

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA - UNIPAMPA  
MESTRADO EM ENGENHARIA**

**GUSTAVO LAIONEL CAMPOS DA SILVA**

**GERAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE MICROESFERAS VÍTREAS PRODUZIDAS A  
PARTIR DA CINZA DA CASCA DO ARROZ**

**Alegrete  
2020**

**GUSTAVO LAIONEL CAMPOS DA SILVA**

**GERAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE MICROESFERAS VÍTREAS PRODUZIDAS A  
PARTIR DA CINZA DA CASCA DO ARROZ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Jacson Weber de Menezes

**Alegrete  
2020**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

S586g Silva, Gustavo Laionel Campos da  
Geração e otimização de microesferas vítreas produzidas a  
partir da cinza da casca do arroz / Gustavo Laionel Campos da  
Silva.

80 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,  
MESTRADO EM ENGENHARIA, 2020.

"Orientação: Jacson Weber de Menezes Menezes".

1. Microesferas de vidro. 2. Cinza da casca de arroz. 3.  
Esferolização. I. Título.

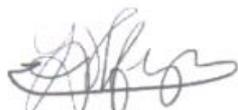
**GUSTAVO LAIONEL CAMPOS DA SILVA**

**GERAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE MICROESFERAS VÍTREAS PRODUZIDAS A  
PARTIR DA CINZA DA CASCA DO ARROZ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Tecnologia de Materiais.

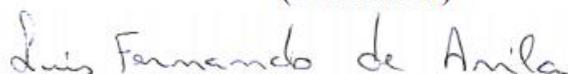
Dissertação defendida e aprovada em: 14 de setembro de 2020.

Banca Examinadora:



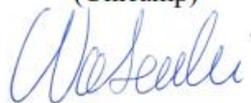
---

Prof. Dr. Jacson Weber de Menezes  
Orientador  
(UNIPAMPA)



---

Prof. Dr. Luis Fernando de Avila  
Examinador  
(Unicamp)



---

Prof. Dr.a. Chiara Valsecchi.  
Examinador  
(UNIPAMPA)



Luis E. G. Armas

---

Prof. Dr. Luis Enrique Gomez Armas  
Examinador  
(UNIPAMPA)

Aos meus pais que sempre acreditaram em meu potencial e pela honra de ter a confiança que me consignaram. Obrigado por todo amor e apoio.

## AGRADECIMENTOS

À Deus por ter dado a força de vontade e a saúde de sempre seguir em frente, superar todas as dificuldades e desafios.

Aos meus pais Lauro e Rita Heloísa, aos quais dedico este trabalho, obrigado por todo amor, carinho e confiança.

Ao professor Dr. Jacson Weber por todo suporte, ajuda e enfrentamento conjunto a todas adversidades, desafios e descobertas proporcionadas pela pesquisa. Por seu compromisso com a pesquisa, pela orientação e amizade.

Aos amigos Camila Vargas, Danielli Duó, Danilo Nogueira, Kevin La Torre, Matthews Vargas Nadine Ficher, Pedro Jucá, Raquel Zydeck, pela amizade, apoio e por estarem sempre dispostos para ajudar no que fosse preciso. Em especial ao Jaderson Gonçalves pela grande ajuda nos ensaios e os materiais e conhecimentos cedidos para realização da pesquisa.

À Andressa Haut, pelo companheirismo, amizade, carinho, apoio, incentivo e compreensão, serei eternamente grato.

Aos técnicos dos Laboratórios de Química, Metalografia, e Metrologia e Instrumentação da UNIPAMPA, pelo auxílio necessário para realização dos ensaios referentes a esta pesquisa.

À Universidade Federal do Pampa pela concessão de toda estrutura necessária para realização da pesquisa.

*A humildade é a única base sólida de todas as virtudes.*

*Confúcio*

## RESUMO

Recentemente a pesquisa por materiais sustentáveis aplicados em diversos tipos de produtos tem gerado muito interesse tanto na comunidade científica quanto no meio industrial. Dentre os diversos materiais sustentáveis, a cinza da casca de arroz vem sendo utilizada como material alternativo em substituição a materiais que incluem sílica em sua composição, como é o caso de materiais da construção civil. Isso se deve ao fato de que a cinza da casca de arroz é muito rica em sílica, sendo, portanto, um substituto natural em quaisquer produtos que necessitam deste material em sua composição. Logo, a cinza da casca de arroz se aplica também na produção de vidros silicatos. Vidros silicatos são utilizados em diversos tipos de aplicações, desde a produção de vidros de garrafas até janelas, etc. Vidros silicatos também são utilizados na produção de microesferas que podem ser empregadas desde aplicações médicas passando por aplicações em materiais da construção civil, como isolante térmico e acústico, até aplicações em tintas para a demarcação viária. Assim, esta dissertação tem como foco fabricar vidros transparentes utilizando a cinza da casca de arroz como fonte de sílica e principalmente fazer um aparato que permite gerar microesferas sólidas destes vidros com potencial aplicação em tintas de demarcação viária. As microesferas tem um papel importante na demarcação uma vez elas exibem o fenômeno da retroreflexão da luz incidente, fazendo com que ocorra um aumento considerável na intensidade da luz refletida pela superfície com estas microesferas incrustadas na tinta. Os vidros produzidos, aqui chamados de vidros boro-sódico-cálcicos, seguiram a seguinte composição em percentual de moles: 53,5 SiO<sub>2</sub>: 27 Na<sub>2</sub>O: 5 CaO: 14 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,5 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde foi considerado a cinza como tendo 91% de sílica, baseado em resultados de fluorescência de raios X. Esta composição foi escolhida uma vez que os resultados de espectrofotometria Uv-Vis mostraram uma alta transparência óptica na faixa visível do espectro eletromagnético, quando comparado com outras composições com alterações do percentual de sílica e óxido de antimônio. Paralelamente foi desenvolvido um aparato experimental para a geração e otimização das microesferas sólidas por chama horizontal. Com este aparato foi possível gerar microesferas com diâmetros menores que 400 µm. A otimização das microesferas foi avaliada em termos de número de passagens das partículas de vidro pela chama. A morfologia das microesferas foi avaliada através de imagens de microscopia óptica. Os resultados mostram que é possível gerar microesferas retrorefletoras com boa qualidade óptica (transparente na região visível do espectro eletromagnético) e morfológica (forma esférica) com potencial aplicação em sinalização viária. Mais especificamente, de acordo com a norma NBR 16184 (Sinalização horizontal viária - Esferas e Microesferas de vidro - Requisitos e métodos de ensaio), as microesferas produzidas com maior qualidade se enquadram às microesferas tipo I-B que, em seu maior percentual, devem ter diâmetros menores que 212 µm.

Palavras-chave: Microesferas de vidro. Cinza da casca de arroz. Esferolização.

## ABSTRACT

Recently, research for sustainable materials applied to different types of products has generated a lot of interest both in the scientific community and in the industrial environment. Among the various sustainable materials, rice husk ash has been used as an alternative material to replace materials that include silica in its composition as construction materials. This is because the rice husk ash is very rich in silica, being, therefore, a natural substitute in any products that need this material in its composition. Therefore, the rice husk ash is also used in the production of silicate glass. Silicate glasses are used in several types of applications, from the production of bottle glass to windows, etc. Silicate glasses are also used in the production of microspheres that can be used from medical applications to construction materials, such as thermal and acoustic insulation as well as paints for road demarcation. Thus, this work focuses on making transparent glass using rice husk ash as a source of silica and mainly making an apparatus that allows the generation of solid microspheres from these glasses with potential application in road demarcation paints. Microspheres play an important role in the demarcation once they exhibit the phenomenon of retroreflection of incident light, causing a considerable increase in the intensity of the light reflected by the surface to occur with these microspheres embedded in the ink. The glasses produced, here called boron-sodium-calcium glasses, are constituted, in percentage of moles, by: 53.5 SiO<sub>2</sub>: 27 Na<sub>2</sub>O: 5 CaO: 14 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.5 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, where ash was considered to have 91 % silica, based on X-ray fluorescence results. This composition was chosen since the results of Uv-Vis spectrophotometry showed a high optical transparency in the visible range of the electromagnetic spectrum, when compared with other compositions with changes in the percentage of silica and antimony oxide. In parallel, an experimental apparatus was developed for the generation and optimization of solid microspheres by horizontal flame. With this apparatus it was possible to generate microspheres with diameters less than 400 μm. The optimization of the microspheres was evaluated in terms of the number of passages of the glass particles through the flame. The morphology of the microspheres was evaluated through optical microscopy images. The results show that it is possible to generate retroreflective microspheres with good optical quality (transparent in the visible region of the electromagnetic spectrum) and morphological (spherical shape) with potential application in road signaling. More specifically, according to the NBR 16184 standard (horizontal road signage - glass spheres and microspheres - requirements and test methods), the microspheres produced with higher quality fit the type IB microspheres, which, in their highest percentage, must have diameters less than 212 μm.

Keywords: Glass microspheres. Rice husk ash. Spherulization.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Micrografia ESEM de microesferas ocas de vidro(A); Micrografia SEM de uma microesfera oca de vidro quebrada (B).....	20
Figura 2 – Esquematização do método de pulverização de chama para fabricação de microesferas ocas de vidro (A); MVOs por microscopia eletrônica de varredura (B).....	21
Figura 3 – microesfera vítrea revestida com resina termoplástica (A); microesfera vítrea sem revestimento (B) .....	24
Figura 4 – Tipos de reflexão; reflexão difusa (A); reflexão especular (B); retroreflexão (C)	27
Figura 5 – Esquema de um aparato utilizado na obtenção de microesferas vítreas por queda gravitacional (A); Micrografia das microesferas sólidas produzidas na faixa de 45-63 $\mu\text{m}$ , aumento de 150x (B). .....	29
Figura 6 – Esquema do Aparato experimental utilizado para obtenção de microesferas pelo método de chama horizontal (A); Micrografia das microesferas sólidas produzidas, aumento de 200x (B).....	30
Figura 7 – Diagrama para produção das microesferas de vidro por método de pulverização a plasma.....	31
Figura 8 – Microesferas sólidas produzidas por método de pulverização a plasma, aumento de 12x .....	32
Figura 9 – Esquematização para produção das microesferas de vidro por método de flutuação de pós.....	33
Figura 10 – Micrografia das microesferas sólidas obtidas por método de flutuação de pós....	33
Figura 11 – Casca de Arroz utilizada para produção da cinza da casca do arroz.....	39
Figura 12 – Estufa Biopar Equipamentos Eletrônicos: Modelo S80AD.....	40
Figura 13 – Balança analítica Marte: Modelo AY220 .....	41
Figura 14 – Cadinho de platina (A); Molde prismático de latão 15x15x10 $\text{mm}^3$ (B) .....	41
Figura 15 – Forno mufla Pechini: ML 1300/Pch (A); Forno mufla INTI: FE 1300/7E (B) ....	42
Figura 16 - Cortadora de Buehler: Modelo Isomet 1000 (A); Lixadeira e politriz orbital Fortel: Modelo: PLF (B) .....	42
Figura 17 – Pipeta graduada, pipetador de três vias e amostras de vidro V-0.....	43
Figura 18 – Base metálica do aparato experimental (A); Aparato Experimental para obtenção de microesferas instalado vista frontal (B); Vista lateral (C) .....	45
Figura 19 – Processo de lavagem das microesferas por meio de agitador magnético.....	46
Figura 20 – Processo de lavagem das microesferas por meio de bomba à vácuo .....	47

Figura 21 –Espectrômetro de fluorescência de raio X Rigaku: Modelo RIX 2000 .....	48
Figura 22 - espectrofotômetro UV-Vis Bel Photonics: V-M5 .....	49
Figura 23 – Microscópio óptico .....	49
Figura 24 – Esquema geral do procedimento experimental .....	50
Figura 25 – CCA após a calcinação (A); CCA após o processo de moagem (B) .....	51
Figura 26 – Microesferas de diâmetro variado fundidas (aumento de x5).....	54
Figura 27 – Aparato experimental utilizado para obtenção de microesferas .....	55
Figura 28 – Amostra V-0.....	57
Figura 29 – Imagem do vidro produzido utilizando CCA, com óxido de antimônio.....	58
Figura 30 – Espectros de transmitância dos vidros produzidos.....	59
Figura 31 – Partículas irregulares após peneiramento na peneira L4 (A); Partícula irregular antes de ser submetida ao processo de esferolização por chama, aumento de x5 (B).....	60
Figura 32 – Percentual de eficiência das passadas por peneira .....	62
Figura 33 – Micrografias das microesferas produzidas por peneira.....	63
Figura 34 – Distribuição granulométrica da peneira L1 .....	64
Figura 35 –Distribuição granulométrica da peneira L2.....	64
Figura 36 - Distribuição granulométrica da peneira L3 na 3P .....	66
Figura 37 – Amostra V-0,5 moída para ser submetida ao processo de esferolização (A); Microesferas de vidro após o processo de esferolização (B).....	66
Figura 38 – Solução S1 (A); Solução S2 (B); Solução S3 (C).....	67
Figura 39 – Detalhamento base metálica.....	78
Figura 40 – Detalhamento gravata fixadora .....	79
Figura 41 – Detalhamento tubo metálico .....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Aplicações em diferentes segmentos da indústria para microesferas de vidro ocas .....	22
Tabela 2 – Faixas granulométricas das esferas e microesferas de vidro .....	25
Tabela 3 – Colorantes utilizados na fabricação de vidros .....	35
Tabela 4 – Soluções utilizadas para o processo de lavagem das microesferas.....	46
Tabela 5 – Porcentagem em moles dos componentes utilizados nas amostras de vidro .....	52
Tabela 6 – Ordem de utilização e granulometria das lixas metalográficas .....	53
Tabela 7 – Peneiras para análise granulométricas utilizadas no experimento.....	53
Tabela 8 – Composição química por fluorescência de raios X da CCA obtida da CA por calcinação a 800 °C.....	56
Tabela 9 – Percentual de microesferas obtidas no diâmetro dos intervalos das peneiras L3, L4, L5, L6 na terceira passada .....	65

## **LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS**

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABCERAM – Associação Brasileira de Cerâmica

CA – Casca de Arroz

CCA – Cinza da Casca de Arroz

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

DNER – Departamento Nacional de Estradas de Rodagem

FRX – Fluorescência de Raios X

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

GOMNDI – Grupo de Óptica, Micro e Nano fabricação de Dispositivos

MVO – Microesfera de Vidro Oca

PVC – Policloreto de Vinil

SP – São Paulo

Uv/Vis – Ultravioleta/Visível

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>1.1 Objetivos</b> .....	<b>17</b>
<b>1.1.1 Objetivo geral</b> .....	<b>17</b>
<b>1.1.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>17</b>
<b>1.3 Estrutura do trabalho</b> .....	<b>18</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1 Microesferas de vidro</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1.1 Microesferas de vidro ocas (MVO)</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1.2 Microesferas de vidro sólidas</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1.2.1 Microesferas sólidas aplicadas na sinalização viária</b> .....	<b>24</b>
<b>2.2 Métodos de produção de microesferas de vidro sólidas</b> .....	<b>28</b>
<b>2.2.1 Método por queda gravitacional</b> .....	<b>28</b>
<b>2.2.2 Método por chama horizontal</b> .....	<b>29</b>
<b>2.2.3 Método de pulverização a plasma</b> .....	<b>31</b>
<b>2.2.4 Método de flutuação de pós</b> .....	<b>32</b>
<b>2.3 Vidro</b> .....	<b>34</b>
<b>2.3.1 Cor do vidro</b> .....	<b>34</b>
<b>2.4 Cinza da casca do arroz (CCA)</b> .....	<b>36</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>39</b>
<b>3.1 Materiais e equipamentos</b> .....	<b>39</b>
<b>3.1.1 Casca de arroz</b> .....	<b>39</b>
<b>3.1.2 Produção dos vidros</b> .....	<b>40</b>
<b>3.1.3 Determinação da densidade</b> .....	<b>43</b>
<b>3.1.4 Produção das microesferas</b> .....	<b>44</b>
<b>3.2 Técnicas de caracterização</b> .....	<b>47</b>
<b>3.2.1 Espectroscopia de fluorescência de raios X – FRX</b> .....	<b>47</b>
<b>3.2.2 Espectrofotometria na região do ultravioleta/visível – UV/Vis</b> .....	<b>48</b>
<b>3.2.3 Microscopia óptica</b> .....	<b>49</b>
<b>3.3 Procedimento experimental</b> .....	<b>50</b>
<b>3.3.1 Produção de cinza da casca do arroz</b> .....	<b>50</b>
<b>3.3.2 Produção do vidro</b> .....	<b>51</b>
<b>3.3.2.1 Corte e polimento do vidro</b> .....	<b>52</b>

<b>3.3.3 Moagem e peneiramento .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.4 Esferolização por método de chama .....</b>	<b>54</b>
<b>4 RESULTADOS .....</b>	<b>56</b>
<b>4.1 Fluorescência de raios X (FRX) .....</b>	<b>56</b>
<b>4.2 Espectrofotometria do UV-Vis .....</b>	<b>58</b>
<b>4.3 Densidade do vidro .....</b>	<b>59</b>
<b>4.4 Esferolização .....</b>	<b>60</b>
<b>4.4.1 Cor das microesferas .....</b>	<b>66</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>68</b>
<b>5.1 Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>70</b>
<b>APÊNDICE A – DETALHAMENTO DO APARATO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>78</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da sociedade, vários segmentos industriais atualmente produzem uma quantidade significativa de resíduos, que se descartados incorretamente, causam um desequilíbrio ambiental. Para corrigir esta situação, existe um grande interesse na utilização e desenvolvimento de materiais renováveis para a fabricação de produtos gerando valor agregado a eles. Ainda assim, embora vários produtos poderiam ser fabricados com materiais de descarte, muitos continuam sendo fabricados com matéria prima que degrada o meio ambiente. A indústria vidreira, por exemplo, utiliza grande parte de reservas naturais de areias de quartzo, uma vez que a sílica encontrada na areia é o principal componente na fabricação do vidro. Embora o Brasil possua grandes reservas naturais e é um grande produtor de areias de quartzo - a produção de areia bruta comercializada segundo o Anuário Mineral do Brasil de 2010 foi de 255.807.957 toneladas (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO - ANM, 2010) - a extração destas reservas naturais acarreta e contribui de forma significativa para a degradação do meio ambiente, desde a remoção da vegetação nativa até a erosão e assoreamento de cursos de água. Desta forma, um material alternativo sustentável com alto teor de sílica permitiria a produção de vidros e ajudaria nesta preservação.

Dentre os materiais alternativos para a produção de vidros, a cinza proveniente da queima da casca de arroz pode ser considerada um potencial substituto da sílica proveniente da areia uma vez que, além de ser um material renovável, é possível produzir em torno de 90% de sílica a partir da cinza através de tratamentos térmicos e químicos (GONÇALVES, 2019).

De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro de 2010, estima-se que no Brasil exista um consumo aproximado de 13.982 toneladas/ano de areia industrial bruta para a produção de vidros (ANM, 2010). Por outro lado, o Brasil gera em torno de 443.591 toneladas/ano de cinza de casca de arroz (CCA) conforme descrito por Della et al (2001). Uma vez que a CCA é considerada um lixo industrial, boa parte desse material poderia ser utilizado na indústria vidreira, seja como um percentual deste material junto a areia ou mesmo na total substituição da areia. A reutilização deste resíduo sólido abriria a possibilidade de valorização comercial a esse resíduo além de minimizar impactos ambientais. Por outro lado, dentre as diversas utilizações de materiais vítreos, a produção de microesferas é de grande interesse já que possuem uma gama de aplicações em diversos segmentos como na indústria petrolífera e aeronáutica, passando pela medicina para tratamentos oncológicos até a sua utilização na sinalização viária (BARROS FILHO, et al., 2012; WATKINS E PRADO, 2015; POTTERS, 2013).

Sendo assim, essa dissertação teve como foco a produção de vidros boro-sódico-cálcicos transparentes na região visível do espectro eletromagnético utilizando a sílica proveniente da cinza da casca do arroz, em permutação com a sílica convencional bem como a produção de microesferas a partir do vidro produzido. Neste sentido, foi desenvolvido um aparato experimental para fabricação de microesferas sólidas utilizando o método de esferolização por chama. Este aparato permitiu otimizar a produção de microesferas para um range de diâmetros menores que 400  $\mu\text{m}$ .

