

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

ANDRÉ LUCAS TOMÁS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS VÍTREAS DE
DIFERENTES CORES PRODUZIDAS A PARTIR DE VIDROS RECICLADOS PARA
A SINALIZAÇÃO VIÁRIA**

ALEGRETE/RS

2024

ANDRÉ LUCAS TOMÁS

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS VÍTREAS DE DIFERENTES
CORES PRODUZIDAS A PARTIR DE VIDROS RECICLADOS PARA A SINALIZAÇÃO
VIÁRIA

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/RS

2024

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) .

T655p Tomas, André Lucas

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS VÍTREAS DE
DIFERENTES CORES PRODUZIDAS A PARTIR DE VIDROS RECICLADOS PARA
A SINALIZAÇÃO VIÁRIA / André Lucas Tomas.

77 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM ENGENHARIA, 2024.

"Orientação: Jacson Weber de Menezes".

1. Microesferas de vidro. I. Título.

ANDRÉ LUCAS TOMÁS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROESFERAS VÍTREAS DE DIFERENTES CORES
PRODUZIDAS A PARTIR DE VIDROS RECICLADOS PARA A SINALIZAÇÃO VIÁRIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação 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: 29/03/2024.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Jacson Weber de Menezes

Orientador
(UNIPAMPA)

Prof. Dr. Luis Fernando de Ávila

(IFT-UNICAMP)

Prof. Dr. Luis Enrique Gomez Armas
(UNIPAMPA)



Assinado eletronicamente por **JACSON WEBER DE MENEZES, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 31/03/2024, às 22:05, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **LUIS ENRIQUE GOMEZ ARMAS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 31/03/2024, às 22:21, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Luis fernando de Avila, Usuário Externo**, em 01/04/2024, às 09:30, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1406346** e o código CRC **F7A75142**.

Dedico este trabalho especialmente a minha mãe e a minha futura esposa por estarem sempre presentes em minha vida em diversas dificuldades, aos meus familiares e amigos que sempre me apoiaram e me incentivaram a crescer. Dedico também a todos os mestres e doutores que dividiram sua sabedoria comigo e tornaram este trabalho possível.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado o dom da vida, a força de vontade e a saúde de sempre seguir em frente, superar todas as dificuldades, desafios e sempre continuar firme nas minhas jornadas. Aos meus pais Lucas Mare e Angelina Tomás, a minha irmã Laurinda Angelina Tomás, sobrinhos e aos meus primos, aos quais dedico este trabalho, obrigado por todo amor, carinho e confiança.

Aos meus tios, Adriano Machute, Augusto Meque Zava, José Zava Chimonga, Manuel Jonasse, janeiro Manuel, Ana Chuma Maria, Luísa Tomás, Margarida Miranda e Emília Ngavahe José Muchacuari, também contribuíram significativamente na educação, formação e em crescimento acadêmico, sempre serei grato por suas contribuições. A minha companheira Benilde Benildo Inguane, Cunhado Shelton Inguane e a minha sogra Micaela Rafael que sempre apoiaram incansavelmente, pelo companheirismo, amizade, carinho, incentivo e compreensão.

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 colegas Thauan, Félix e Carla por ter ajudado muito na construção de um aparato que permitiu gerar microesferas de diâmetro maior.

Ao programa PROAFRI e Capes pela concessão da bolsa de estudos, minha eterna gratidão.

Aos amigos Yago Prates e sua esposa Cristina Prates, Jerónimo Jaquessene, João Manuel Siteo e Paulo Jacaras Marques, pela amizade, apoio e por estarem sempre dispostos a ajudar no que fosse preciso. Em especial ao Neto Pascoal e Abdul Luís Assane pela grande ajuda nas ideias, materiais e conhecimentos cedidos para realização da pesquisa. 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.

“Se África fosse governada por líderes sábios, humildes e abertos ao desenvolvimento, seria um continente de primeiro mundo por transbordar recursos disponíveis nela contidos”.

Autoria própria.

