrosão aquosa - Quando um vidro entra em contato com uma solução aquosa, mudanças químicas e estruturais ocorrem na superfície do mesmo. Além disso, no decorrer da reação, a formação e o acúmulo dos produtos de *corrosão* provoca mudanças na composição química e

aumenta o pH da solução. É importante enfatizar que o vidro não resiste a pH elevados, levando à dissolução da rede de sílica que o estrutura. Desde a década de 50, dezenas de pesquisadores (por exemplo, Clark *et al*, 1979) demonstraram experimentalmenteque as reações entre a água e o vidro podem ser divididas em dois estágios:

Primeiro estágio - O ataque primário é um processo que envolve trocas entre íons sódio (Na+) e potássio (K+) do vidro e íons hidrogênio da solução; e os demais constituintes do vidro não são alterados. A reação (a) na Figura 2 tende a dominar durante o primeiro estágio. Durante esse estágio, a taxa de extração de álcalis (Na, K) do vidro é lenta e decresce aproximadamente com a raiz quadrada do tempo. Um aumento na área superficial efetiva do vidro em contato com a solução corrosiva devido ao aumento da rugosidade é observado durante essas reações. Este aumento na área superficial é relacionado à lixiviação (dissolução seletiva) dos íons alcalinos do vidro, deixando uma camada rica em sílica contendo microporos hidratados. A extensão da área superficial lixiviada depende da composição inicial do vidro. Em materiais contendo menores teores de sílica, esse aumento da área superficial é mais significativo, portanto a lixiviação aumenta com o teor de álcalis.
Segundo estágio - O segundo estágio de ataque é um processo onde ocorre a quebra das ligações principais (Si-O-Si), ocasionando a dissolução da estrutura do vidro. A reação (b) na Figura 2 é o mecanismo dominante no segundo estágio.

Em vidros do tipo soda-cal-sílica, a força motriz para o processo de difusão do íon Na+ do vidro para a solução aquosa na reação (a) é a diferença de concentração do mesmo no vidro e na água superficial. No entanto, para manter a neutralidade elétrica, íons hidrogênio (H+) da água devem difundir-se da solução para o vidro e ocupar os espaços deixados pelos íons sódio que migraram para a solução. Como conseqüência, esta troca iônica conduz ao aumento do pH da solução aquosa.

Intemperismo - A degradação da superfície do vidro devido à interação com a umidade atmosférica é chamada intemperismo. O intemperismo é classificado em dois tipos, estático e dinâmico. O intemperismo dinâmico pode ser causado por um dos processos descritos a seguir:i) Condensação-lixiviação, onde a umidade se deposita na superfície do vidro até um processo natural de lixiviação ocorrer lavando os produtos da reação. Portanto, não há acúmulo de produtos de reação.ii) Adsorção-condensação-evaporação, onde uma fina camada de "neblina" se forma na superfície, mas evapora antes da formação de gotas de água. Nesse caso há acúmulo de produtos de reação.

O intemperismo estático pode ser causado por aprisionamento de gotas de chuva entre duas placas de vidro conforme descrito na Figura 3c. O intemperismo dinâmico tipo (i) é uma forma de corrosão aquosa, pois a superfície do vidro é continuamente reabastecida com a solução a uma taxa específica. Durante o período em que a gota permanece na superfície, a de-alcalinização (empobrecimento em Na+ e K+) do vidro ocorre e simultaneamente há um aumento do pH da água. Se a razão S/V entre a área superficial exposta do vidro (S) e o volume da solução (V) for alta na gota d'água (> 1 cm -1), o aumento do pH causa a dissolução total da superfície vidro em contato com as gotas. A deterioração localizada e a rugosidade resultante na superfície do vidro levam ao aprisionamento de solução durante a lixiviação. A degradação da superfície continua onde a solução se depositou nos poros corroídos.Tal corrosão manifesta-se pela formação de pequenas crateras (*pitting*) e descascamento (*spalling*) de algumas regiões da superfície. Isso pode levar a manchas visíveis a olho nu (*staining*).