Com essas considerações, o trabalho se justifica por buscar uma aplicabilidade a um resíduo que normalmente é descartado na natureza. Este resíduo somado a outros óxidos permitiu gerar vidros transparentes, que após um processo de moagem e passagem dos fragmentos por um aparato que gera a esferolização por chama, possibilitou a produção de microesferas de vidro.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Geração de vidros boro-sódico-cálcicos utilizando como fonte de sílica a cinza da casca de arroz e o desenvolvimento de um aparato experimental pelo método de chama para a produção e otimização de microesferas de vidro.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Produzir vidros boro-sódico-cálcicos em baixas temperaturas utilizando como fonte de sílica a cinza da casca de arroz;
- Desenvolver um aparato experimental compacto para a produção das microesferas de vidro;
- Determinar o menor e principalmente o maior diâmetro das microesferas de acordo com o aparato desenvolvido;
- Maximizar o percentual de microesferas de vidro através do número de passagens das esferas pela chama;

### 1.3 Estrutura do trabalho

O estudo desenvolvido está segmentado em cinco capítulos na seguinte ordem:

- **Capítulo 1 – Introdução e Objetivos:** é compreendido por uma breve apresentação do tema, a justificativa do estudo e sua relevância, bem como os objetivos almejados ao longo da pesquisa.
- **Capítulo 2 – Revisão da Literatura:** é constituído de uma revisão bibliográfica, a qual aborda os principais temas relacionados a microesferas de vidro sólidas, seus métodos de produção e aplicações, bem como a explanação de estudos desenvolvidos neste tema e na utilização da cinza da casca de arroz para fabricação de vidros.
- **Capítulo 3 – Materiais e Métodos:** aborda a metodologia adotada e a descrição da parte experimental para produção e análise das microesferas de vidro.
- **Capítulo 4 – Resultados:** apresenta a discussão dos resultados obtidos em todos os ensaios realizado, durante o período da pesquisa.
- **Capítulo 5 – Considerações Finais:** o último capítulo é composto pelas conclusões obtidas ao decorrer da pesquisa, e as sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

A presente pesquisa tem a proposta de otimizar o processo produtivo de microesferas de vidro produzidas a partir da cinza da casca do arroz. Diante desta proposta a revisão da literatura procura mostrar as definições existentes, os métodos de produção de microesferas e as diversas aplicações, além de estudos realizados com a utilização de cinza da casca do arroz na fabricação de vidros.

### 2.1 Microesferas de vidro

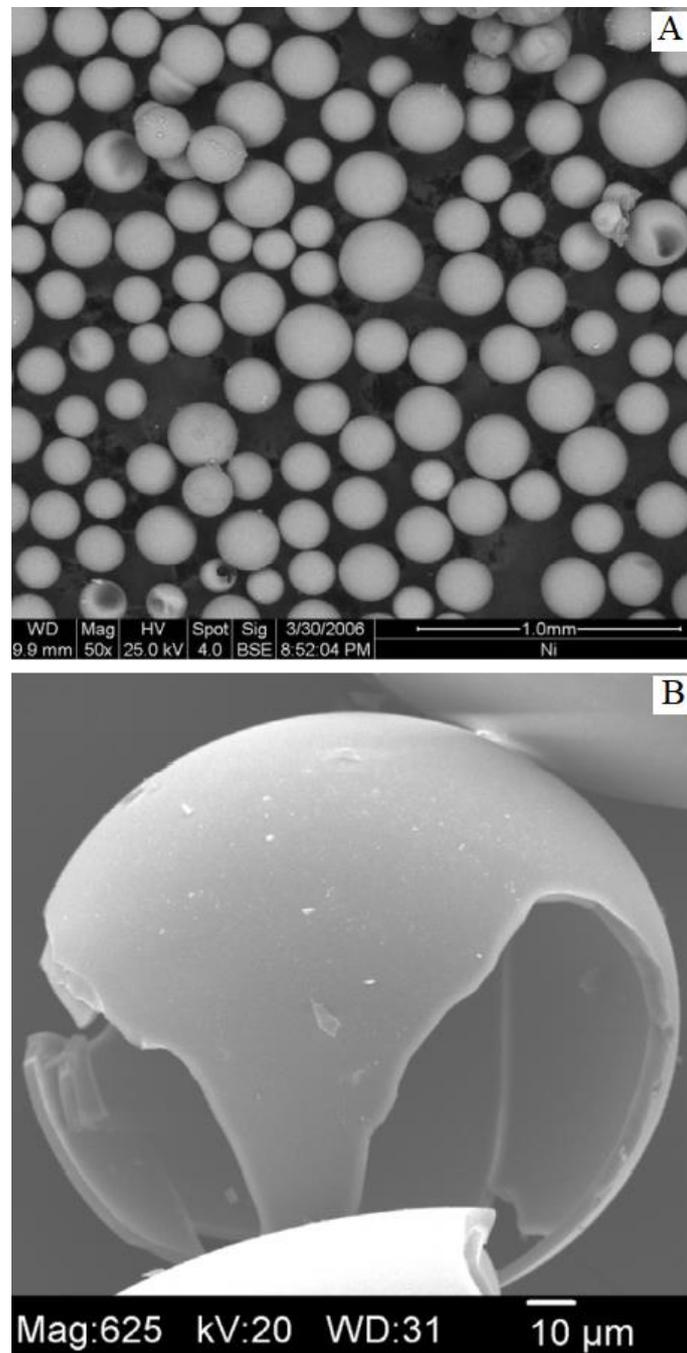
Microesferas são partículas esféricas, normalmente com menos de 1000  $\mu\text{m}$  de diâmetro e podem ser maciças ou ocas. Microesferas maciças são geralmente de vidro, cerâmica, carbono, grafite, zinco ou poliméricas (acrílicos, PVC, poliestireno). Microesferas ocas podem ser de vidro, cerâmica, carbono, resina fenólica, poli (cloreto de vinilideno) ou poliestireno. (BARBOZA, 2002).

#### 2.1.1 Microesferas de vidro ocas (MVO)

Inventadas pela 3M na década de 1960, as MVOs são compostas por vidros borossilicatos de sódio e cálcio, possuem parede fina que conferem estabilidade química, resistência à água e a elevadas temperaturas (3M Brasil, 2010). Possuem baixa densidade, alta resistência a compressão e espaços vazios em seu interior que resultam em baixa condutividade térmica. O diâmetro das microesferas de vidro ocas varia entre 30 a 120  $\mu\text{m}$  e são projetadas para diversas aplicações em segmentos como: tintas e revestimentos, automotivo, de mineração, petroquímico e eletrônico (3M Brasil, 2010).

As microesferas ocas mais comuns e com maior número de aplicações são as microesferas de vidro. Estas podem ser obtidas com diferentes composições e tamanhos (BARBOSA, 2002; PERES, 2014). Conforme Silva, L. (2013) as microesferas ocas de vidro, por possuírem baixa densidade, são largamente utilizadas em várias indústrias que necessitam de materiais esféricos de peso reduzido. A Figura 1 ilustra a micrografia de microesferas ocas de vidro (A) e uma microesfera oca de vidro quebrada mostrando seu interior vazio (B).

Figura 1 – Micrografia ESEM de microesferas ocas de vidro(A); Micrografia SEM de uma microesfera oca de vidro quebrada (B).

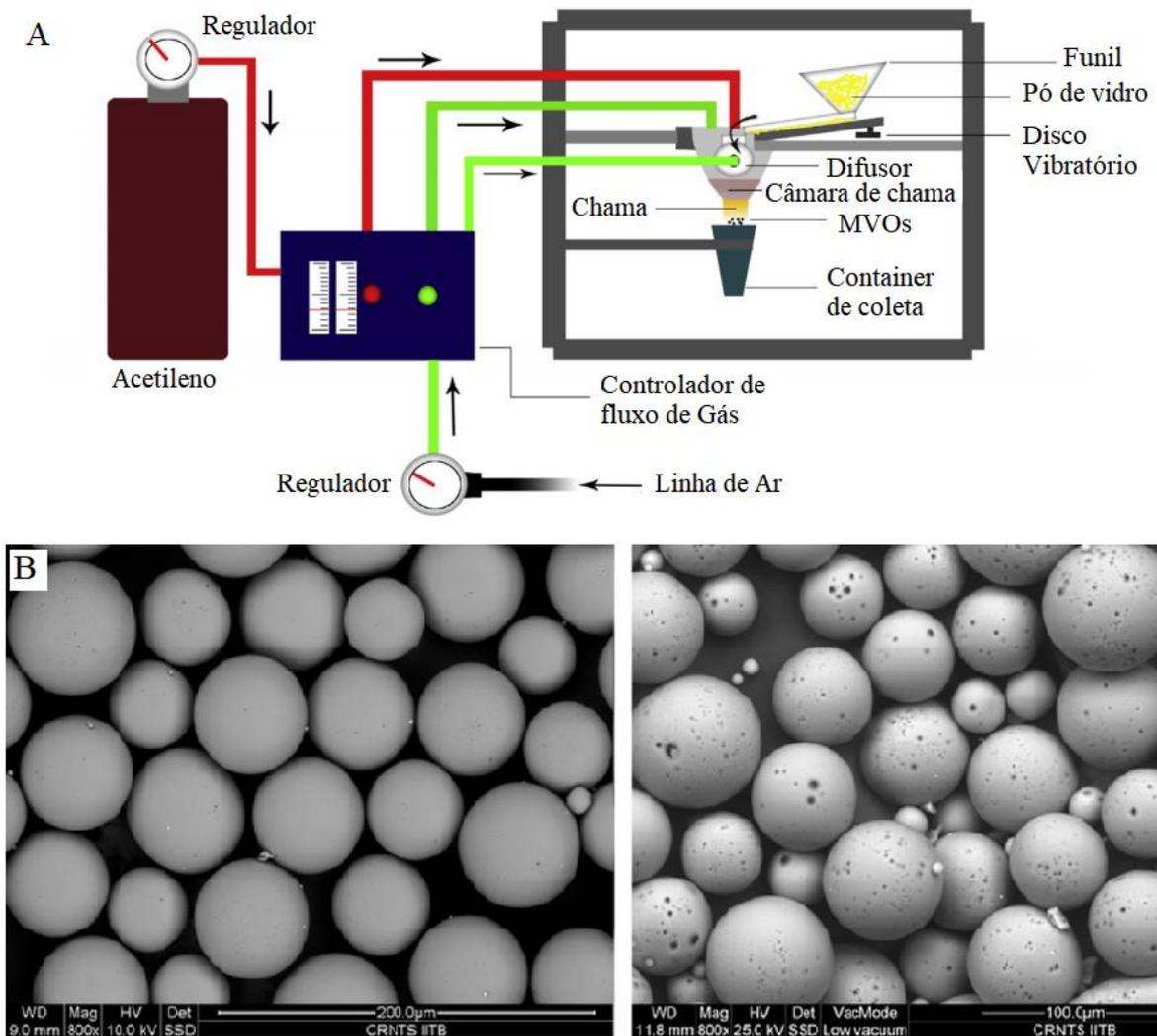


Fonte: Adaptado de Raszewki (2007).

Segundo RASZEWKI (2007) existem numerosos métodos para a produção de microesferas ocas de vidro. Entre os mais notáveis, está o método de pulverização de chama. Este método consiste em pulverizar o pó de vidro em uma chama de oxiacetileno, de modo que a viscosidade das partículas vítreas diminui assumindo a forma esférica devido a tensão

superficial. As MVOs em estado líquido esfriam rapidamente ao deixar a chama, mantendo a forma esférica. Este método geralmente resulta em um bom rendimento de MVOs com diâmetro e espessura da parede uniformes (DALAI et al, 2014). O método de pulverização de chama (A) proposto por Dalai et al (2014) em seu estudo, está ilustrado na Figura 2, bem como as MVOs obtidas caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (B).

Figura 2 – Esquematização do método de pulverização de chama para fabricação de microesferas ocas de vidro (A); MVOs por microscopia eletrônica de varredura (B).



Fonte: Adaptado de Dalai et al (2014).

Silva, L. (2013) investigou a incorporação microesferas de vidro ocas no concreto com o objetivo de avaliar seu efeito nas propriedades mecânicas. Os resultados mostraram que houve

uma diminuição da relação água/cimento e um aumento significativo na trabalhabilidade do concreto, com percentuais de até 100%.

Na Tabela 1 são descritas outras aplicações e vantagens proporcionadas pelo uso das microesferas ocas de vidro em alguns segmentos da indústria.

Tabela 1 – Aplicações em diferentes segmentos da indústria para microesferas de vidro ocas

Aplicação	Vantagem
Tintas e Revestimento	Redução de peso; Baixa demanda de resina e isolamento térmico; Melhor preenchimento; Menor tempo de secagem e retrabalho evitando contração e inchamento
Automotivo	redução de peso em peças;
Mineração	Aumento de poder de detonação em explosivos; Aumento de fragmentação do material;
Petroquímico	Redução na densidade dos fluídos de perfuração e fabricação de cimentos leves; Uso na formulação de flutuadores; Isolamento térmico em revestimentos de tubulações;
Elétrico	Redução da constante dielétrica em placas de circuito impresso;
Plásticos	Redução da densidade de compostos, mantendo alta resistência à compressão.

Fonte: Adaptado de Silva, L. (2013).

Ainda Silva L. (2013) retrata que a adição de microesferas ocas de vidro melhora o desempenho de produtos esportivos e materiais para aplicações nas indústrias aeroespaciais, náuticas, entre outros.

### 2.1.2 Microesferas de vidro sólidas

Iniciadas a sua aplicação por volta de 1935, principalmente para aplicações em sinalização viária, as microesferas de vidro sólidas normalmente são feitas com vidros tipo soda-cal, possuem superfície lisa e polida e apresentam ótima resistência a corrosão. O diâmetro das microesferas normalmente varia entre 63 a 2360  $\mu\text{m}$  (SCHWAB, 1999; INTEBRA, 2020). Além de sua utilização na sinalização viária, existem outras aplicações com estas microesferas. Por exemplo, as microesferas e esferas de vidro vêm sendo utilizadas comercialmente em

conjunto com várias matrizes de resina, termoplásticos e termofixos, uma vez que se percebe um melhoramento das propriedades físicas e mecânicas das resinas. Entre as propriedades mecânicas, a dureza, o módulo de elasticidade e a resistência à fratura melhoram com a adição de esferas e microesferas de vidro (MISHRA, 2014).

Mishra (2014) em seu estudo verificou que a adição de esferas e microesferas de vidro em polímeros conferem propriedades mecânicas superiores quando comparado com a adição de outros materiais, como por exemplo, fibras de vidro. De acordo com Mishra (2014) isto ocorre devido as microesferas vítreas aumentar as propriedades mecânicas, sem criar uma tensão na matriz polimérica as quais são inseridas, ao contrário do que ocorre quando adicionado fibras de vidro.

Segundo Potters (2013) as microesferas de vidro sólidas quando incluídas como aditivo para sistemas de resinas termoplásticas e termoendurecíveis provém inúmeros benefícios, onde destaca-se:

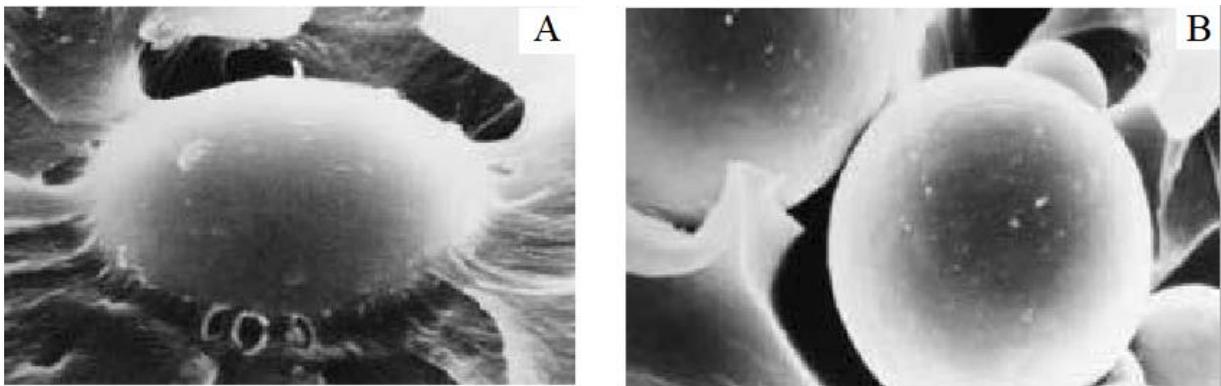
- A Forma lisa e sólida confere melhor aderência na matriz;
- Menor relação superfície/volume;
- Alta capacidade de carga;
- Lubrificação aprimorada;
- Baixa viscosidade de mistura;
- Excelente fluxo de molde;
- Dispersão uniforme.

Em relação ao produto, resultante da adição das microesferas de vidro sólida nas resinas e processo de mistura, tem-se:

- Melhora a dureza da superfície;
- Aumento da tenacidade e durabilidade;
- Maior resistência à abrasão;
- Deformação baixa;
- Alto módulo de flexão;
- Melhor distribuição das tensões;
- Permite elevados níveis de carregamento;
- Excelente resistência química.

Essas e outras características permitem que as esferas sejam usadas em uma ampla gama de aplicações nos setores de transporte, químico, automotivo, eletrônico, industrial e de engenharia, onde podem minimizar satisfatoriamente as taxas de rejeição na produção (Potters, 2013). A Figura 3 demonstra uma microesfera vítrea incorporada a uma resina termoplástica (A) e sem incorporação (B).

Figura 3 – microesfera vítrea revestida com resina termoplástica (A); microesfera vítrea sem revestimento (B)



Fonte: POTTERS, 2013.

Na medicina as microesferas vêm sendo utilizadas para diagnóstico e tratamento de aplicações médicas. A aplicação que possui maior destaque é o segmento de administração de medicamentos, que abrange todas as áreas da medicina como cardiologia, endocrinologia, ginecologia, imunologia, gestão da dor e oncologia (HÄFELI, 2001). Häfeli (2001) em seu estudo, relata as aplicações de microesferas de vidro para o tratamento de arteriovenosas complexas, malformações no cérebro, tratamento de fígado e outros tumores, tratamento de hemoptise e hematêmese com risco de vida, por meio de procedimentos médicos envolvendo embolização endovascular.

As microesferas de vidro sólidas são usadas também para outras aplicações tais como: agitadores, equipamentos de moagem e válvulas e realização de jateamento de peças nas indústrias (SCHWAB, 1999; INTEBRA, 2020).

### 2.1.2.1 Microesferas sólidas aplicadas na sinalização viária

A principal aplicação das microesferas vítreas sólidas está no segmento de sinalização viária. A norma que regulamenta esta aplicação é a NBR 16184 – Sinalização horizontal viária-

Esferas e Microesferas de vidro- Requisitos e métodos de ensaio. A classificação de acordo com a NBR 16184 (ABNT, 2013) é adequada em tipos, de acordo com a faixa granulométrica das microesferas de vidro e são separadas em grupos de aplicação, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Faixas granulométricas das esferas e microesferas de vidro

Peneiras (conforme ABNT NBR NM-ISO 2395, ABNT NM-ISSO 3310-1 e ABNT NBR NM-ISSO 3310-2)		% Passando										
Número	Abertura (µm)	Tipo I		Tipo II				Tipo III	Tipo IV	Tipo V	Tipo VI	Tipo VII
		A	B	A	B	C	D					
6	3350										100	
8	2360										95-100	
10	2000								100	95-100	80-95	
12	1700							100	95-100	80-95	10-40	
14	1400							95-100	80-95	10-40	0-5	
16	1180							80-95	10-40	0-5	0-2	100
18	1000			100		100	100	10-40	0-5	0-2		
20	850	100		98-100	100	90-100	95-100	0-5	0-2			95-100
25	710							0-2				
30	600	90-100		75-95		10-30	85-100					55-75
40	425					90-100						15-35
50	300	18-35	100	9-35		0-5	0-10					0-5
70	212		85-100		0-10		0					
80	180			0-5								
100	150	0-10	15-55		0-5							
140	106											
200	75	0-2										
230	63		0-10									

Fonte: Adaptado de NBR 16184 (ABNT, 2013).