RESUMO

A sinalização viária consiste em um instrumento imprescindível nas rodovias, pois permite aos condutores uma melhor visualização da via, mesmo em condições adversas de tempo e iluminação. Para que a visibilidade da rodovia seja mais eficiente, a demarcação deve ser retrorrefletiva. A retrorrefletividade ocorre quando microesferas são colocadas na tinta e ficam expostas à iluminação dos veículos. Dentre os diversos tipos de microesferas, as do tipo IB, de acordo com a norma NBR 16184:2021, possuem diâmetro majoritariamente entre 63 a 212 μ m e são misturadas à tinta antes de sua aplicação. Conforme esta mesma norma, as microesferas devem ser incolores para utilização em sinalização viária. Neste sentido, este trabalho visa produzir e caracterizar microesferas vítreas de diferentes cores a partir de vidros reciclados, visando avaliar a influência da cor dos vidros nas medidas de retrorrefletividade. Mais especificamente, foram produzidas microesferas através do método de chama horizontal considerando vidros de garrafas reciclados nas cores verde, âmbar e incolor. Para verificar a qualidade das microesferas produzidas, estas foram comparadas com microesferas de mesmo tipo comerciais, considerando principalmente a morfologia, distribuição granulométrica e as medidas de retrorrefletividade. Os resultados mostram que as medidas de retrorrefletividade são similares para as cores avaliadas neste trabalho, o que permite concluir que as microesferas do Tipo IB poderiam ser fabricadas e comercializadas em todas as cores, o que ajudaria entre outras coisas a aumentar a reciclagem de garrafas coloridas no Brasil.

Palavras-Chave: Vidros reciclados. Microesferas. Retrorrefletividade. Sinalização viária.

ABSTRACT

Road signage is an essential instrument on highways, as it allows drivers a better view of the road, even in adverse weather and lighting conditions. In order to increase the road visibility, the demarcation must be retroreflective. Retroreflectivity occurs when microspheres (microbeads) are placed in the paint and exposed to vehicle lighting. Among the different types of microspheres, type IB, according to the NBR 16184:2021 standard, mostly have a diameter between 63 and 212 μm , and are mixed with the paint before application. According to this same standard, microspheres must be colorless for use in road signs. In this sense, this work aims to produce and characterize glass microspheres of different colors from recycled glass, aiming to evaluate the influence of glass color on retroreflectivity measurements. More specifically, microspheres were produced using the horizontal flame method considering recycled bottle glass in green, amber and colorless colors. To verify the quality of the microspheres produced, they were compared with commercial microspheres of the same type, considering mainly the morphology, particle size distribution and retroreflectivity measurements. The results show that the retroreflectivity measurements are similar for the colors evaluated in this work, which allows us to conclude that Type IB microspheres could be manufactured and sold in all colors, which would help, among other things, to increase the recycling of colored bottles in Brazil.

Keywords: Recycled glass. Microspheres. Retroreflectivity. Road signs. Recycled glass.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Cadeia do Vidro. | 22 |
| Figura 2 - Representação esquemática da estrutura de vidro silicato sódico. | 26 |
| Figura 3 - Funções dos óxidos na matriz vítrea. | 32 |
| Figura 4 - Retrorreflexão. | 34 |
| Figura 5 - Geometria de 30 m com ângulo de incidência e distância. | 35 |
| Figura 6 - Geometria de 15 m (Adotada, no Brasil). | 36 |
| Figura 7 - Etapa do procedimento experimental. | 38 |
| Figura 8 - Garrafas de diferentes cores utilizadas na produção de microesferas sendo: a) incolor, b) verde, e c) âmbar ou marrom. | 39 |
| Figura 9 - Espectrofotômetro Bel Engineering UV - M51 | 40 |
| Figura 10 - Amostra de vidro (a) incolor, (b) verde e c) marrom. | 41 |
| Figura 11 - - Equipamento utilizado para realizar as medidas de fluorescência de raios X. | 42 |
| Figura 12 - (a) Equipamento de moinho de bolas e (b) bolas esféricas de Alumina. | 43 |
| Figura 13 - Setups utilizados para fabricação das microesferas. (a) Setup 1, (b) setup 2. | 46 |
| Figura 14 - Microesferas (a) verde; (b) incolores; e (c) âmbar | 46 |
| Figura 15 - Microscópio óptico e imagem capturada pela CCD utilizando o software ISCapture. | 49 |
| Figura 16 - Retrorrefletômetro e placa de medição. | 51 |
| Figura 17 - Equipamento Easylux Clássico Horizontal para medidas de retrorefletividade. | 52 |
| Figura 18 - Espectros de transmitância para os vidros de garrafas de cores âmbar, verde e incolor. | 54 |
| Figura 19 - Espectros de transmitância para os vidros de garrafas de cores âmbar, verde e incolor, considerando uma espessura de 300 μm | 55 |
| Figura 20 - Típicas morfologias encontradas após o processo de fabricação das microesferas | 57 |
| Figura 21 - Imagem mostrando a forma que foi coletado os dados para avaliação da distribuição granulométrica. | 59 |
| Figura 22 - Imagem mostrando a alta seletividade das microesferas produzidas. | 60 |