O intemperismo dinâmico do tipo (ii) é caracterizado pela presença de *produtos de reação* na

superfície do vidro. Este tipo de intemperismo, produzido sob alterações cíclicas de temperaturas ou umidade, é a principal origem das preocupações dos fabricantes de vidros. O ataque é inicialmente observado por um pequeno embaçamento da superfície do vidro, seguido pela formação de um *filme* visível, que varia em espessura de acordo com a composição do vidro e a severidade do ataque. Vários autores estudaram extensivamente esses filmes utilizando microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios X, e mostraram que eles são ricos em sódio. Além disso, filmes ricos em Na reagem com a maioria dos gases ácidos, tais como CO_2 e SO_2 (presentes em ambientes poluídos), para formar os respectivos sais: Na_2CO_3 e Na_2SO_4.

Como o CO_2 está presente em quantidade significativa na atmosfera, Na_2CO_3 deve ser um produto da reação na maioria dos vidros que sofrem intempéries deste tipo. A presença de Na_2CO_3 foi verificada através de análises de difração de raios-X na superfície de vidros comerciais que sofreram intempéries. Se gases de cloro ou enxofre estiverem presentes no ambiente, os sais dessas espécies reativas também podem se formar na superfície do vidro. A camada formada pelo intemperismo tipo (ii) pode agir como uma barreira protetora para retardar corrosões futuras limitando, portanto, a sua própria espessura. Esse filme, entretanto, pode se destacar espontaneamente (*scumming*) ou ser removido por soluções químicas ou abrasão. De qualquer forma, a superfície restante apresentará sinais explícitos de corrosão, tais como rugosidade.
Os diversos tipos de corrosão aquosa ou intemperismo discutidos anteriormente estão ilustrados esquematicamente na Figura 3 para condições de exposição típicas.Corrosão aquosa estática ocorre, por exemplo, na parte interna do recipiente de vidro que contém a solução líquida. Se a razão S/V for pequena, o aumento do pH da solução será lento e o primeiro estágio da Figura 2 (lixiviação de álcalis) será o principal mecanismo de corrosão.

Durante a corrosão aquosa dinâmica (tal como a provocada por lavagem de janelas por jatos de água), a superfície é continuamente reabastecida com solução corrosiva. O mesmo ocorre com janelas expostas à chuva, caracterizando intemperismo dinâmico. Portanto, o pH das gotas de água não se altera significativamente apesar da razão S/V ser alta. Novamente, o principal mecanismo de corrosão é descrito pela reação (a) da Figura 2.

O intemperismo estático, onde a solução corrosiva não é renovada, é provavelmente o tipo mais severo de corrosão. Gotas de água podem ficar presas nas frestas entre vidros planos empilhados e armazenados em locais sujeitos à umidade. Se as placas de vidro são empilhadas com pequena distância entre elas, pode resultar numa alta razão S/V. Conseqüentemente, o pH da água retida aumenta rapidamente e é acompanhado pela dissolução localizada do vidro.

A condição de intemperismo mais freqüentemente encontrada é a mostrada na Figura 3d. O vidro reage com a umidade e com gases presentes na atmosfera resultando na formação de sais precipitados na superfície do vidro. As condições necessárias para a formação de gotas de água para lavar esses precipitados não estão presentes nesse caso. A resistência do vidro ao ataque químico é dependente do meioao qual o vidro é exposto. Os resultados que são obtidos a partir de um tipo particular de ambiente não devem ser extrapolados para outras condições de armazenamento.

A santa das vidraças - a explicação - Frente ao exposto, nossa hipótese é que as imagens de Ferraz de Vasconcelos e demais localidades resultam de ataque químico decorrente de um ou mais dos mecanismos acima descritos. Já que o senhor Antônio (proprietário da

residência de Ferraz de Vasconcelos) aparentemente obteve a placa de vidro de uma *demolição*, uma causa provável da corrosão seria o armazenamento prolongado dessa placa próxima a outra, conforme o esquema da Figura 3c. Alternativamente o armazenamento na própria fábrica ou em distribuidora poderia ter causado o mesmo efeito. Isso também explicaria o formato arredondado da imagem, que lembra uma santa. Um certo volume de *água prensada* entre duas placas de vidro durante o armazenamento pode gerar aquele aspecto especial.