Os grupos conforme a NBR 16184 (ABNT, 2013) são:

- **Tipos I-A, V e VI:** aquelas aplicadas assimiladas às massas termoplásticas durante o processo de fabricação, de modo a permanecerem intrínseco à película aplicada, permitindo a retrorefletorização após o desgaste da superfície da película aplicada, quando os elementos esféricos ficam expostos. Os tipos V e VI são específicos para trechos sujeitos a condições de clima de chuva ou neblina. As microesferas do tipo I-A necessitam ter, em maior percentual, diâmetros maiores que 300 µm enquanto que para os tipos V e VI, os diâmetros das esferas se encontram em 1400 e 1700 µm, respectivamente;

- Tipo **I-B**: aquelas incorporadas à tinta e que podem ser assimiladas ao plástico a frio conforme recomendação do fabricante, antes de sua aplicação, de modo que permaneçam internas à película aplicada, permitindo a retrorrefletorização somente após o desgaste da superfície da película aplicada, quando se tornam expostas. De acordo com a Tabela 2, observa-se que estas microesferas, em seu maior percentual, devem ter diâmetros menores que 212  $\mu\text{m}$ ;
- Tipos **II-A, II-B, II-C, II-D, III e IV**: aquelas aplicadas por aspersão, em conjunto com tinta ou o termoplástico, por aspersão ou extrusão, de maneira que permaneçam na superfície da película aplicada, permitindo sua imediata retrorrefletorização. Os tipos III e IV são específicos para situações em que a tinta ou o termoplástico são aplicados em trechos sujeitos a condições de clima de chuva ou neblina. Conforme a Tabela 2, os diâmetros, em maior percentual, das microesferas e esferas para cada um dos tipos são: II-A (superior a 300  $\mu\text{m}$ ), II-B (em torno de 300  $\mu\text{m}$ ), II-C (superior a 600  $\mu\text{m}$ ), II-D (em torno de 425  $\mu\text{m}$ ), III (superior a 850  $\mu\text{m}$ ) e IV (superior a 1000  $\mu\text{m}$ );
- Tipo **VII**: são aplicadas por aspersão em conjunto com a tinta ou o termoplástico por aspersão ou extrusão, de maneira a ficar na superfície da película aplicada, permitindo sua imediata retrorrefletorização. São específicas para pistas de aeroportos e/ou locais onde a visibilidade das marcas deva ser maximizada. Conforme a Tabela 2, o diâmetro destas microesferas, em maior percentual, deve ser superior a 425  $\mu\text{m}$ .

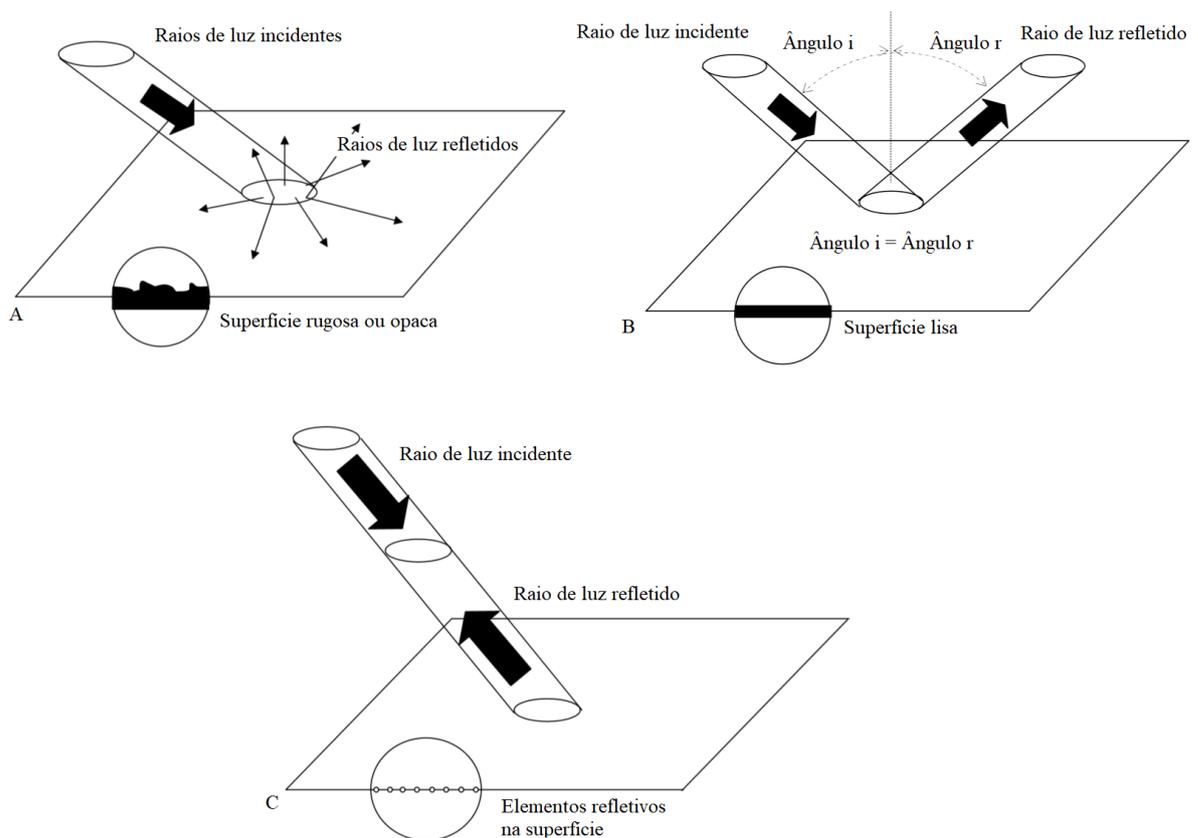
Observa-se, desta forma, que existe uma gama de diâmetros específicos das microesferas e esferas de vidro sólidas para cada tipo de aplicação, que vai influenciar na retrorrefletorização final. Schwab (1999) relata que para se obter uma retrorreflexão satisfatória, deve-se observar nas microesferas e esferas de vidro a granulometria adequada (Tabela 2), o tipo de material utilizado e que, de maneira ideal, sejam perfeitamente esféricas, transparentes, não geminadas e sem quebras. Do ponto de vista de propriedades físicas, segundo o mesmo autor, as microesferas e esferas aplicadas a sinalização viária devem ter:

- Índice de refração: 1,5 mínimo;
- Densidade de massa: 2,3 a 2,6  $\text{g/cm}^3$
- Esfericidade: 75% no mínimo.

Ainda, Schwab (1999) reporta que para as esferas retrorrefletirem a luz de forma apropriada, duas propriedades são necessárias: transmitância e esfericidade. Esferas sólidas feitas de vidro transparentes possuem ambas as propriedades. O número de esferas presentes e expostas aos raios de luz também é importante uma vez que quanto menor a quantidade de microesferas, menor a retrorreflexão.

Para que ocorra retrorreflexão, é necessário que o meio em que a luz interage forneça condições adequadas. Materiais sólidos, transparentes e esféricos são perfeitos neste sentido. Retrorreflexão ocorre quando um objeto ou superfície reflete a luz de volta a sua origem com um mínimo de espalhamento de luz. O brilho do objeto depende da intensidade de luz incidente, material e forma com que ela interage com a superfície (SCHWAB, 1999; HALLIDAY et al, 2014). A Figura 4 mostra os três tipos básicos de reflexão.

Figura 4 – Tipos de reflexão; reflexão difusa (A); reflexão especular (B); retrorreflexão (C)



Fonte: Adaptado de Schwab (1999).

A reflexão difusa é o tipo mais comum de reflexão e acontece quando a superfície for irregular ou rugosa. A luz incidente reflete randomicamente e somente uma pequena parte da

luz incidente retorna à fonte de luz. A reflexão especular ocorre quando a luz incide em superfícies lisas de forma que o ângulo de incidência seja igual ao de reflexão (SCHWAB, 1999; HALLIDAY et al, 2014). A retrorreflexão ocorre quando a luz incidente, após interagir com a superfície, retorna de volta para a fonte de luz (SCHWAB, 1999). Por este motivo, os materiais retrorrefletivos se tornam brilhantes quando atingidos por uma fonte luminosa.

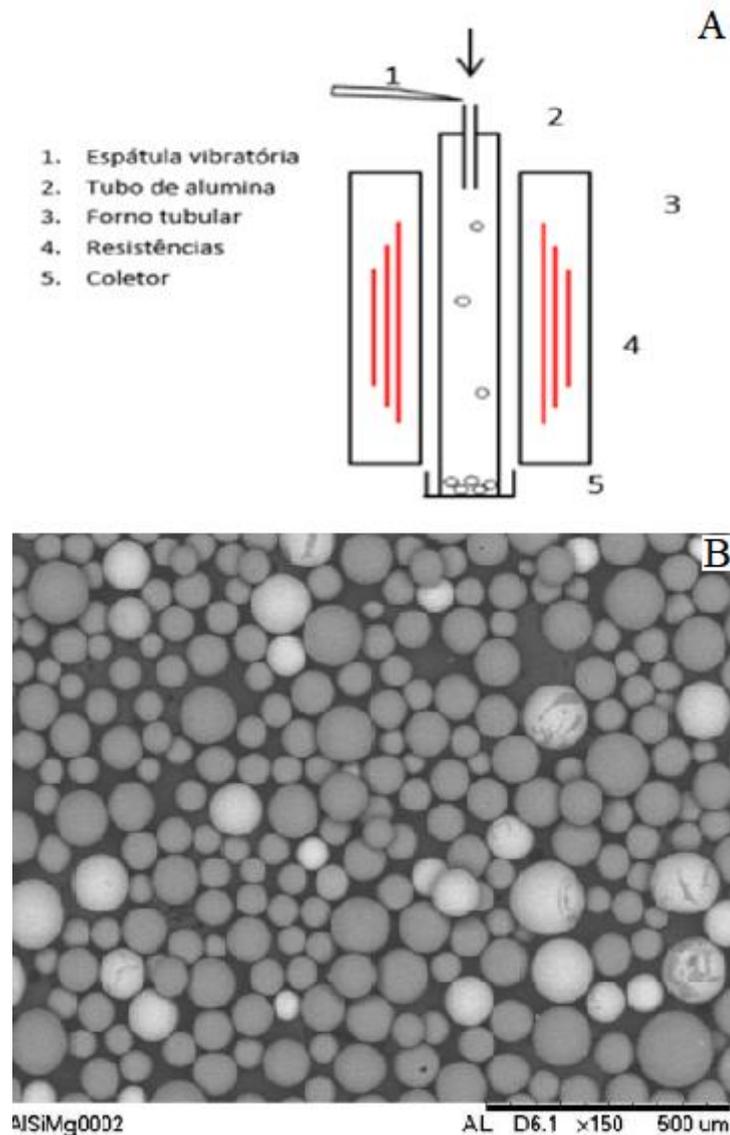
## **2.2 Métodos de produção de microesferas de vidro sólidas**

Basicamente existem quatro métodos de produção de microesferas sólidas de vidro: método por queda gravitacional, por chama horizontal, pulverização a plasma e flutuação de pós. De maneira geral, as microesferas são normalmente fabricadas com vidros tipo soda-cálcica ( $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ ). A sucata de vidro é moída e aquecida em altas temperaturas, transformando-as em esferas por tensão superficial (SCHWAB, 1999). Mais especificamente, no caso de partículas vítreas irregulares, quando estas passam por uma zona com temperatura suficientemente alta, começam a se comportar como líquido, com a viscosidade reduzida, estas partículas irregulares de vidro tornam-se esféricas antes da solidificação (SHELBY, 1997). Os quatro métodos estão descritos abaixo.

### **2.2.1 Método por queda gravitacional**

O método consiste em transformar partículas vítreas em esferas/microesferas de vidro por meio da força gravitacional, ou seja, por meio do movimento de queda livre. As partículas são colocadas em um equipamento posicionado na vertical para que haja o movimento de queda livre, passando por uma zona de alta temperatura para que ocorra o processo de esferolização. Souza (2015) produziu microesferas vítreas a partir de vidros aluminossilicatos de magnésio, submetido a este processo de esferolização. Depositado com auxílio de uma espátula vibratória em um colimador em um tubo de alumina por dentro de um forno tubular à uma temperatura de 1420°C, o processo consistiu em diminuir a viscosidade do vidro, devido à alta temperatura. Durante a queda livre as partículas adquirem a forma de microesferas e são coletadas na parte inferior do forno. Seus resultados mostraram que microesferas com diâmetro médio de 93  $\mu\text{m}$  poderiam ser fabricadas com sucesso. A Figura 5 mostra um esquema do aparato proposto pelos autores (A) e as microesferas produzidas a partir deste aparato (B).

Figura 5 – Esquema de um aparato utilizado na obtenção de microesferas vítreas por queda gravitacional (A); Micrografia das microesferas sólidas produzidas na faixa de 45-63  $\mu\text{m}$ , aumento de 150x (B).



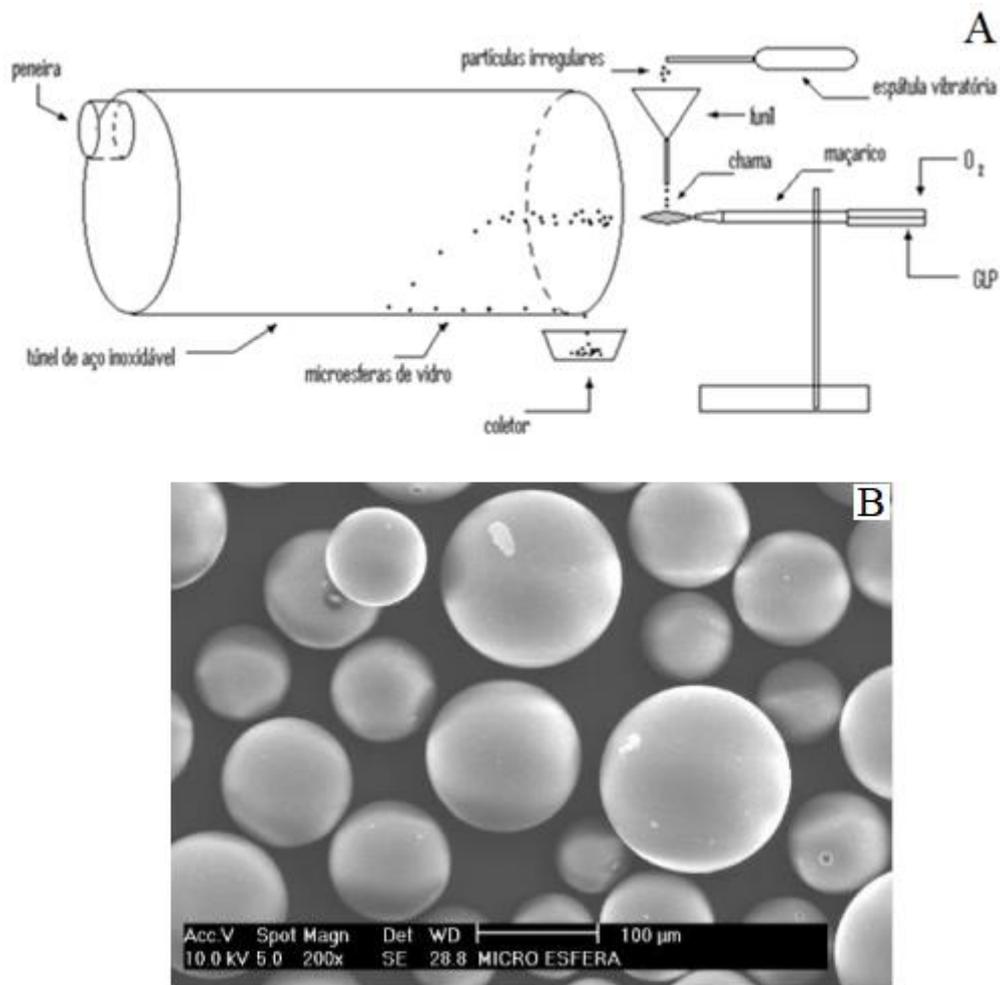
Fonte: Adaptado de Souza (2015).

### 2.2.2 Método por chama horizontal

O método é semelhante ao de queda livre, porém a chama é posicionada na horizontal. As partículas vítreas irregulares são colocadas sobre a chama e por meio da pressão e temperatura desta chama, as partículas são lançadas ocorrendo a esferolização. Neste sentido, utilizando-se do processo de esferolização por chama, Barros Filho (2012) considerou os seguintes parâmetros para obtenção de microesferas vítreas: temperatura da chama, distribuição granulométrica do material precursor por peneiramento e tempo de voo. A chama foi regulada

por um maçarico, com uma mistura de combustível (gás GLP) e comburente ( $O_2$ ). Com o auxílio de um funil disposto próximo da chama e uma espátula vibratória, as partículas irregulares foram lançadas na chama, caindo dentro de um tubo de aço inoxidável, sendo aceleradas pela pressão dos gases, tomando assim a forma esférica. Com este aparato, esquematizado (A) na Figura 6, os autores obtiveram microesferas (B) com diâmetro médio de  $116 \mu\text{m}$ .

Figura 6 – Esquema do Aparato experimental utilizado para obtenção de microesferas pelo método de chama horizontal (A); Micrografia das microesferas sólidas produzidas, aumento de 200x (B).

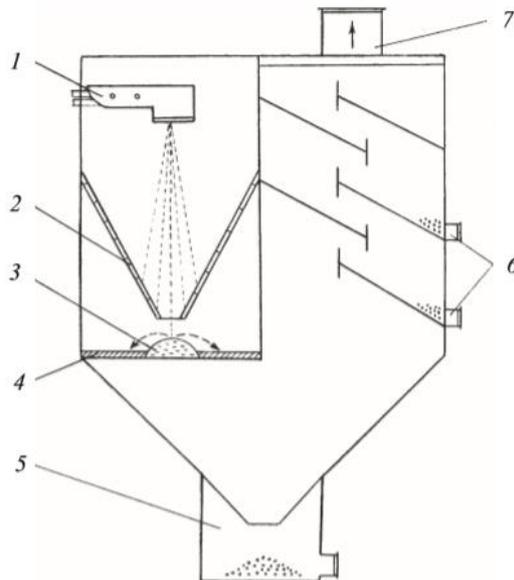


Fonte: Adaptado de Barros Filho (2012).

### 2.2.3 Método de pulverização a plasma

O método consiste na produção de microesferas por dispersão em spray de um vidro fundido em um jato de gás, com subsequente resfriamento e aprisionamento das partículas (Bessmertnyi et al, 2001). A Figura 7 ilustra um esquema do aparato utilizado por Bessmertnyi et al para o processo de produção de microesferas, o qual consiste de 7 etapas.

Figura 7 – Diagrama para produção das microesferas de vidro por método de pulverização a plasma



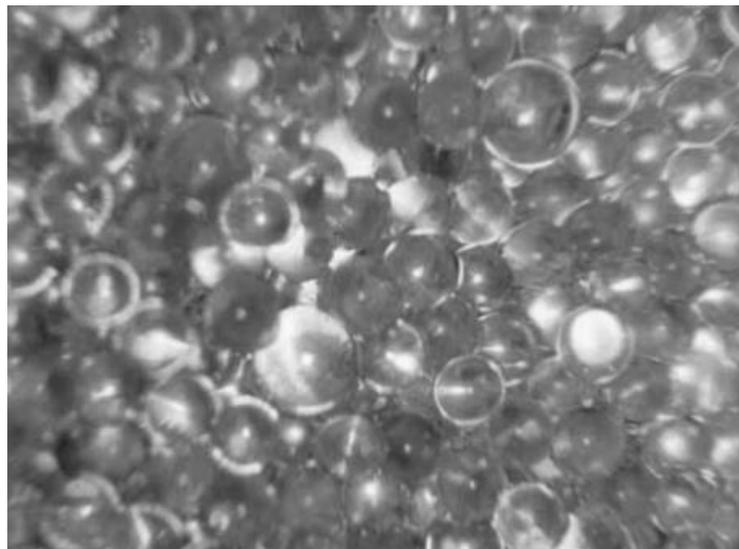
Fonte: Bessmertnyi et al (2001, p. 269).

- (1) As partículas irregulares de vidro são inseridas automaticamente dentro do queimador de plasma
- (2) As microesferas são formadas sob o efeito de alta temperatura e do gás de formação de plasma; logo após esfriam parcialmente enquanto se movem ao longo do cone refratário
- (3) As microesferas esfriam totalmente ao entrar em contato com o hemisfério de metal (que é resfriado por água)
- (4) Após o resfriamento as partículas chegam à peneira de vibração, onde as esferas e partículas irregulares são removidas.
- (5) As microesferas com diâmetro maior que 630  $\mu\text{m}$  são acumuladas em um recipiente
- (6) As microesferas de tamanhos menores que 630  $\mu\text{m}$  descarregadas pela tubulação (6).

(7) O gás formador de plasma é removido por ventilação forçada.

Com este aparato, os autores obtiveram microesferas com diâmetro entre  $320 < \Phi < 1250$   $\mu\text{m}$ . A Figura 8 ilustra as microesferas obtidas por este método pelos autores.