| | |
|---|----|
| Figura 23 - Gráficos de distribuição granulométrica para as faixas de peneiras selecionadas considerando as microesferas comerciais onde (a) $63 \leq d \leq 75$, (b) $106 \leq d \leq 125$, (c) $150 \leq d \leq 180$ e (d) $212 \leq d \leq 250$ | 61 |
| Figura 24 - Gráficos de distribuição granulométrica para as faixas de peneiras selecionadas considerando as microesferas de vidros reciclados incolores onde (a) $63 \leq d \leq 75$, (b) $106 \leq d \leq 125$, (c) $150 \leq d \leq 180$ e (d) $212 \leq d \leq 250$ | 62 |
| Figura 25 - Gráficos de distribuição granulométrica para as faixas de peneiras selecionadas considerando as microesferas de vidros reciclados de cor âmbar onde (a) $63 \leq d \leq 75$, (b) $106 \leq d \leq 125$, (c) $150 \leq d \leq 180$ e (d) $212 \leq d \leq 250$ | 63 |
| Figura 26 - Gráficos de distribuição granulométrica para as faixas de peneiras selecionadas considerando as microesferas de vidros reciclados de cor verde onde (a) $63 \leq d \leq 75$, (b) $106 \leq d \leq 125$, (c) $150 \leq d \leq 180$ e (d) $212 \leq d \leq 250$ | 64 |
| Figura 27 - Gráfico de distribuição granulométrica onde as linhas pontilhadas representam os limites da norma e a linha laranja representa os percentuais de microesferas comerciais para cada tamanho de abertura. | 68 |
| Figura 28 - Gráfico de distribuição granulométrica do vidro verde utilizando massas com os mesmos percentuais encontrados para as microesferas comerciais..... | 69 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Funções e características dos principais óxidos utilizados na produção de vidros. ... | 26 |
| Tabela 2 - Composição das principais famílias de vidros a base de sílica. | 28 |
| Tabela 3 - Óxidos formadores, modificadores e intermediários de estrutura vítreas. | 31 |
| Tabela 4 - Principais óxidos colorantes usados em vidros comerciais bem como a cor correspondente. | 33 |
| Tabela 5 - Fatores que influenciam a retrorreflexão das microesferas. | 35 |
| Tabela 6 - Granulometria das microesferas de vidro – Série ABNT e DNER. | 37 |
| Tabela 7 - Intervalos granulométricos usados para fabricação das microesferas para todas as cores de vidro incluindo as microesferas comerciais. | 44 |
| Tabela 8 - Níveis de confiança e correspondente escore Z associado. | 48 |
| Tabela 9 - Composição química dos vidros de garrafa. | 56 |
| Tabela 10 - Morfologia das microesferas comerciais e de vidros incolores. | 58 |
| Tabela 11 - Morfologia das microesferas de vidros âmbar e verde. | 58 |
| Tabela 12 - Dados numéricos referentes as faixas granulométricas avaliadas. | 65 |
| Tabela 13 - Retrorrefletividade em função do diâmetro para cada cor, sem a tinta. | 66 |
| Tabela 14 - Retrorrefletividade em função do diâmetro para cada cor, com a tinta. | 67 |
| Tabela 15 - Retrorrefletividade em função do diâmetro conforme a norma. | 69 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIVIDRO – Associação Brasileira das Indústrias de Vidro

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRAVIDRO – Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidros Planos.