Para minimizar a área molhada, a tensão superficial sempre produz geometrias arredondadas. Gotas de água livremente repousando sobre placas de vidro têm secção perfeitamente circular, entretanto, a prensagem por outra placa as espalham parcialmente, quebrando a perfeita circularidade, mas mantendo formas arredondadas. Testes efetuados no Laboratório de Materiais Vítreos da Universidade Federal de São Carlos (LaMaV/UFSCar) demonstram que um número ilimitado de geometrias (incluindo algumas muito parecidas com santas) podem ser obtidas prensando-se uma gota de água entre duas lâminas de vidro.

Portanto, a imagem já existia quando o vidro foi instalado, mas foi notada recentemente. A percepção dessas figuras é realmente sutil. Por exemplo, no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, há anos, há várias vidraças com imagens de geometria arredondada, similares à de Ferraz de Vasconcelos (mas não tão parecidas com santas). Entretanto, pouquíssimos pesquisadores e estudantes as notaram!

Iridescência - Resta ainda explicar a "aura" multicor que envolve a imagem e reforça a similaridade com uma aparição sacra. A ciência também explica esse fenômeno, conhecido como *iridescência*. A iridescência é definida como um efeito arco-íris, cuja cor muda conforme o ângulo de observação ou de iluminação. Iridescência é comum em vidros antigos sujeitos a intemperismo (a Tabela 1 mostra que eles também são ricos em álcalis), sendo provocada por interferência óptica - luz refletida de várias camadas de produtos de corrosão, que têm espessura da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível (400 - 700 nm).

Alguns artistas conhecem e valorizam esse efeito. Eles utilizam ácidos para provocar uma corrosão controlada, ou aplicam vapores de $SnCl_2$ ou $PbCl_2$ - com posterior aquecimento em atmosfera redutora, pobre em oxigênio - para precipitar finas camadas metálicas que provocam o desejado efeito arco-íris em vidros de decoração. Aos incrédulos sugerimos desbastar alguns micrometros (10^{-6} m) da superfície das vidraças (no local das imagens) com uma lixa abrasiva e depois polir com pasta de diamante ou óxido de cério para recuperar a planicidade e o brilho. Qualquer óptica especializada poderá prestar tal serviço. A imagem certamente desaparecerá demonstrando tratar-se de corrosão superficial.

Conclusão - Resumindo,vidros do tipo soda-cal-sílica sujeitos a intempéries sofrem ataques químicos, que comumente produzem figuras de geometrias arredondadas - lembrando imagens sacras - que setornam visíveis devido à resultante iridescência. Aos poucos, portanto, a ciência desvenda os enigmas da natureza e, neste caso ensina que a "Nossa Senhora das Vidraças" não é um fenômeno doalém. É apenas fruto do acaso; um belo exemplo proporcionado pela própria natureza - esta sim, perfeita, verdadeiro milagre!

Agradeço a Ana C. M. Rodrigues, Oscar Peitl, Christian Ravagnani, Marcio L. F. Nascimento, Miguel O. Prado, Eduardo B. Ferreira, Ana C. G. Curro e Deonísio da Silva da UFSCar pelas valiosas sugestões.

Referências

W. Muller, M. Torge e K. Adam, "Ratio of $CaO/K_2O > 2$ as an evidence of a special rheinish type of mediaeval stained glass". Glastech. Ber.- Glass Science&Technology, 67, n.2, 45-48 (1994).
D. E. Clark, C. G. Pantano e L.L. Hench - Corrosion of Glass, Magazines for Industry, Inc. New York (1979).

Edgar Dutra Zanotto *é PhD em tecnologia de vidro, professor titular de engenharia de materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), e coordenador adjunto da Diretoria Científica da FAPESP.*