Figura 8 – Microesferas sólidas produzidas por método de pulverização a plasma, aumento de 12x

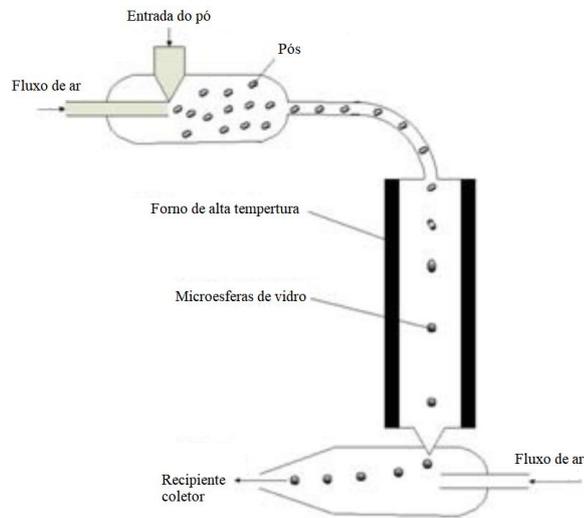


Fonte: Bessmertnyi et al (2001, p. 269).

#### **2.2.4 Método de flutuação de pós**

O método consiste em insuflar as partículas de vidro em pó utilizando um fluxo de ar de alta pressão em um forno de alta temperatura, dentro do forno o pó de vidro flutua ocorrendo a esferolização até chegar no fundo do forno. Outro fluxo de ar no fundo do forno insufla o pó de vidro a um recipiente coletor. A Figura 9, esquematiza o processo de flutuação de pós.

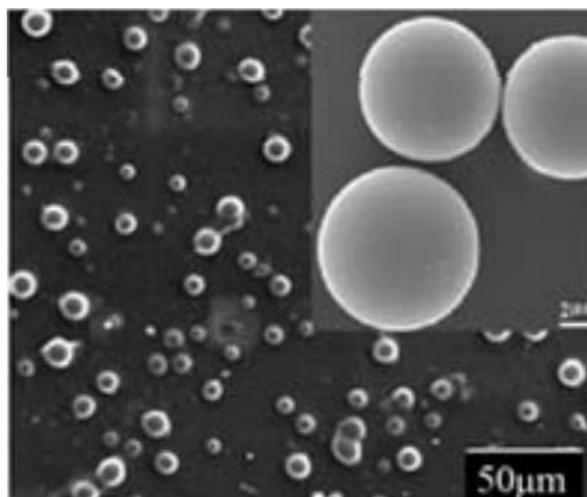
Figura 9 – Esquemática para produção das microesferas de vidro por método de flutuação de pós



Fonte: Adaptado de Tong et al (2009).

Tong et al (2009) fabricou microesferas de vidro através do método de flutuação de pós para estudo de microcavidades. As amostras de vidro foram maceradas até serem transformadas em um pó de vidro com granulometria inferior a  $35\ \mu\text{m}$ , posteriormente estas foram passadas em um forno de alta temperatura à  $1600^\circ\text{C}$ , usando o fluxo de ar de alta pressão no fundo do forno. Através deste método foi possível a obtenção de microesferas com diâmetros entre  $1 < \Phi < 30\ \mu\text{m}$ . A Figura 10 ilustra as microesferas obtidas pelos autores.

Figura 10 – Micrografia das microesferas sólidas obtidas por método de flutuação de pós



Fonte: Adaptado de Tong et al (2009).

## 2.3 Vidro

Existem uma gama enorme de tipos de vidros em termos de composição química. Em particular, vidros do tipo sódico-cálcicos são os vidros silicatos mais comuns possuindo em sua composição mais de 70% de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), sendo que é atribuída esta nomenclatura devido a presença de teores significativos de sódio e cálcio ( $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$ ). Além destes três componentes, diversos outros óxidos podem estar presentes, os quais alteram as propriedades físicas e químicas do vidro final (FELISBERTO, 2006; CHIANG et al., 1997). Por outro lado, devido ao alto percentual de sílica e outros materiais com alto ponto de fusão, a fabricação deste tipo de vidro exige uma infraestrutura de fornos especiais que alcancem temperaturas em torno de  $1600^\circ\text{C}$  para fabricação dos vidros. Recentemente, Gonçalves (2019), então mestrando do nosso grupo de pesquisa, em sua dissertação, produziu vidros do tipo sódico-cálcicos utilizando cinza da casca de arroz como fonte de sílica. Em seu trabalho, os vidros foram produzidos em uma temperatura de  $1600^\circ\text{C}$ , utilizando um forno do tipo mufla do laboratório de vidros especiais, localizado no instituto de química da Unesp em Araraquara-SP. Com o objetivo de produzir vidros em baixas temperaturas e também utilizar a infraestrutura da unipampa, campus Alegrete, os vidros produzidos no presente trabalho são vidros boro-sódico-cálcicos.

Os vidros a base de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), óxido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ou uma combinação destes tipos de vidro desempenham um papel importante em muitas tecnologias. A mistura de unidades estruturais de silício e boro pode ser usada para controlar e projetar as propriedades físicas e químicas de determinados materiais (SMEDSKJAER et al, 2011). O óxido de boro tem a capacidade de formar vidro; por isto é considerado um óxido formador de rede vítrea, contudo, são usados frequentemente como agente fluxante em vidros comerciais, aos quais se deseja resistência ao choque térmico (AKERMAN, 2000). Neste sentido, por ser um formador de rede, é utilizado na produção de vidros que requerem elevada transparência, baixa densidade e baixo ponto de fusão (ALVES et al., 2001; SILVA A., 2013). Akerman (2000) relata que devido à escassez de óxidos modificadores, além da resistência ao choque térmico, vidros que contém Boro em sua composição são também muito resistentes ao ataque químico e são utilizados em vários equipamentos de laboratório.

### 2.3.1 Cor do vidro

Uma das características mais interessantes dos vidros corresponde as diversas colorações que é possível obter com este material. Isso ocorre quando, em sua formulação,

existe algum elemento que absorve a luz que está incidindo no vidro (Akerman, 2018). Neste sentido, os óxidos que são incorporados durante a etapa de mistura e de preparação para a fusão do vidro têm influência direta na cor que o vidro apresentará após o processo de fabricação. A Tabela 3 mostra algumas cores possíveis de se encontrar em vidros, juntamente com os óxidos responsáveis por esta coloração.

Tabela 3 – Colorantes utilizados na fabricação de vidros

Elementos	Cor
Óxido de ferro	Verde, marrom
Óxido de Manganês	Âmbar escuro, ametista, incolor
Óxido de cobalto	Azul escuro
Cloreto de ouro	Vermelho Rubi
Compostos de selênio	Tons vermelhos
Óxidos de carbono	Âmbar, marrom
Mistura de Manganês, cobalto e ferro	Negro
Óxidos de antimônio	Incolor
Óxidos de urânio	Verde amarelado
Compostos de enxofre	Âmbar, marrom
Compostos de cobre	Azul claro, vermelho
Compostos de estanho	Incolor
Chumbo com antimônio	Amarelo

Fonte: Adaptado de Helmenstine (2018).

Conforme Helmenstine (2018) muitos efeitos especiais podem ser aplicados ao vidro para afetar a sua cor e aparência geral, porém às vezes é necessário remover cores indesejadas, causadas por impurezas, para tornar o vidro transparente. A sílica proveniente da areia, por exemplo, pode conter íons metálicos que influenciam na cor do vidro. Cruz (2011) caracterizou depósitos de areia da bacia sedimentar de Taubaté para a fabricação de vidros e em seus estudos encontrou na composição química das amostras óxidos de alumínio, sódio, potássio, ferro e manganês. Alguns desses óxidos podem fornecer cor ao vidro conforme mostrado na Tabela 3. Para deixar o vidro transparente, algumas técnicas podem ser utilizadas. Gonçalves (2019), por exemplo, utilizou ácidos para remoção de íons metálicos, principalmente removendo íons de ferro e manganês, elementos que davam coloração marrom e ametista, respectivamente, conforme pode ser visto também na Tabela 3. Os resultados mostraram que o tratamento ácido

foi eficiente na remoção desses íons, de forma a produzir vidros transparentes. Uma outra forma de deixar o vidro transparente, conforme pode ser visto também na Tabela 3, é adicionar óxido de antimônio em sua composição. Em termos de operacionalidade, a adição de um óxido é preferível em relação a utilização de ácidos para geração de vidros transparentes em um processo industrial. O óxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) é um fraco formador vítreo, mas quando incorporado a outros óxidos formadores ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) em concentrações menores que 5 moles %, é capaz de formar facilmente vidros muito estáveis (VICENTE, 2004). Neste sentido, existe atualmente em nosso grupo de pesquisa uma dissertação em andamento que está estudando os efeitos do óxido de antimônio na coloração final do vidro. Os resultados mostram que um percentual de moles de 0,5% de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , adicionados a composição do vidro, são suficientes para fabricar vidros com transparência similar aos vidros fabricados com areia como fonte de sílica. Por isso, este percentual foi utilizado na fabricação dos vidros produzidos na presente dissertação.

#### **2.4 Cinza da casca do arroz (CCA)**

Em geral a sílica, que é utilizada para produção da maioria dos vidros, é proveniente da areia uma vez que esta possui alto teor deste óxido e é encontrada na natureza de forma farta em jazidas minerais de quartzo (LUZ e LINS, 2008). Porém, este recurso facilmente encontrado, é finito, não renovável e causador de impactos ambientais. Desta maneira se faz necessário a utilização de materiais alternativos que contenham altos teores de sílica. Uma destas formas alternativas é através da utilização da cinza da casca do arroz (CCA).

O arroz é um dos grãos mais cultivados em todo o mundo com uma produção global de 771,3 milhões de toneladas. No cenário mundial o Brasil contribui aproximadamente com 1,35% desta produção (VILLAR, 2020). A região sul do Brasil, que compreende os Estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande Sul, é responsável por 80% da oferta nacional de produção de arroz. Em particular o Estado do Rio Grande do sul é responsável por quase 60% da área total de arroz do Brasil contribuindo com 70% da produção total do país. Em números, compreende aproximadamente 7,62 milhões de toneladas de arroz para a safra de 2020. (CONAB, 2020; USDA, 2020). No estado do Rio Grande do Sul, a região oeste se destaca como maior produtora. Na safra 2016/1017 a região produziu 2,6 milhões de toneladas de arroz. Em particular, a cidade de Alegrete produziu neste período 18% da produção da região oeste, o que corresponde a 490.327 mil toneladas (IRGA, 2018).

A casca do arroz é um subproduto resultante do beneficiamento do grão de arroz. Esta casca representa em média 20% do peso do grão, o que se traduz em aproximadamente 2,2 milhões de toneladas deste resíduo por ano no Brasil. Como a priori, este resíduo não tem valor comercial, o seu descarte é considerado um problema ambiental. A cinza da casca do arroz é um resíduo resultante da queima da casca do arroz. Segundo Foletto (2005) o processo de queima da casca de arroz é utilizado principalmente na indústria para a geração de energia, sendo o resíduo vegetal que mais produz cinzas quando queimadas. Devido à sua lenta biodegradação, a CCA permanece inalterada por longos períodos de tempo, gerando desertificação e outros danos ao meio ambiente (DELLA et al, 2005). Diante deste cenário, a busca pelo aproveitamento integral de resíduos tem se tornado uma necessidade cada vez maior, e estas cinzas, por serem compostas basicamente de sílica, podem ser utilizadas como matéria-prima em ramificados setores industriais e na elaboração de materiais, tais como o da construção civil, cerâmica e de vidros (FOLETTTO, 2005).

Della et al (2005), em seu estudo, caracterizou cinzas da casca do arroz provenientes do plantio de arroz na região do Morro da Fumaça, SC e encontrou nas análises químicas um percentual de 72,1 % de sílica e, em percentuais menores, a presença de óxidos de alumínio, ferro, cálcio, sódio, potássio, manganês, magnésio, fosforo e titânio. Diante dos resultados concluiu que a produção de sílica a partir deste resíduo é uma alternativa a sílica convencional. Em consonância, Gonçalves (2019) caracterizou a CCA, a mesma utilizada nesta dissertação, e observou na composição química da CCA um percentual de 73,6 % de sílica e em percentuais menores, a presença de óxidos de ferro, alumínio, fósforo, magnésio, manganês, potássio e cálcio, concluindo que a sílica é o principal componente na CCA.

As pesquisas envolvendo a fabricação de vidros utilizando como fonte alternativa de sílica a cinza da casca do arroz são bem recentes e estão em constante desenvolvimento. Kopp et al (2016) investigaram a produção de vidro bioativo utilizando sílica extraída da cinza da casca do arroz através do método sol-gel; os resultados demonstraram que o composto prévio para formação do vidro bioativo indica que a cinza da casca do arroz pode ser utilizada para produção de vidro bioativo.

Maia et al (2017) produziram amostras de vidros sódico-cálcicos utilizando a cinza da casca do arroz em diferentes proporções e obtiveram vidros transparentes, similares aos vidros comerciais de mesma natureza química. Concluíram que a cinza da casca do arroz é um forte candidato a ser utilizado como matéria-prima alternativa substituta para produção de vidros.

Através destes estudos é observado a inegável aplicabilidade da cinza da casca do arroz na fabricação de vidros, bem como a relevância na realização de pesquisas e desenvolvimento

de materiais utilizando este resíduo. Neste sentido, além de ser um material alternativo ao tradicionalmente utilizado, a CCA é uma fonte de sílica renovável e sustentável.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados, organizados por ordem dos procedimentos realizados neste estudo.

#### 3.1 Materiais e equipamentos

##### 3.1.1 Casca de arroz

A casca do arroz utilizada neste estudo foi doada pela Indústria CERGRAL LTDA, de uma área de plantio de arroz localizado na região do município brasileiro de Itaqui, no Estado do Rio Grande do Sul. Armazenadas em sacos de polipropileno, em local seco e arejado. A Figura 11 mostra uma imagem desta casca onde pode ser observado que o comprimento fica em torno de 1 cm.

Figura 11 – Casca de Arroz utilizada para produção da cinza da casca do arroz



Fonte: Gonçalves (2019, p. 27).

No preparo de cada amostra para a retirada de umidade das CA, foram acomodadas em bandejas de aço inox e secas em estufa Biopar Equipamentos Eletrônicos: Modelo S80AD, no Laboratório de Química, na Universidade Federal do Pampa – *campus* Alegrete. Após a secagem, as CA foram submetidas ao processo de calcinação para obtenção da cinza da casca

do arroz. Para processo de calcinação foi utilizado o forno mufla INTI: Modelo FE 1300/7E, no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos, na Universidade Federal do Pampa – *campus* Alegrete.

Figura 12 – Estufa Biopar Equipamentos Eletrônicos: Modelo S80AD



Fonte: Autor.

### 3.1.2 Produção dos vidros

Na produção dos vidros foram utilizados a cinza da casca do arroz produzida e os seguintes reagentes químicos: Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ); Borato de Sódio ( $\text{NaB}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ); Trióxido de Antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Para pesagem dos componentes foi utilizado balança analítica Marte: Modelo AY220, com auxílio de espátula de inox, almofariz e pistilo de porcelana para mistura, no Laboratório de Química, na Universidade Federal do Pampa – *campus* Alegrete.

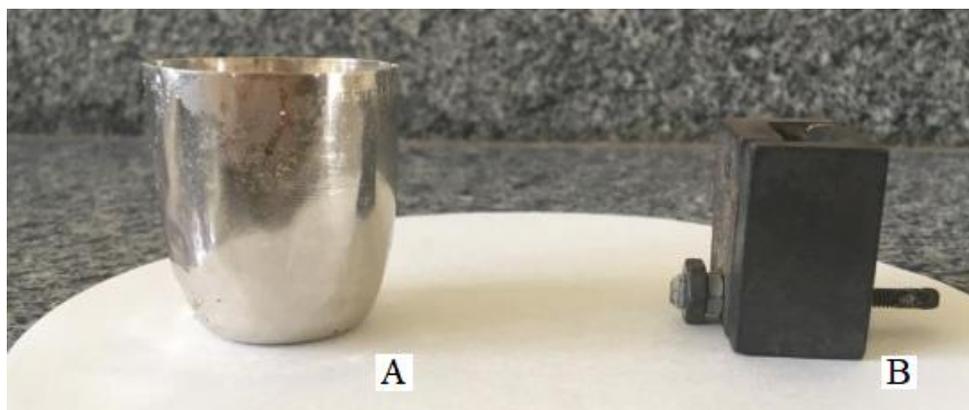
Figura 13 – Balança analítica Marte: Modelo AY220



Fonte: Autor.

A etapa de fusão dos componentes para formação do vidro foi realizada em um cadinho destampado de platina no forno mufla Pechini: Modelo ML 1300/Pch. Após a fusão, vertido em um molde de latão prismático de  $15 \times 15 \times 10 \text{ mm}^3$  e levado ao forno mufla INTI: Modelo FE 1300/7E para resfriamento, no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos, na Universidade Federal do Pampa – *campus* Alegrete. Para a limpeza do cadinho de platina, foi utilizado uma solução ácida de ácido clorídrico (HCL) 37% PA/ACS (NEON). O cadinho de platina e o molde prismático utilizados está ilustrado na Figura 14. Os dois fornos utilizados estão ilustrados na Figura 15.

Figura 14 – Cadinho de platina (A); Molde prismático de latão  $15 \times 15 \times 10 \text{ mm}^3$  (B)



Fonte: Autor.

Figura 15 – Forno mufla Pechini: ML 1300/Pch (A); Forno mufla INTI: FE 1300/7E (B)



Fonte: Autor.

Após o resfriamento do vidro, as amostras foram cortadas com cortadora Buehler: Modelo Isomet 1000. Após o corte foram lixadas e polidas, com auxílio de lixadeira e politriz orbital Fortel: Modelo PLF, lixas metalográficas. A cortadora e a lixadeira utilizada estão ilustradas na Figura 16.

Figura 16 - Cortadora de Buehler: Modelo Isomet 1000 (A); Lixadeira e politriz orbital Fortel: Modelo: PLF (B)



Fonte: Autor.

### 3.1.3 Determinação da densidade

Com as amostras de vidro produzidas, foi determinado a densidade utilizando pipeta graduada 25 ml de vidro e pipetador de três vias conforme a Figura 17. As amostras de vidro foram pesadas com auxílio de balança analítica e inseridas na pipeta com água. Partindo de um volume de água conhecido, a variação de volume após a inserção dos vidros resulta no volume dos vidros. Assim a densidade pode ser determinada por:

$$d = m / v$$

Equação 1

onde:

d = densidade (g/cm<sup>3</sup>);

m = massa (g);

v = volume (cm<sup>3</sup>).

Figura 17 – Pipeta graduada, pipetador de três vias e amostras de vidro V-0.



Fonte: Autor.

### 3.1.4 Produção das microesferas

Para fabricação das microesferas de vidro sólidas, foi projetado e construído um aparato experimental utilizando sucata e sobras de peças metálicas não utilizadas pelo Laboratório de Metrologia e Instrumentação, na Universidade Federal do Pampa – *campus* Alegrete. Os ensaios realizados e a montagem do aparato experimental foram realizados na sala do Grupo de Óptica, Micro e Nano fabricação de Dispositivos – GOMNDI, na Universidade Federal do Pampa – *campus* Alegrete. Para operação do aparato foi utilizado um botijão de GLP 13 quilogramas, um cilindro de oxigênio de 1 litro e um maçarico bico chuveirinho de latão de alta resistência com saída para gás e oxigênio. A Figura 18 ilustra a base metálica construída e o aparato instalado. Detalhes do projeto estão descritos no apêndice A.

Figura 18 – Base metálica do aparato experimental (A); Aparato Experimental para obtenção de microesferas instalado vista frontal (B); Vista lateral (C)



Após o processo de esferolização as microesferas obtidas foram submetidas a um processo de lavagem, para retirada da fuligem resultante da chama. Neste processo foi utilizado três soluções: água destilada, água sanitária e detergente neutro biodegradável, conforme Tabela 4, com auxílio de Becker de vidro de 50 ml, barra magnética e agitador magnético Diagtech: Modelo DT3120H, conforme Figura 19. Foi utilizado 1 grama de microesferas que passam na peneira L5, misturadas em cada Becker.

Tabela 4 – Soluções utilizadas para o processo de lavagem das microesferas

Solução	Composição	Quantidade (ml)
S1	Água Destilada	50
S2	Água Sanitária	50
S3	Água Destilada + Detergente Neutro	40 + 10

Fonte: Autor.

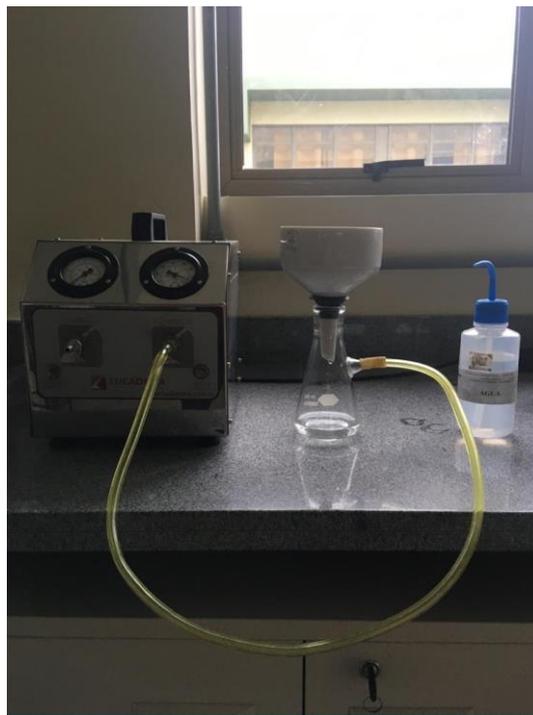
Figura 19 – Processo de lavagem das microesferas por meio de agitador magnético



Fonte: Autor.

Concluído o processo de lavagem por agitação, as amostras foram retiradas do Becker de vidro e submetidas a lavagem com água destilada, com auxílio de bomba à vácuo Lucadema: Modelo 126N, papel filtro, funil de Buchner de 250 ml e Kitazato de 250 ml, conforme Figura 20. Após este processo de lavagem, as amostras no papel filtro foram submetidas a secagem em estufa à uma temperatura de 50°C durante 1 hora.

Figura 20 – Processo de lavagem das microesferas por meio de bomba à vácuo



Fonte: Autor.

### 3.2 Técnicas de caracterização

Nesta seção serão abordadas as técnicas utilizadas na caracterização das amostras de vidro e das microesferas de vidro desenvolvidas neste trabalho.

#### 3.2.1 Espectroscopia de fluorescência de raios X – FRX

Para identificar a composição química presente na CCA, foram realizadas medidas utilizando a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X. Esta técnica não destrutiva, permite identificar os elementos presentes em uma amostra por meio de análise qualitativa, assim como também, estabelecer a concentração em que cada elemento se encontra presente na

amostra. A análise química da CCA foi realizada em um espectrômetro Rigaku: Modelo RIX 2000, os ensaios foram realizados no Laboratório de Análise Químicas de Rochas, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Geociências. A Figura 21 ilustra um exemplar do equipamento utilizado.

Figura 21 –Espectrômetro de fluorescência de raio X Rigaku: Modelo RIX 2000



Fonte: <https://www.ufrgs.br/geoquimica/frx>, acesso em 13 de julho de 2020

### 3.2.2 Espectrofotometria na região do ultravioleta/visível – UV/Vis

Para a caracterização em termos de transparência óptica das amostras, foi utilizado o UV-Vis na faixa entre 400 e 700 nm. O instrumento utilizado foi o espectrofotômetro UV-Vis Bel Photonics: Modelo V-M5, representado na Figura 22. As amostras, fabricadas em triplicatas, foram medidas em duas diferentes espessuras (após lixamento e polimento) no modo transmitância (razão entre a luz transmitida pela amostra e luz transmitida pela referência). A partir destes dados de transmitância, foi possível medir o coeficiente de absorção destas amostras e conseqüentemente a transmitância para uma espessura fixa desejada, possibilitando uma comparação real de transparência das amostras fabricadas.

Figura 22 - espectrofotômetro UV-Vis Bel Photonics: V-M5



Fonte: Autor.

### 3.2.3 Microscopia óptica

As distribuições granulométricas das microesferas foram determinadas por meio de microscopia óptica. Esta técnica permite a ampliação da imagem de objetos invisíveis ou difíceis de serem visualizados a olho nu. As imagens foram realizadas utilizando o microscópio óptico trinocular Laborama, Modelo MTM-3030, equipado com uma câmera digital CCD e o processamento foi feito através do software IScapture. Este microscópio permite um aumento de até 800 vezes e pode fazer imagens no modo transmissão ou reflexão. A Figura 23, ilustra o equipamento utilizado.

Figura 23 – Microscópio óptico



Fonte: Autor.

### 3.3 Procedimento experimental

O procedimento experimental realizado neste estudo está dividido em quatro processos, sendo representado esquematicamente pela Figura 24.

Figura 24 – Esquema geral do procedimento experimental



Fonte: Elaboração própria

O primeiro processo compreende a produção de cinza da casca do arroz e a análise da composição química da cinza através de espectroscopia de fluorescência de raios-X. O segundo processo consiste na fabricação das amostras de vidro com diferentes composições e análise do grau de transparência pela espectrofotometria UV-Vis. O terceiro processo é a preparação, seleção e organização das amostras de vidros obtidas no procedimento anterior para serem utilizados no processo de esferolização. O quarto processo aborda a obtenção de microesferas pelo método de chama utilizando o aparato experimental desenvolvido bem como sua caracterização através de microscopia óptica.

#### 3.3.1 Produção de cinza da casca do arroz

Para remoção de poeira e impurezas presentes na CA, estas foram lavadas em água corrente por duas vezes e uma terceira lavagem com água destilada. Após a lavagem foram levadas a estufa para secagem. No preparo de cada amostra foram utilizados 100 gramas de casca de arroz, acomodadas em bandejas de aço inox e secas em estufa Biopar Equipamentos Eletrônicos: Modelo S80AD à uma temperatura de 100°C por 24 horas, com o objetivo de retirada de umidade das CA.

Após a secagem, as CA foram submetidas ao processo de calcinação para obtenção de cinza de casca de arroz, estas foram calcinadas à uma temperatura de 800°C por 5 horas e

mantidas no forno mufla INTI: FE 1300/7E até total resfriamento. Após o processo de resfriamento, foi realizada a moagem da CCA utilizando-se de pistilo e almofariz. A CCA moída foi coletada e submetida as análises de espectroscopia de fluorescência de raio-X a fim de obter sua composição química. A Figura 25 mostra as CCA após a calcinação (A) e após ao processo de moagem (B)

Figura 25 – CCA após a calcinação (A); CCA após o processo de moagem (B)



Fonte: Autor.

### 3.3.2 Produção do vidro

As amostras de vidro foram produzidas fazendo uso da CCA obtida no procedimento anterior. Os percentuais utilizados, em moles, estão descritos na Tabela 5. A variação de percentuais ocorreu com a introdução do trióxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) na composição das amostras, sendo assim, foram produzidas amostras de referência, sem a utilização do trióxido de antimônio e amostras de vidro com a utilização do trióxido de antimônio. O óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) foi oriundo da CCA, o óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) foi obtido através do carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), o óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) derivado do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e o trióxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) pelo borato de sódio ( $\text{NaB}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

Tabela 5 – Porcentagem em moles dos componentes utilizados nas amostras de vidro

Amostras	Componentes químicos (%)				
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
V-0 (Referência)	54,0	27,0	5,0	14,0	0,0
V-0.5	53,5	27,0	5,0	14,0	0,5

Fonte: Autor.

Como já descrito nos materiais e equipamentos, as misturas foram pesadas em uma balança analítica Marte: Modelo AY220 e homogeneizadas com o auxílio de almofariz e pistilo de porcelana. A fusão foi feita em um cadinho de platina destampado no forno mufla Pechini: Modelo ML 1300/Pch a 1200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e mantido a 1200°C por 4 horas. O líquido obtido foi vertido em um molde de aço na forma prismática retangular, sendo então levado imediatamente após o vertimento por 1h a 300°C no forno mufla INTI: Modelo FE 1300/7E e mantido no forno até resfriamento a temperatura ambiente.

### 3.3.2.1 Corte e polimento do vidro

As amostras de vidro obtidas, foram cortadas com cortadora de precisão Buehler: Modelo Isomet 1000 para retirar irregularidades e preparar o vidro para o polimento, após o corte, estas foram desbastadas e polidas na lixadeira e politriz orbital Fortel: Modelo PLF. Para o processo de desbaste foram utilizadas lixas metalográficas variando a lixa conforme o grão até as amostras atingirem a espessura de 3,5 mm. A verificação da espessura foi realizada com o auxílio de um paquímetro universal 150 mm. As lixas metalográficas utilizadas e a ordem de utilização estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Ordem de utilização e granulometria das lixas metalográficas

Ordem de utilização	Granulometria (Grão)
1	120
2	220
3	320
4	400
5	600
6	800
7	1200
8	2000

Fonte: Autor.

Após o desbaste as amostras foram polidas em um pano para polimento com utilização de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e posteriormente submetidas a técnica de espectrofotometria UV-Vis.

### 3.3.3 Moagem e peneiramento

As amostras de vidro produzidas foram maceradas manualmente com pistilo e almofariz. O pó de vidro obtido foi peneirado utilizando peneiras de aço inoxidável de diferentes granulometrias como pode ser observado na Tabela 7.

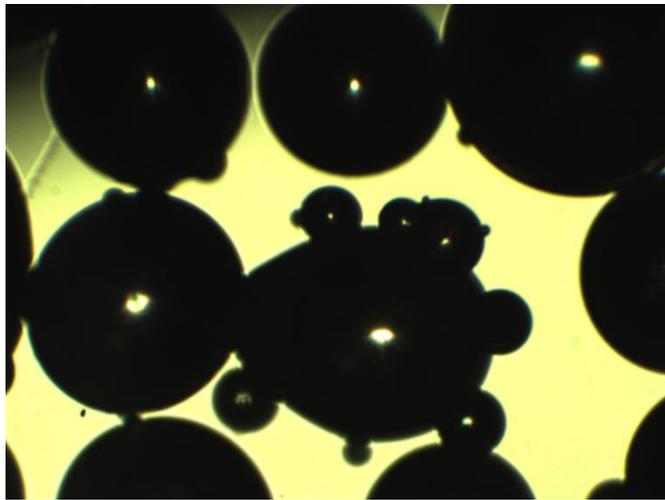
Tabela 7 – Peneiras para análise granulométricas utilizadas no experimento

Fabricante	Malha (Mesh)	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	Referência
a Bronzinox	-	1200	-
a Bronzinox	30	600	L7
a Bronzinox	40	425	L6
a Bronzinox	50	300	L5
Bertel	60	250	L4
a Bronzinox	100	150	L3
a Bronzinox	200	75	L2
-	-	Fundo <75	L1

Fonte: Autor.

As peneiras foram disponibilizadas pelo Laboratório de Solos e Pavimentação e o Laboratório de Materiais de Construção Civil, na Universidade Federal do Pampa – *campus* Alegrete. O pó de vidro peneirado foi separado pela parte retida em cada peneira. Em testes realizados no processo de esferolização em que não se realizou a separação por peneiras foi observado o acoplamento de partículas de pó de vidro de granulometria menor com as de granulometria maior, conforme pode ser observado na Figura 26, isso justifica a separação e seleção do pó de vidro a ser submetido no processo de esferolização.

Figura 26 – Microesferas de diâmetro variado fundidas (aumento de x5)

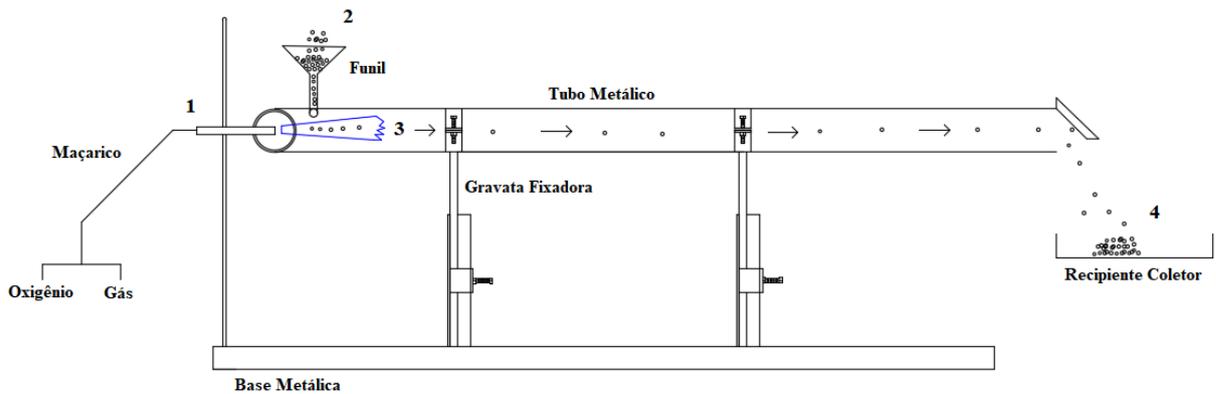


Fonte: Autor.

### 3.3.4 Esferolização por método de chama

O material peneirado foi submetido ao processo de esferolização por método de chama para obtenção das microesferas. Detalhes técnicos do aparato experimental desenvolvido estão no apêndice A. A Figura 27 mostra um esquema deste aparato.

Figura 27 – Aparato experimental utilizado para obtenção de microesferas



Fonte: Autor.

Nesse processo, a pressão de saída da chama (1) foi regulada a 1 Kgf/cm<sup>2</sup> de combustível (gás GLP) e 2 Kgf/cm<sup>2</sup> de oxigênio (O<sub>2</sub>), até que a chama proveniente da mistura estivesse com coloração azul. A escolha da regulação da chama foi baseada nas pesquisas de Barros Filho (2012) e Gonçalves (2019). Para garantir que o pó de vidro não caísse para fora do tubo metálico, foi aberto um furo no tubo, e posteriormente (2) foi colocado manualmente o pó de vidro no funil. Ao passar pela chama (3), o pó de vidro adquiriu a forma de microesferas sendo estas coletadas no final do tubo por um recipiente coletor (4). As microesferas coletadas foram peneiradas novamente e submetidas a caracterização granulométrica pelo microscópio óptico para análise dos resultados, e repetiu-se o processo três vezes por peneira. Os dados obtidos pelo software IScapture do próprio microscópio foram coletados e uma análise estatística utilizando o diâmetro das partículas conforme a peneira foi realizada no software Microsoft Excel.

## 4 RESULTADOS

De acordo com a metodologia adotada no capítulo anterior, neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, bem como o tratamento de dados dos mesmos, buscando avaliar a produção e otimização das microesferas vítreas obtidas através de vidros contendo CCA.

### 4.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 8 mostra os principais óxidos presentes na composição da cinza da casca de arroz obtida através da técnica de fluorescência de raios X. Para esta análise, a casca foi calcinada a 800° C por 5h. Como pode ser observado, o maior percentual consiste em óxido de silício, com cerca de 91,01% de peso percentual, o que justifica sua utilização na produção de vidros. Por outro lado, outros óxidos estão presentes na cinza com destaque para os óxidos de ferro e manganês. Como descrito no capítulo 2, tais óxidos normalmente fornecem cor ao vidro.

Tabela 8 – Composição química por fluorescência de raios X da CCA obtida da CA por calcinação a 800 °C

Óxidos	Percentual em Massa (%)
SiO <sub>2</sub>	91,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,54
MgO	0,37
MnO	0,38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,35
K <sub>2</sub> O	1,55
CaO	0,81

Fonte: Autor.

A Figura 28 mostra um vidro com espessura de ~3,5mm produzido a uma temperatura de 1200° C utilizando a CCA. A composição, em moles, utilizada na produção deste vidro foi 54 SiO<sub>2</sub>: 27 Na<sub>2</sub>O: 5 CaO: 14 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde foi considerado a cinza como tendo 91,01% de sílica,

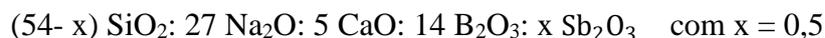
conforme os dados de FRX. Como pode ser observado, este vidro (denominado V-0) exibe uma coloração típica de vidros que contêm óxido de manganês em sua composição. Estes resultados concordam com o estudo feito por Della et al (2001) que relatou percentuais de óxidos metálicos na composição química da CCA analisada em seu estudo bem como estão em consonância com os estudos feitos por Gonçalves (2019) gerando vidros com coloração semelhante.

Figura 28 – Amostra V-0



Fonte: Autor.

Para produzir os vidros com máxima transparência para gerar as microesferas, foi adicionado 0,5% de peso de óxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) na composição do vidro. Este óxido foi adicionado em substituição a CCA ( $\text{SiO}_2$ ) conforme a relação abaixo:



A Figura 29 mostra uma imagem do vidro (espessura  $\sim 3,5$  mm) produzido com a CCA, com a presença do óxido de antimônio. Como pode ser observado a olho nu, a presença de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  aumentou significativamente a transparência dos vidros quando comparados com o vidro de referência (V-0) mostrado na Figura 25. Isto sugere que a utilização do óxido de antimônio em percentuais baixos na composição do vidro, foi efetivo para bloquear as ações das impurezas metálicas presentes na CCA responsáveis pela coloração do vidro. Existe atualmente em nosso grupo de pesquisa uma dissertação em andamento, a qual tem como objetivo produzir vidros transparentes em baixas temperaturas utilizando diferentes percentuais de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Esta escolha de  $x = 0,5\text{mol}\%$  na composição foi baseada em resultados deste trabalho. Além disso, Donald et al (2006) analisou a adição de antimônio em um vidro tipo soda-cal contendo percentuais

variados de óxidos de ferro e manganês e constatou que o óxido de antimônio é um aditivo interessante para remover os efeitos ópticos destas impurezas e sua eficácia depende de sua concentração. Mais especificamente, a adição de 0,5 mol% de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  foi suficiente para reduzir  $\text{Mn}^{3+}$ , que possui uma absorção em torno de 500 nm, para  $\text{Mn}^{2+}$ , que possui absorção muito baixa na região visível do espectro eletromagnético, de forma a se obter um vidro sem cor.

Figura 29 – Imagem do vidro produzido utilizando CCA, com óxido de antimônio

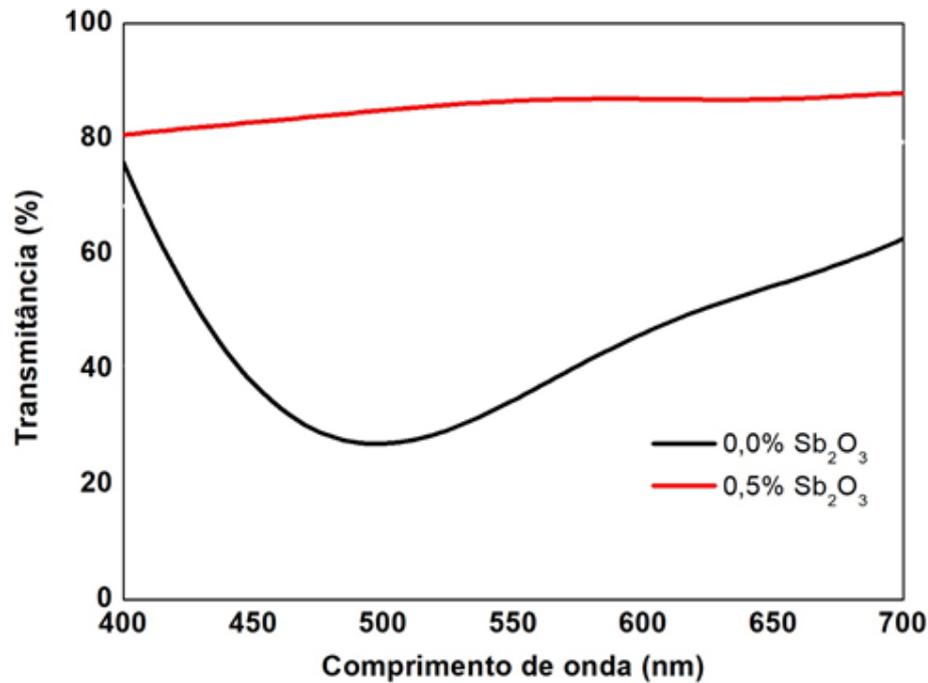


Fonte: Autor.

#### 4.2 Espectrofotometria do UV-Vis

Embora os graus de transparência das amostras fabricadas V-0 e V-0,5 sejam visíveis a olho nu, para melhor avaliação desta transparência na faixa visível do espectro eletromagnético, foram realizadas medidas dos espectros de transmitância utilizando o UV-Vis na região entre 400 e 700 nm. Para a construção dos espectros, foram realizadas três medidas de espessura para cada amostra. Para cada medida de espessura, utilizando um paquímetro, as amostras foram lixadas e polidas. A partir dessas três medidas de espessura de cada amostra, foi possível determinar o coeficiente de absorção e conseqüentemente a transmitância para uma espessura desejada. A Figura 30 mostra os espectros das amostras V-0 e V-0,5 considerando uma espessura constante de 3,5 mm para cada amostra.

Figura 30 – Espectros de transmitância dos vidros produzidos



Fonte: Autor.

A Figura 30 mostra claramente que o espectro correspondente ao vidro produzido V-0 (0,0% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sem a utilização de óxido de antimônio, tem um grau de transparência baixo, principalmente devido a uma banda de absorção larga em torno de 500 nm. Esta banda corresponde a região característica de absorção do íon Mn<sup>3+</sup>, conforme os estudos de Srisittipokakun et al (2010); Thiemsorn et al (2008). Por outro lado, a presença do óxido de antimônio reage com o óxido de Manganês transformando Mn<sup>3+</sup> em Mn<sup>2+</sup> aumentando a transparência em toda faixa do espectro visível. Desta forma, a amostra V-0,5 (0,5% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi a escolhida para ser submetida ao processo de esferolização.

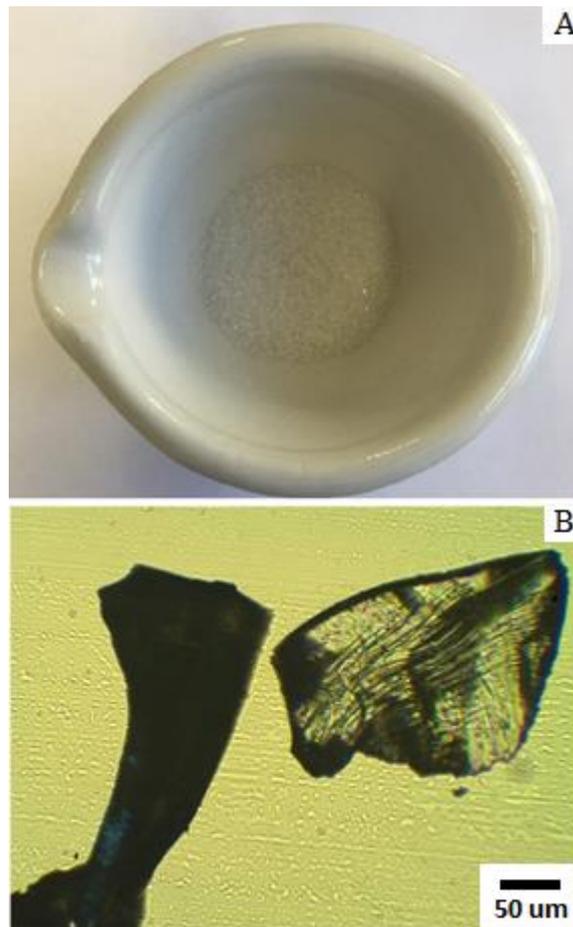
#### 4.3 Densidade do vidro

Segundo a NBR 16184 (ABNT, 2013) a densidade de massa das microesferas para os grupos de aplicação: I-A, I-B, II-A, II-B, II-C, II-D, III, IV, V e VI, deve ser entre 2,4 a 2,6 g/cm<sup>3</sup>. Com as amostras do vidro V-0,5, que foi escolhido para ser submetido ao processo de esferolização, foi realizado o ensaio para determinar a densidade. A partir do ensaio se obteve como resultado, a densidade de massa igual a 2,53 g/cm<sup>3</sup>, que está dentro dos requisitos exigidos pela NBR 16184.

#### 4.4 Esferolização

Uma vez definido o vidro a ser submetido ao processo de esferolização V-0,5, este foi submetido ao processo de moagem. O pó resultante do processo de moagem foi separado e peneirado conforme retido em cada peneira granulométrica e posteriormente foi levada ao processo de esferolização por chama. As peneiras com Fundo ( $< 74\mu\text{m}$ ), 200 ( $74\mu\text{m}$ ), 100 ( $149\mu\text{m}$ ), 60 ( $250\mu\text{m}$ ), 50 ( $297\mu\text{m}$ ), 40 ( $420\mu\text{m}$ ) e 30 ( $590\mu\text{m}$ ) foram utilizados para as análises. Em termos de nomenclatura, serão chamadas a partir de agora de L1, L2, L3, L4, L5, L6 e L7 respectivamente. A Figura 31 mostra uma imagem das partículas irregulares retidas na peneira L4 (A) e uma imagem feita por microscopia óptica com um aumento de 5x do pó de vidro antes de ser submetido ao processo de esferolização (B).

Figura 31 – Partículas irregulares após peneiramento na peneira L4 (A); Partícula irregular antes de ser submetida ao processo de esferolização por chama, aumento de x5 (B)

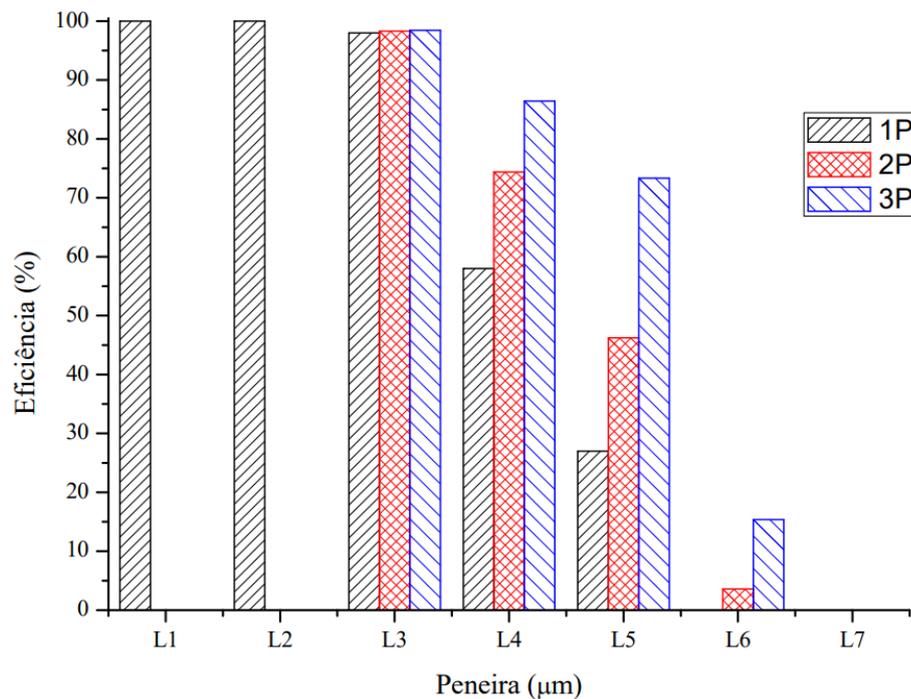


Fonte: Autor.

Para as análises do processo de esferolização por chama, foram realizadas três passagens dos pós de vidro que ficaram retidos em cada peneira. Em cada passada, as partículas foram contadas e avaliadas em termos de percentuais de partículas que se tornaram esféricas em relação ao total de partículas. A partir daqui, as sucessivas passagens serão chamadas de primeira passada (1P), segunda passada (2P) e terceira passada (3P).

Neste sentido, buscou-se avaliar se a quantidade de passagens das partículas, aumentariam o percentual de geração de esferas no processo de fabricação. Na 1P foi realizada a passagem de todo o material que estava retido na peneira. Logo após, foram escolhidas aleatoriamente 200 partículas para serem avaliadas em termos morfológicos. Na sequência, as mesmas 200 partículas foram submetidas a 2P e a 3P respectivamente. Esse processo se repetiu para cada peneira. As imagens foram medidas através de micrografias obtidas por microscopia óptica, utilizando o próprio software do microscópio, considerando sempre 200 partículas por peneira. A Figura 32 mostra os resultados obtidos por passada nas peneiras. Conforme pode ser observado, para as peneiras L1 e L2, em uma única passagem pela chama, todas as partículas se transformaram em esferas, não necessitando outras passagens. Estes resultados mostram que microesferas sólidas com diâmetros menores que 149  $\mu\text{m}$  são facilmente produzidas com o aparato desenvolvido. Já para a peneira L3, que corresponde a diâmetros menores que 250  $\mu\text{m}$ , uma única passada praticamente gera esferas em 100% das partículas. Mais especificamente, na 1P, 98,0% das partículas se tornaram esferas; na 2P houve um aumento para 98,3% e na 3P chegou-se a 98,5%. Desta forma, em uma única passada, microesferas com diâmetros inferiores a 250  $\mu\text{m}$  podem ser obtidas com percentuais de êxito acima de 90%, o que sugere uma aplicabilidade direta para microesferas Tipo I-B aplicadas a sinalização viária, conforme a norma NBR 16184 (Sinalização horizontal viária - Esferas e Microesferas de vidro - Requisitos e métodos de ensaio).

Figura 32 – Percentual de eficiência das passadas por peneira

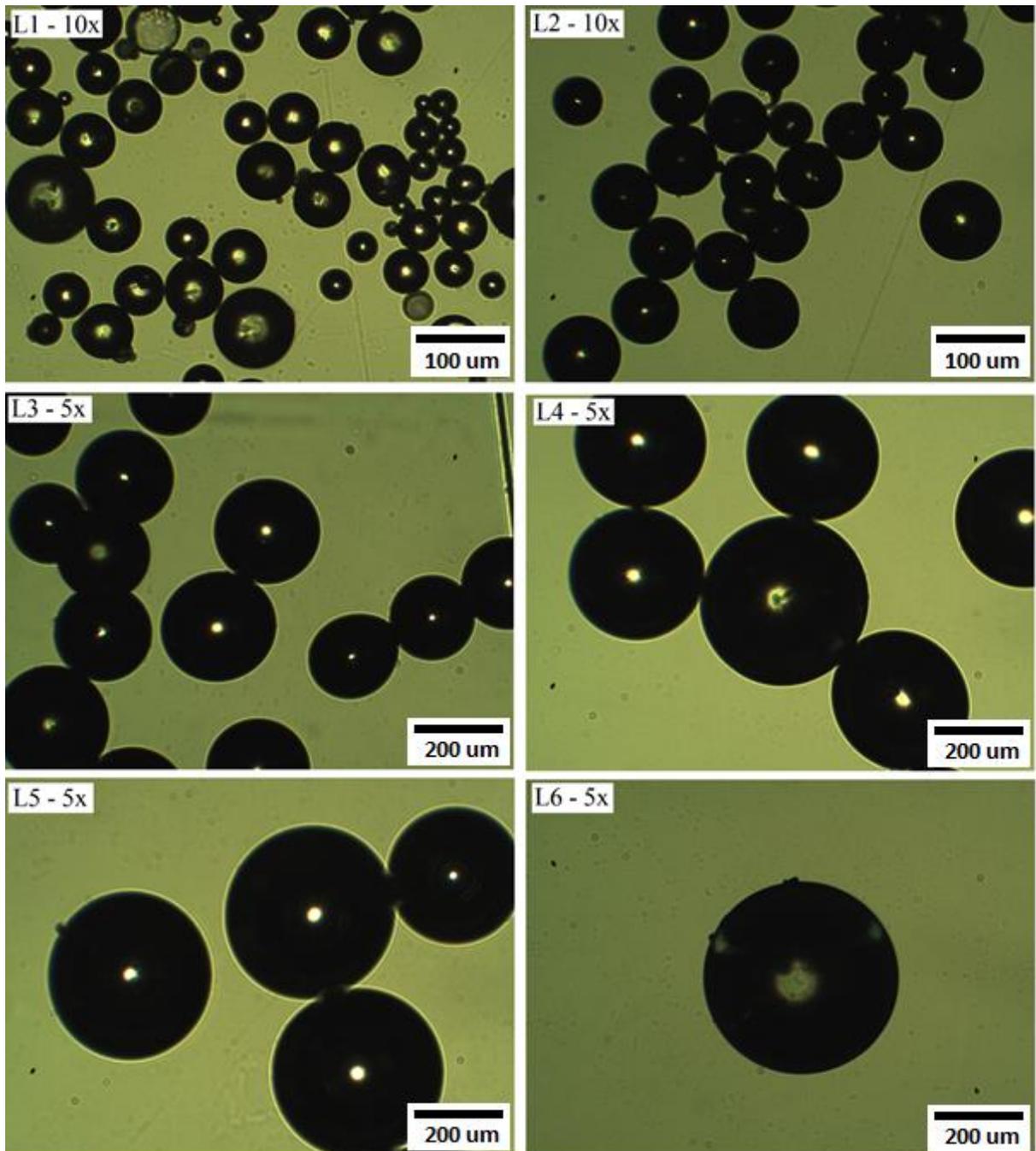


Fonte: Autor.

O efeito do número de passagens foi melhor percebido para as amostras retidas em L4, L5 e L6. Para a peneira L4, na 1P, 58,0% das partículas se tornaram esferas; na 2P houve um aumento para 74,4% e na 3P chegou-se a 86,4%. Já para a peneira L5, 27,0% das partículas se tornaram esferas na primeira passada; na 2P houve um aumento para 46,2% e na 3P chegou-se a 73,3%. Os resultados mostram que controlando o número de passagens, é possível gerar percentuais mínimos de 70,0% de esferas com diâmetros de até 420  $\mu\text{m}$ . Já para a peneira L6, as microesferas só começaram a se formar após a segunda passagem pela chama. Na terceira passagem a máxima quantidade de microesferas foi de 15,4%. Por outro lado, para as partículas retidas em L7, não foi possível gerar quaisquer microesferas nas amostras analisadas. Isto se deve ao fato de que além da massa ser maior, o tempo de permanência na chama é muito pequeno, impossibilitando a formação das esferas. Assim, para o aparato experimental proposto, diâmetros de até 420  $\mu\text{m}$  podem ser fabricados.

A Figura 33 mostra imagens das microesferas produzidas com as diferentes peneiras utilizadas. O aumento da objetiva do microscópio está representado no canto superior esquerdo de cada imagem.

Figura 33 – Micrografias das microesferas produzidas por peneira

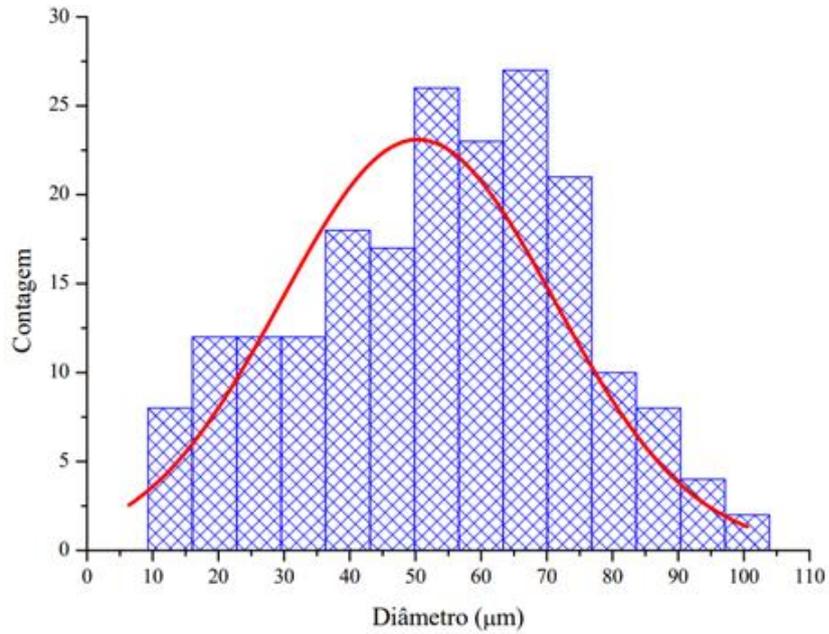


Fonte: Autor.

Os diâmetros das microesferas foram medidos através do próprio software do microscópio, por meio das micrografias capturadas, considerando as 200 partículas analisadas em cada peneira. As figuras a seguir mostram os histogramas de barras verticais (azul) e a curva da distribuição normal (vermelha) correspondente ao tamanho das microesferas produzidas referente as peneiras e as passadas.

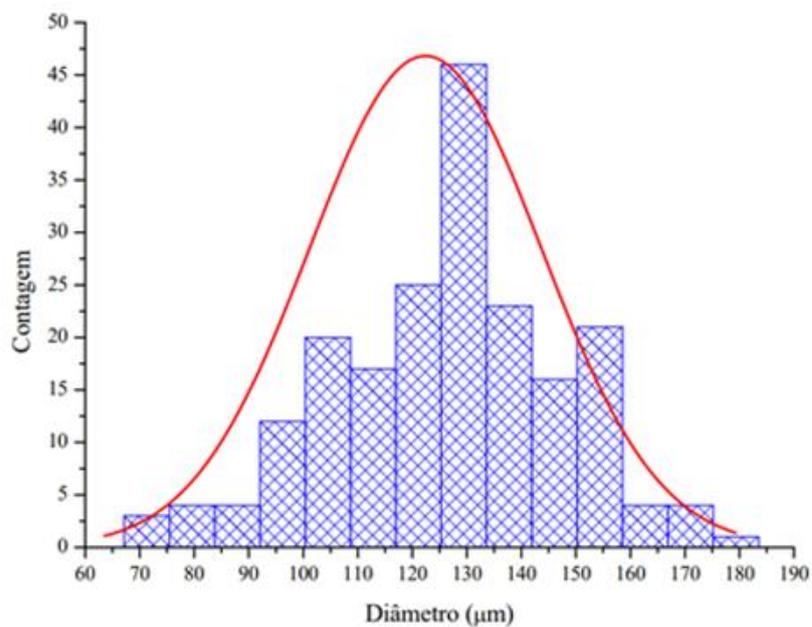
A Figura 34 se refere ao histograma gerado referente aos dados das peneiras L1 na 1P.  
A Figura 35 se refere ao histograma gerado referente aos dados das peneiras L2 na 1P.

Figura 34 – Distribuição granulométrica da peneira L1



Fonte: Autor.

Figura 35 – Distribuição granulométrica da peneira L2



Fonte: Autor.

De acordo com o histograma referente a peneira L1 na Figura 34, observa-se que as microesferas obtidas apresentaram um diâmetro médio de  $50,34 \pm 20,79 \mu\text{m}$ . A maioria das partículas (88,5%) encontram-se dentro do intervalo 0-74 $\mu\text{m}$  acentuada por vários picos de frequência, caracterizando uma distribuição não uniforme dos valores. O histograma referente a peneira L2 na Figura 35, apresenta um diâmetro médio de  $122,41 \pm 21,31 \mu\text{m}$  das microesferas geradas. Dentro do intervalo de 74-149 $\mu\text{m}$  encontram-se 89,5% das partículas analisadas, obtendo uma distribuição assimétrica dos valores, com um pico de frequência característico.

A Tabela 9 mostra o diâmetro médio, o desvio padrão e o percentual de microesferas obtidas no intervalo de cada peneira, referente as microesferas após a terceira passada, ou seja, aquelas que não obtiveram esferolização completa na primeira passada.

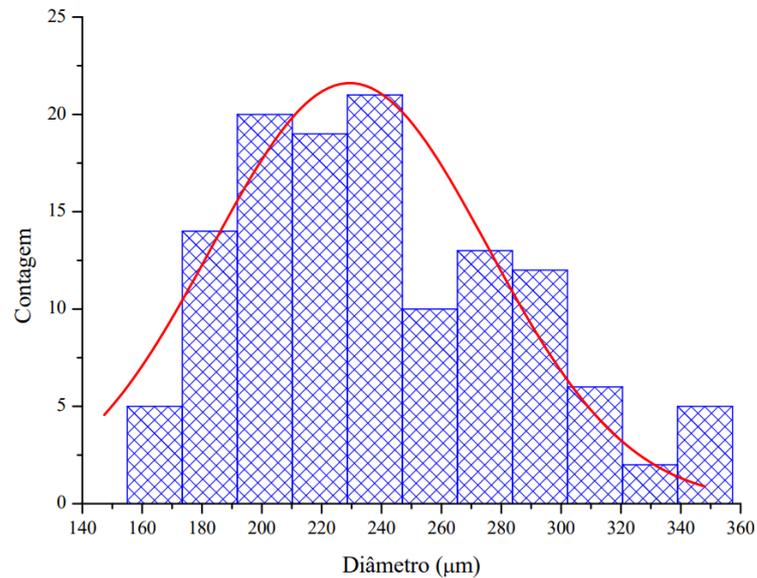
Tabela 9 – Percentual de microesferas obtidas no diâmetro dos intervalos das peneiras L3, L4, L5, L6 na terceira passada

Peneira	Intervalo	Diâmetro Médio ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão	% no intervalo
L3	149-250 $\mu\text{m}$	229,46	46,30	72,6
L4	250-297 $\mu\text{m}$	301,52	39,48	50,0
L5	297-420 $\mu\text{m}$	372,62	58,73	82,0
L6	420-590 $\mu\text{m}$	451,59	73,35	100,0

Fonte: Autor.

A Figura 36 se refere ao histograma gerado referente aos dados das peneiras L3 na 3P. Segundo este histograma, pode-se observar uma distribuição não uniforme dos valores, com vários picos característicos. Essas microesferas se enquadram nas tipos-1B, de acordo com a norma NBR, que são aquelas que podem ser aplicadas diretamente à tinta asfáltica para demarcação viária horizontal. Mais especificamente, o diâmetro médio destas microesferas de acordo com a norma, devem ser em torno de 212  $\mu\text{m}$ , porém, diâmetros menores que 250  $\mu\text{m}$  se enquadram nesta categoria. Desta forma, as microesferas obtidas nos intervalos das peneiras L1, L2 e L3 possuem diâmetro médio e percentuais no intervalo satisfatórios para, em termos de aplicabilidade, serem utilizadas como microesferas do Tipo I-B conforme a norma NBR 16184 (Sinalização horizontal viária - Esferas e Microesferas de vidro - Requisitos e métodos de ensaio) obedecendo os percentuais das faixas de distribuição granulométrica expressa na Tabela 2.

Figura 36 - Distribuição granulométrica da peneira L3 na 3P

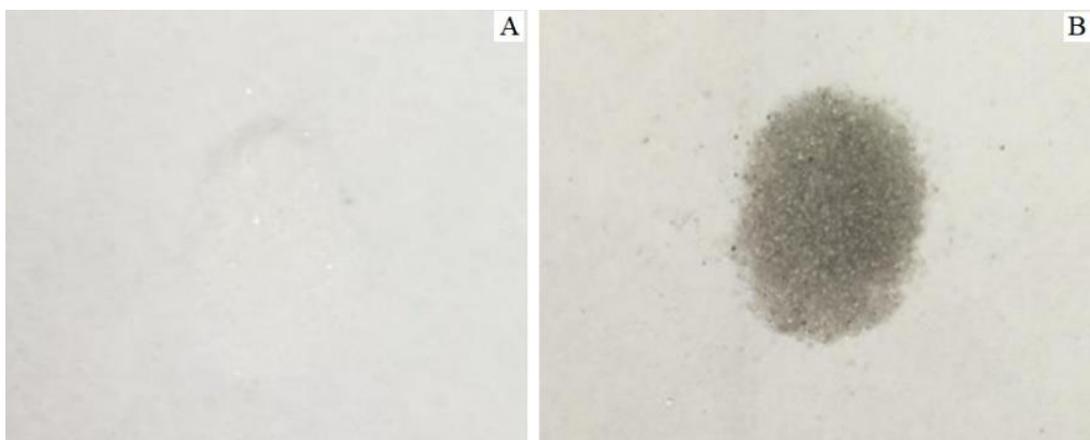


Fonte: Autor.

#### 4.4.1 Cor das microesferas

Embora o vidro produzido tenha uma alta transparência na região visível do espectro eletromagnético, durante o processo de esferolização por chama, observou-se um escurecimento das microesferas. A Figura 37 (A) mostra o pó de vidro antes de entrar em contato com a chama e a Figura 37 (B) após o processo de esferolização.

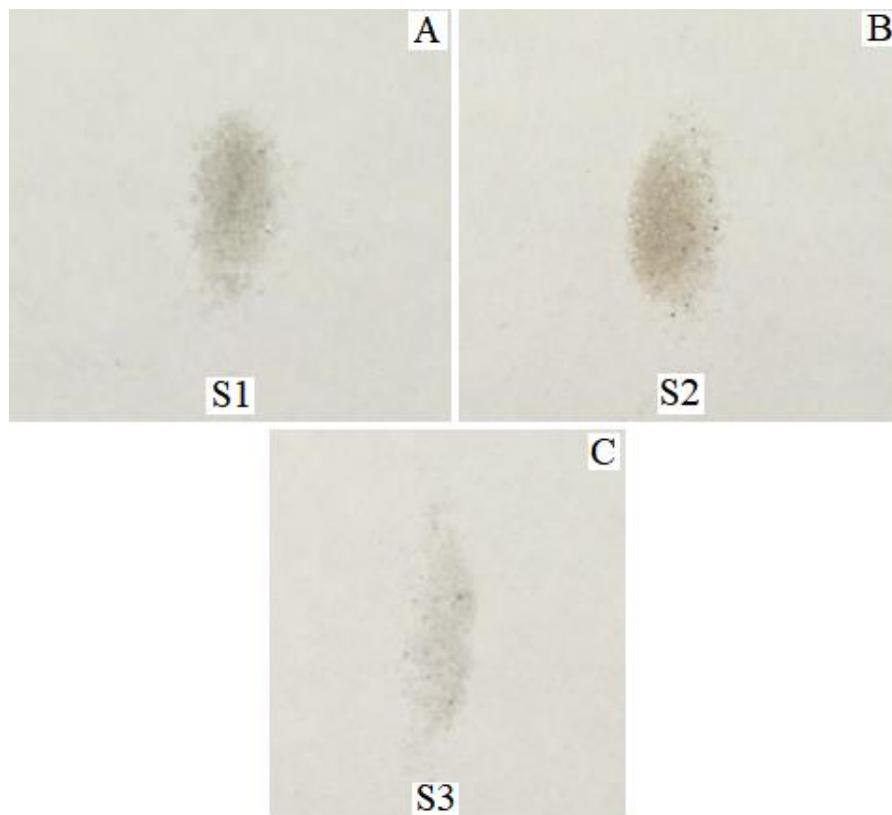
Figura 37 – Amostra V-0,5 moída para ser submetida ao processo de esferolização (A); Microesferas de vidro após o processo de esferolização (B)



Fonte: Autor.

Este efeito de escurecimento, ocorreu devido a combustão de GLP e oxigênio utilizados para geração da chama onde foi observado o aparecimento de fuligem. Para retirada desta fuligem presente nas microesferas, foram utilizadas três soluções: água destilada (S1), água sanitária (S2) e água com detergente biodegradável neutro (S3). Os resultados estão mostrados na Figura 38.

Figura 38 – Solução S1 (A); Solução S2 (B); Solução S3 (C)



Fonte: Autor.

Pode-se observar que a solução S1 clareou bastante as microesferas quando comparamos Figura 38 (A) com a Figura 37 (B). Porém o resultado ainda não estava satisfatório uma vez que a coloração estava acinzentada. A solução S2 conferiu um tom amarelado das microesferas, sendo o menos eficaz na retirada da fuligem. A solução S3, que contém água e detergente biodegradável neutro, foi a que proporcionou um melhor resultado eliminando bastante a coloração escura devido a fuligem. Este resultado pode ser visto claramente na Figura 38 (C), a qual mostra microesferas sem coloração, semelhantes ao vidro moído mostrado na Figura 37 (A), quando comparadas com as Figuras 38 (A) e (B).

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta dissertação permitiram obter as seguintes conclusões:

- 1) É possível produzir vidros boro-sódico-cálcicos utilizando a cinza da casca de arroz como substituta da sílica proveniente da areia.
- 2) A inserção de óxido de Boro na composição permitiu gerar vidros a 1200° C, ou seja, em temperaturas mais baixas que vidros silicatos comerciais.
- 3) Com a utilização de óxido de antimônio ( $Sb_2O_3$ ) em percentuais baixos, foi possível produzir vidros com alto grau de transparência na região do espectro visível.
- 4) Foi desenvolvido um aparato experimental para a geração e otimização das microesferas sólidas por chama horizontal, o qual se mostrou eficiente para produção de microesferas de vidro com diâmetros inferior a 250  $\mu m$ .
- 5) Com o vidro transparente e o aparato desenvolvido foi possível gerar microesferas com diâmetros menores que 400  $\mu m$  levando em consideração o número de passadas do pó de vidro pela chama.
- 6) A otimização das microesferas foi avaliada em termos de número de passagens das partículas de vidro pela chama onde foi verificado que, com certa facilidade, é possível gerar microesferas com excelente qualidade do ponto de vista morfológico que se enquadram às tipo I-B (norma NBR 16184) que, em seu maior percentual, devem ter diâmetros menores que 212  $\mu m$ .
- 7) O escurecimento das microesferas no processo de esferolização foi praticamente eliminado com o auxílio de lavagem das microesferas utilizando água com detergente líquido biodegradável neutro.

### **5.1 Sugestões para trabalhos futuros**

- a) Gerar microesferas tipo 1B em uma quantidade que possa ser misturada a tinta de forma a medir a retrorrefletividade;
- b) Realizar todos os testes segundo a norma NBR 16184;
- c) Comparar as medidas de retrorrefletividade de microesferas fabricadas com a cinza da casca de arroz com as comerciais;
- d) Otimizar o aparato para fabricar microesferas de dimensões maiores de forma a serem usadas em outros tipos de aplicações;
- e) Produzir microesferas ocas com o objetivo de aplicá-las na construção civil.

## REFERÊNCIAS

- 3M Brasil. **Catálogo de produtos Microesferas**. Disponível em: <http://multimedia.3m.com/mws/media/458735O/catalogo-microesferas.pdf>. Acesso em: 04 de mar de 2020.
- 3M Brasil. **Microesferas de vidro ocas (Glass Bubbles)**. 2010. Disponível em: [https://www.3m.com.br/3M/pt\\_BR/3m-do-brasil/todos-os-produtos-3m-do-brasil/~Microesferas-de-Vidro-Ocas-3M-Glass-Bubbles-K1/?N=5002385+8711017+3293178636&rt=rud](https://www.3m.com.br/3M/pt_BR/3m-do-brasil/todos-os-produtos-3m-do-brasil/~Microesferas-de-Vidro-Ocas-3M-Glass-Bubbles-K1/?N=5002385+8711017+3293178636&rt=rud). Acesso em: 04 de mar de 2020.
- ABREU, Wanderson Marinho de. **Estudo da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) em vidros orgânicos: mel, corante caramelo e frutose**. Orientador: Antônio Valadão Cardoso. 2008. 168 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Ouro Preto, Escola de Minas, Rede Temática em Engenharia dos Materiais, Ouro Preto, 2008. Disponível em: [https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/2828/1/TESE\\_%20EstudoTemperaturaTransição.PDF](https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/2828/1/TESE_%20EstudoTemperaturaTransição.PDF). Acesso em: 07 de mar de 2020.
- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO – ANM. DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL BRASIL. **Anuário mineral brasileiro**. na, 2010. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro>. Acesso em: 09 de mar de 2020.
- AKERMAN, Mauro. **A cor do vidro**. 2018. Disponível em: <https://abceram.org.br/comissao-de-vidros/gotas-de-vidro/a-cor-do-vidro/>. Acesso em: 07 de mar de 2020.
- AKERMAN, Mauro. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. Publicação técnica. Centro técnico de elaboração do vidro. Saint-Gobain, Vidros-Brasil, p. 14-65, 2000. Disponível em: [http://www.dimensaodigital.com.br/ufpr/cf361/vidro\\_SaintGobain.pdf](http://www.dimensaodigital.com.br/ufpr/cf361/vidro_SaintGobain.pdf). Acesso em: 06 de março de 2020.
- ALVES, Oswaldo Luiz; DE FÁTIMA GIMENEZ, Iara; MAZALI, Italo Odone. **A arte de fazer vidro**. Cadernos Temáticos de Química na Nova Escola, Vidro, p. 13-24, 2001. Disponível em: <https://www.ft.unicamp.br/~mariaacm/ST114/vidros.pdf>. Acesso em: 06 de mar de 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 16184. **Sinalização horizontal viária- Esferas e Microesferas de vidro- Requisitos e métodos de ensaio**. ABNT. 2013. 29p. Disponível em: <https://www.target.com.br/produtos/normas-tecnicas/43075/nbr16184-sinalizacao-horizontal-viaria-esferas-e-microesferas-de-vidro-requisitos-e-metodosde-ensaio>. Acesso em: 05 de fev de 2020.
- AVILA, L. F.; NALIN, M.; CESCATO, Lucila. Measurement of phase and amplitude modulations in Sb-based films. In: Nanostructured Thin Films II. 2009, San Diego. **International Society for Optics and Photonics**, 2009. p. 74040W. Disponível em: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/7404/74040W/Measurement-of-phase-and-amplitude-modulations-in-Sb-based-films/10.1117/12.825143.full>. Acesso em: 09 de mar de 2020.

BACHA, Marcelo Gomes. **Sinterização de vidro soda-cal-sílica comercial assistida por campo elétrico**. Orientador: Eduardo Belini Ferreira. São Carlos. 2017. 56 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia, Rede Temática em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais, São Carlos, 2017. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18158/tde-17082017-111528/publico/TeseBachaMarceloGomesCorrigSimplif.pdf>. Acesso em: 07 de mar de 2020.

BARBOZA, Ana Cláudia Rueda Nery. **Polipropileno carregado com microesferas ocas de vidro**. Orientador: Marco-Aurelio de Paoli. Campinas. 2002. 85 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2002. Disponível em: [http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/248620/1/Barboza\\_AnaClaudiaRuedaNery\\_M.pdf](http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/248620/1/Barboza_AnaClaudiaRuedaNery_M.pdf). Acesso em: 05 de fev de 2020.

BARROS FILHO, Eraldo Cordeiro. **Estudo do processo de esferolização de partículas vítreas visando à aplicação em radioterapia interna seletiva**. Orientador: José Roberto Martinelli. 2012. 116 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares. Disponível em: [http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Eraldo%20Cordeiro%20Barros%20Filho\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Eraldo%20Cordeiro%20Barros%20Filho_M.pdf). Acesso em: 06 de mar de 2020.

BARROS FILHO, E. C.; SENE, F. F.; MARTINELLI, J. R. Study of the spheronization process of glass particles for internal selective radiotherapy application. In: Materials Science Forum. 2012, Florianópolis. **Trans Tech Publications Ltd**, 2012. p. 1205-1210. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/4158/18687.pdf?sequence=1>. Acesso em: 05 de fev de 2020.

BESSMERTNYI, V. S. et al. Production of glass microspheres using the plasma-spraying method. **Glass and ceramics**, v. 58, n. 7-8, p. 268-269, 2001. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1012882522621>. Acesso em: 06 de mar de 2020.

CHIANG, Yet-Ming; BIRNIE, Dunbar P.; KINGERY, W. David. **Physical ceramics**. New York: J. Wiley, 1997. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/1b5e/60b88972bfc6190aa8027a722815e3f2d830.pdf>. Acesso em: 07 de mar de 2020.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos, v.7, Safra 2019/20, oitavo levantamento**. Brasília, p. 1-66, maio de 2020. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 26 de mai de 2020.

CRUZ, Tomaz Teodoro da. **Caracterização de depósitos de areia da Bacia Sedimentar de Taubaté para a fabricação de vidros**. Orientador: Henrique Kahn. São Paulo. 2011. 104 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia) – Universidade de São Paulo, Departamento de Minas e de Petróleo, 2011, São Paulo. Disponível em: [https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-31052011-150219/publico/Dissertacao\\_Tomaz\\_Teodoro\\_Cruz.pdf](https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3134/tde-31052011-150219/publico/Dissertacao_Tomaz_Teodoro_Cruz.pdf). Acesso em: 13 de mar de 2020.

DALAI, Sridhar et al. Preparation and characterization of hollow glass microspheres (HGMs) for hydrogen storage using urea as a blowing agent. **Microelectronic engineering**, v. 126, p. 65-70, 2014. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016793171400269X>. Acesso em: 29 de mai de 2020.

DELLA, Viviana Possamai; KÜHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química nova**, v. 24, n. 6, p. 778-782, 2001. Disponível em:

[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422001000600013&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422001000600013&script=sci_arttext). Acesso em: 07 de mar de 2020.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos Agro-industriais: cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22-25, 2005. Disponível em:

<https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/587657227f8c9d6e028b46cb/pdf/ci-10-2-587657227f8c9d6e028b46cb.pdf>. Acesso em: 13 de mar de 2020.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS E RODAGEM - DNER-EM 373.

**Microesferas de vidro retrorrefletivas para sinalização horizontal rodoviária**. DNER. 2000. 5p. Disponível em: <http://ipr.dnit.gov.br/normas-e-manuais/normas/especificacao-de-material-em/dner-em373-00.pdf>. Acesso em: 02 de mar de 2020.

DIAS, Sandra Tessutti. **Efeitos fotoinduzidos em vidros e filmes de fosfato de antimônio dopado com chumbo e fosfato de antimônio dopado com cromo**. Orientador: Máximo Siu Li. São Carlos. 2010. 86 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, 2010, São Carlos. Disponível em: [https://teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-10032010-154039/publico/dissertacao\\_corrigida.pdf](https://teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-10032010-154039/publico/dissertacao_corrigida.pdf). Acesso em: 09 de mar de 2020.

DONALD, Scott B.; SWINK, Amy M.; SCHREIBER, Henry D. High-iron ferric glass. **Journal of non-crystalline solids**, v. 352, n. 6-7, p. 539-543, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309306000196>. Acesso em: 13 de mai de 2020.

FELISBERTO, Camila Benini. **Rendimento e cor de selênio e seus compostos na coloração de vidros sodo-cálcicos**. Orientador: Samuel M. Toffoli. 2006. 90 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia) – Universidade de São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006, São Paulo. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-19042007-141556/publico/DissertacaoVRev.pdf>. Acesso em: 07 de mar de 2020.

FOLETTTO, Edson Luiz et al. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055-1060, 2005. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000600021&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000600021&script=sci_arttext). Acesso em: 06 de mar de 2020.

GIMENEZ, Iara de Fátima Gimenez; MAZALI, Italo Odone; LUIZ, Oswaldo.

**Transformação de Fase em Vidros**. Disponível em: [http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia\\_lqes\\_meprotec\\_transformacao\\_vidro.pdf](http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_transformacao_vidro.pdf). Acesso em: 07 de mar de 2020.

GONÇALVES, Jaderson Luis dos Santos. **Fabricação de vidros utilizando sílica proveniente da cinza da casca do arroz**. Orientador: Jacson Weber de Menezes. 2019. 65p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia) – Universidade Federal do Pampa, 2019, Alegrete. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br/handle/rii/4888>. Acesso em: 06 de mar de 2020.

HÄFELI, Urs. Radioactive microspheres for medical applications. In: Physics and chemistry basis of biotechnology, 2001, Dordrecht. **Springer**, Dordrecht, 2001. p. 213-248. Disponível em: [https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F0-306-46891-3\\_9.pdf](https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F0-306-46891-3_9.pdf). Acesso em: 30 de mai de 2020.

HALLIDAY, D., RESNICK, R. & KRANE, K. S, **Fundamentos de Física**. Volume 4. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2014. Disponível em: [https://www.skoob.com.br/livro/216012#=\\_](https://www.skoob.com.br/livro/216012#=_). Acesso em: 12 de mar de 2020.

HELMENSTINE, A. M. 2018. **Colored Glass Chemistry. About: Chemistry**. Disponível em: <http://chemistry.about.com/cs/inorganic/a/aa032503a.htm>. Acesso em: 07 de mar de 2020.

HOUSTON, David Fairchild. **Rice: Chemistry and Technology**. American Association of Cereal Chemists, 1972. Disponível em: <http://www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=LVV.xis&method=post&formato=2&cantidad=1&expresion=mfn=002153>. Acesso em: 13 de mar de 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE ESTATÍSTICA – IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**, 2020. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistemico-da-producao-agricola.html?=&t=resultados>. Acesso em: 02 de mai de 2020.

INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ – IRGA. **Produção municipal safra 2016/2017**, 2018. Disponível em: <http://stirga2018-admin.hml.rs.gov.br/upload/arquivos/201805/21164049-produtividade-municipios-safra-2016-e-2017-final.pdf>. Acesso em: 26 de mai de 2020.

INTEBRA. **Microesferas de vidro**. Disponível em: <https://intebra.com.br/microesfera-vidro/>. Acesso em 04 de março de 2020.

KARASU, Bekir et al. The latest developments in glass science and technology. **El-Cezeri Journal of Science and Engineering**, v. 4, n. 2, p. 209-233, 2017. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/317348148\\_The\\_Latest\\_Developments\\_in\\_Glass\\_Science\\_and\\_Technology](https://www.researchgate.net/publication/317348148_The_Latest_Developments_in_Glass_Science_and_Technology). Acesso em: 06 de mar de 2020.

KOPP, Victória Vieira et al. Aproveitamento da sílica da cinza da casca do arroz para obtenção de vidro bioativo. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 7, n. 2, 2016. Disponível em: <http://200.132.146.161/index.php/siepe/article/view/16970/6018>. Acesso em: 09 de mar de 2020.

LONG, Brian T.; PETERS, Lyle J.; SCHREIBER, Henry D. Solarization of soda–lime–silicate glass containing manganese. **Journal of non-crystalline solids**, v. 239, n. 1-3, p. 126-

130, 1998. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309398007285>. Acesso em: 02 de jun de 2020.

LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antonio Freitas. **Areia industrial**. 2008.

Disponível em:

<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1094/1/05%20AREIA%20INDUSTRIAL%20%28revisado%20Fernando%20e%20Adao%29.pdf>. Acesso em 02 de mar de 2020.

MAIA, B. G. O. et al. Caracterização de Vidros Sódico-cálcicos Produzidos a Partir de Resíduos Sólidos. **Cerâmica Industrial**, v. 22, n. 2, p. 32-39, 2017. Disponível em:

<https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/10.4322/cerind.2017.013/pdf/ci-22-2-32.pdf>. Acesso em: 09 de mar de 2020.

MARÇAL, R. L. S. B. **Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos da indústria de rochas ornamentais**. Orientador: Luis Henrique Leme Louro. 2011. 79 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciências e Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, 2011, Rio de Janeiro. Disponível em:

[www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/mec2011/Dissert\\_RuMar.pdf](http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/mec2011/Dissert_RuMar.pdf). Acesso em: 07 de mar de 2020.

MINELLY, John; ELLISON, Adam. Applications of antimony–silicate glasses for fiber optic amplifiers. **Optical Fiber Technology**, v. 8, n. 2, p. 123-138, 2002. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1068520002000044>. Acesso em: 09 de mar de 2020.

MISHRA, DEBASMITA. **A study on thermal and dielectric characteristics of solid glass microsphere filled epoxy composites**. Orientador: Alok Satapathy. 2014. 142 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Mecânica) – National Institute of Technology

Rourkela (India), Departament of Mechanical Engineering, 2014, Roukerla. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/53189112.pdf>. Acesso em: 05 de mar de 2020.

NALIN, Marcelo et al. Antimony oxide based glasses. **Journal of non-crystalline solids**, v. 284, n. 1-3, p. 110-116, 2001. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002230930100388X>. Acesso em: 09 de mar de 2020.

OUANNES, Karima et al. Antimony oxide based glasses, novel laser materials. **Optical Materials**, v. 65, p. 8-14, 2017. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346716306437>. Acesso em: 09 de mar de 2020.

PERES, Cindy Yuri Ueki. **Concreto com adição de microesferas ocas de vidro**. Orientador: Antônio Hortêncio Munhoz Junior. 2014. 97 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, Escola de Engenharia, 2014, São Paulo. Disponível em: <http://tede.mackenzie.br/jspui/handle/tede/1343>. Acesso em: 26 de mai de 2020.

PONCIANO, Pedro Paulo. **Estudo do desempenho de rejunte fabricado com agregado de microesferas de vidro**. Orientador: Antônio Neves Carvalho Júnior. 2011. 129 p. Dissertação

de Mestrado (Mestre em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2011, Belo Horizonte. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/ISMS-8ZVGYQ>. Acesso em: 04 de mar de 2020.

POTTERS, Industries LLC. **High Performance Solid Glass Polymer Additives**. 2013. Disponível em: [https://www.brenntag.com/media/documents/bsi/product\\_data\\_sheets/material\\_science/potters/spheriglass\\_a\\_and\\_e\\_series\\_pds.pdf](https://www.brenntag.com/media/documents/bsi/product_data_sheets/material_science/potters/spheriglass_a_and_e_series_pds.pdf). Acesso em 05 de março de 2020.

RASZEWSKI, Fabienne. **Photo-Induced Outgassing of Hollow Glass Microspheres**. Orientador: James E. Shelby. 2007. 218 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciência do Vidro) – New York State College of Ceramics at Alfred University, Kazuo Inamori School of Engineering, 2007, New York. Disponível em: <https://aura.alfred.edu/handle/10829/7367>. Acesso em: 29 de mai de 2020.

ROCHA, Fábio RP; TEIXEIRA, Leonardo SG. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 807-812, 2004. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000500021&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000500021&script=sci_arttext). Acesso em: 10 de mar de 2010.

SCHWAB, Maria Selma Freitas. **Estudo do desempenho dos materiais de demarcação viária retrorrefletivos**. Orientador: José de Cássia Franco Afonso. 1999. 160 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Redemat, 1999, Belo Horizonte. Disponível em: <https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2792>. Acesso em: 05 de fev de 2020.

SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2. ed. [S.l.]: The Royal Chemistry, 1997. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/ebook/978-0-85404-639-3>. Acesso em: 06 de mar de 2020.

SIDEL, Salmo Moreira. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema (20-x) Li<sub>2</sub>O-80TeO<sub>2</sub>-xWO<sub>3</sub>**. Orientador: Keizo Yukimitu. 2006. 93 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia da Ilha Solteira, 2006, Ilha Solteira. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/91991>. Acesso em: 07 de mar de 2020.

SILVA, André Diniz Rosa da. **Preparação e caracterização de um novo sistema vítreo multicomponente a base de óxido de boro**. Orientador: Antônio Carlos Hernandes. 2013. 96 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, 2013, São Carlos. Disponível em: [https://teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-06052013-192859/publico/dissertacao\\_andredrs.pdf](https://teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-06052013-192859/publico/dissertacao_andredrs.pdf). Acesso em: 13 de mar de 2020.

SILVA, Laureano et al. **Utilização de microesferas ocas de vidro na aditivação de concreto**. Orientador: Antônio Hortêncio Munhoz Júnior. 2013. 109 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2013, São PAulo. Disponível em: <http://tede.mackenzie.br/jspui/bitstream/tede/1333/1/Laureano%20Silva.pdf>. Acesso em: 26 de mai de 2020.

SMEDSKJAER, Morten M. et al. Topological principles of borosilicate glass chemistry. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, n. 44, p. 12930-12946, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp208796b>. Acesso em: 07 de mar de 2020.

SOUZA, Juliana Pereira de. **Estudo da sinterização de vidros aluminossilicatos por calorimetria exploratória diferencial**. Orientador: Eliana Navarro dos Santos Muccilo. 2015. 74 p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciências de Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2015, São Paulo. Disponível em: [http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Juliana%20Pereira%20de%20Souza\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Juliana%20Pereira%20de%20Souza_M.pdf). Acesso em: 05 de fev de 2020.

SRISITTIPOKAKUN, N. et al. Coloration in Soda-Lime-Silicate Glass System Containing Manganese. In: *Advanced Materials Research*. 2010. **Trans Tech Publications Ltd**, 2010. p. 206-209. Disponível em: <https://www.scientific.net/AMR.93-94.206>. Acesso em: 02 de jun de 2020.

THIEMSORN, W. et al. Influence of glass basicity on redox interactions of iron-manganese-copper ion pairs in soda-lime-silica glass. *Glass Physics and Chemistry*, v. 34, n. 1, p. 19-29, 2008. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1087659608010033>. Acesso em: 13 de mai de 2020.

TOFFOLI, Samuel. **Estrutura e formação dos vidros**. Fundamentos de Ciência e Engenharia de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Disponível em: [http://www.pmt.usp.br/PMT5783/AulaCerâmica3\(Vidros\)-2014.pdf](http://www.pmt.usp.br/PMT5783/AulaCerâmica3(Vidros)-2014.pdf). Acesso em 07 de março de 2020.

TONG, Jufang et al. Fabrication of glass microspheres using the powders floating method. In: 2009 Symposium on Photonics and Optoelectronics. 2009, Wuhan. **IEEE**, 2009. p. 1-3. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5230099/>. Acesso em 06 de março de 2020.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE – USDA. Foreign Agricultural Service. **Brazil: Grain and Feed Annual**. April, 2020. Disponível em: <https://www.fas.usda.gov/data/brazil-grain-and-feed-annual-6>. Acesso em 26 de maio de 2020.

VICENTE, Fábio Simões de. **Estudo da mudança estrutural fotoinduzida em filmes de vidros a base de polifosfato de antimônio**. Orientador: Máximo Siu Li. 2004. 181 p. Tese de Doutorado (Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, 2004, São Carlos. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-26052014-104432/en.php>. Acesso em: 18 de fev de 2020.

VILLAR, Patricio Méndez del. **Informativo mensal do mercado mundial do arroz – janeiro 2020**. 2020. Disponível em: [http://www.infoarroz.org/portal/uploadfiles/20200216083928\\_15\\_ia0120pt.pdf](http://www.infoarroz.org/portal/uploadfiles/20200216083928_15_ia0120pt.pdf). Acesso em: 26 de mai de 2020.

WATKINS, Ignacio Gana; PRADO, Miguel. Mechanical properties of glass microspheres. *Procedia Materials Science*, v. 8, p. 1057-1065, 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812815001698>. Acesso em: 02 de mai de 2020.

**APÊNDICE A – DETALHAMENTO DO APARATO EXPERIMENTAL**

Figura 39 – Detalhamento base metálica

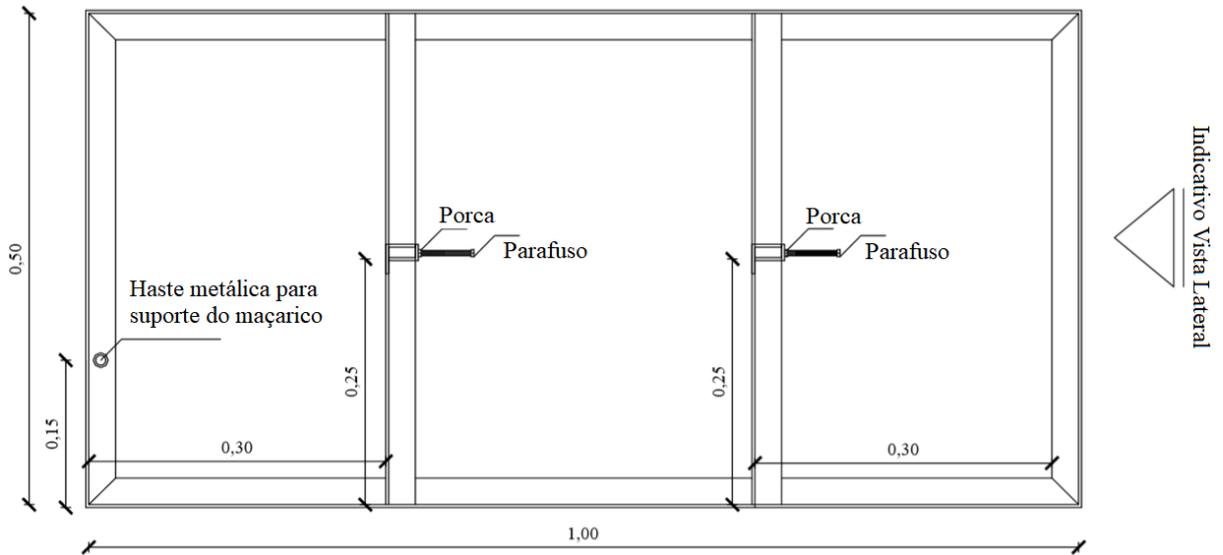
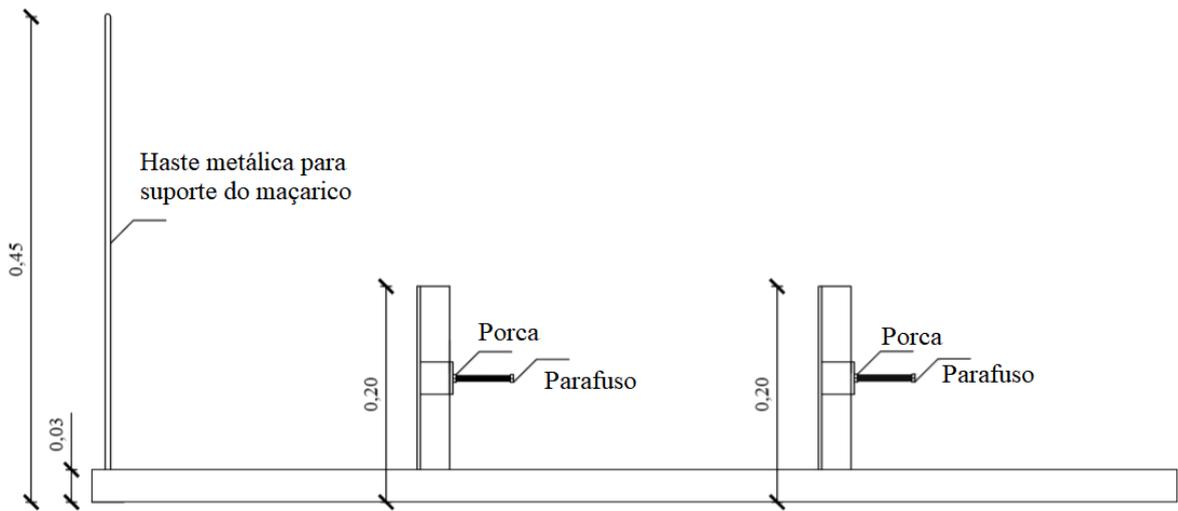
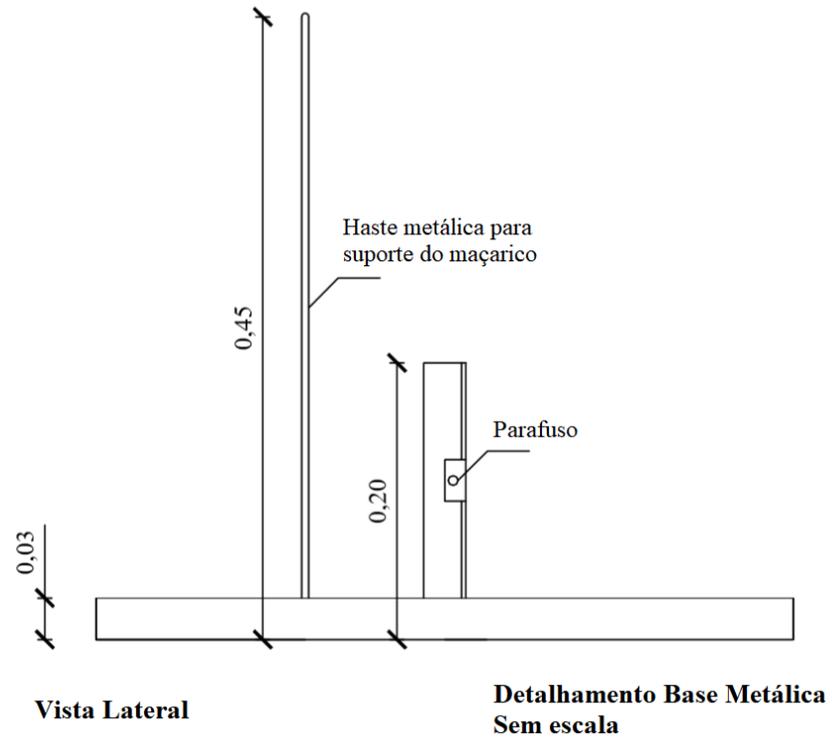
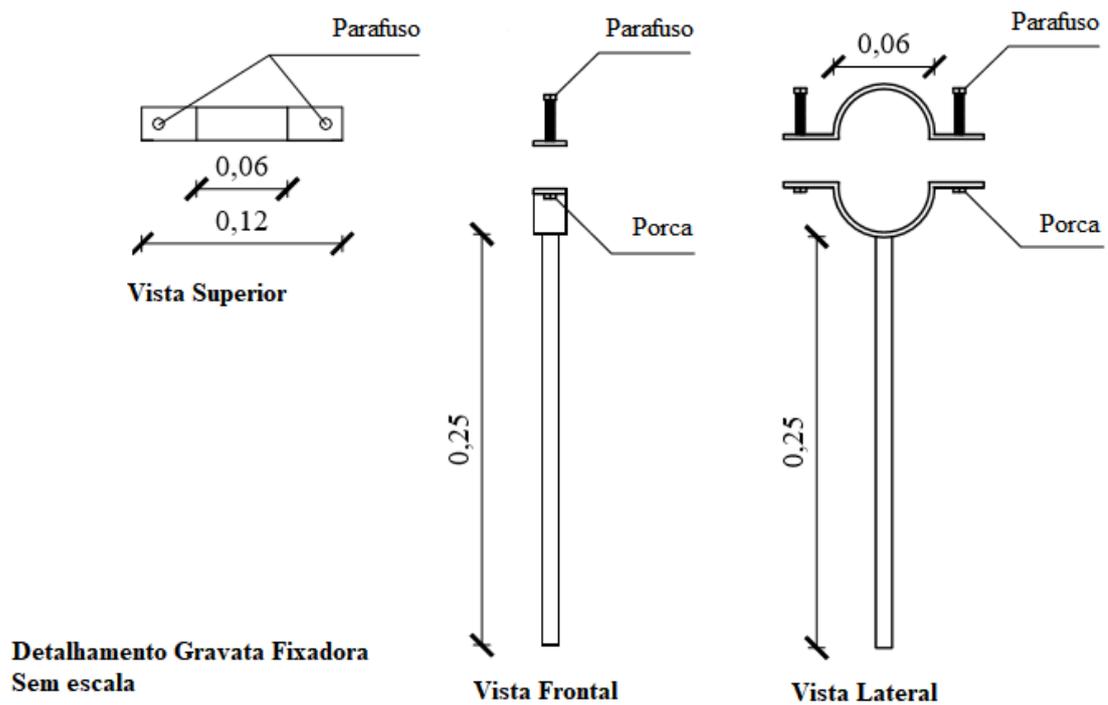
**Vista Superior****Vista Frontal**

Figura 39 – Detalhamento base metálica (continuação)



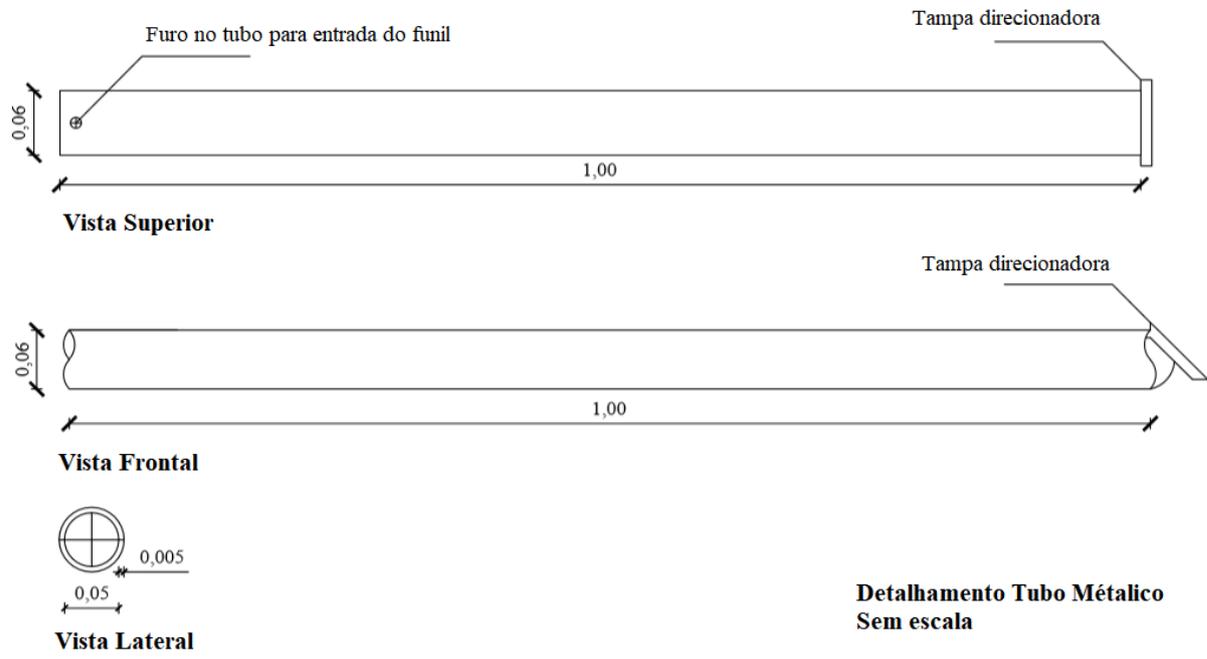
Fonte: Autor.

Figura 40 – Detalhamento gravata fixadora



Fonte: Autor.

Figura 41 – Detalhamento tubo metálico



Fonte: Autor.