ASTM- American Society for Testing and Materials

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem

CEN- Comité Europeu de Normalização

DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes

FRX- Fluorescência de Raios- X

GLP – Gás liquefeito de petróleo

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

MDF- Fibras de Média Densidade

UV – Ultravioleta

Vis- Visível

Al_2O_3 - Óxido de Alumínio

As_2O_3 – Óxido de Arsenio

B_2O_3 – Óxido de Boro

Cr_2O_3 – Óxido de Cromo

Fe_2O_3 - Óxido de Ferro

P_2O_5 – Óxido de Fósforo

SiO_2 - Óxido de Silício

Na_2O - Óxido de Sódio

K_2O - Óxido de Potássio

Li_2O - Óxido de Lítio

TiO_2 – Óxido de Titânio

ZrO_2 – Óxido de Zircônio

ZnO – Óxido de Zinco

PbO – Óxido de Chumbo

CaO – Óxido de Cálcio

BaO- Óxido de Bário

MgO – Óxido de Magnésio

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 1.1 | Objetivo Geral..... | 17 |
| 1.2 | Objetivos Específicos | 17 |
| 1.3 | Justificativa..... | 18 |
| 1.4 | Organização do Trabalho | 19 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 20 |
| 2.1 | Conceito de Reciclagem | 20 |
| 2.1.1 | Reciclagem de vidro..... | 20 |
| 2.1.2 | Oportunidades e desafios | 23 |
| 2.2 | Conceito do vidro e óxidos presentes na fabricação..... | 25 |
| 2.2.1 | Tipos de vidros à base de sílica fabricados pela indústria..... | 27 |
| 2.2.2 | Teoria Estrutural da Formação Vítreo | 30 |
| 2.2.3 | Influência da oxidação e redução na coloração do vidro..... | 32 |
| 2.3 | Microesferas de vidro na sinalização viária horizontal..... | 34 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 38 |
| 3.1 | ETAPA 1..... | 39 |
| 3.1.1 | Coleta e seleção das garrafas..... | 39 |
| 3.1.2 | Análise óptica e composicional..... | 40 |
| 3.2 | ETAPA 2..... | 43 |
| 3.2.1 | Moagem e seleção granulométrica..... | 43 |
| 3.3 | ETAPA 3..... | 44 |
| 3.3.1 | Produção das microesferas..... | 44 |

| | | |
|-------|---|----|
| 3.3.2 | Distribuição granulométrica e análise morfológica | 47 |
| 3.4 | ETAPA 4..... | 50 |
| 3.4.1 | Pintura e deposição das microesferas | 50 |
| 4 | RESULTADOS..... | 53 |
| 4.1 | Avaliação dos espectros Uv-Vis e composição química | 53 |
| 4.2 | Morfologia e distribuição granulométrica das microesferas | 56 |
| 4.3 | Medidas de retrorrefletividade..... | 65 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 70 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 72 |

1 INTRODUÇÃO

O vidro é um dos produtos mais utilizados no dia a dia em uma grande variedade de formas e embalagens. Após a sua utilização, este pode passar por um processo de reciclagem e ser reutilizado novamente. Existem muitos benefícios da reciclagem do vidro, onde pode-se destacar a redução da quantidade de resíduos em aterros sanitários, já que o vidro pode ser 100% reciclado (Pinto et al., 2008), bem como a não utilização de matéria prima virgem, o que beneficia os cursos e leitos de rios onde se extrai a areia, que é o principal elemento na produção de vidros em geral (Neto et al., 2014). Em particular, para cada tonelada de vidro reciclado, economiza-se 1,2 tonelada de matéria-prima (Compromisso Empresarial Para Reciclagem, 2008). Além disso, o vidro feito de materiais reciclados pode reduzir em 20% a emissão de poluentes para o ar e em 50% para a água (Assis, 2006). O vidro reciclado possui todas as características do vidro normal e pode ser reutilizado inúmeras vezes sem perder suas propriedades e qualidade (Abividro, 2020). Ademais, a reciclagem do vidro gera renda para dezenas de milhares de pessoas no Brasil, que trabalham principalmente em cooperativas de catadores. Contudo, no Brasil, estima-se que apenas 47% do vidro produzido é reciclado (ABIVIDRO, 2018).

Dentre as várias aplicações de vidros reciclados pode-se destacar a utilização deste material na produção de microesferas para aplicação na sinalização viária. Os vidros reciclados são moídos em uma granulometria desejada, e usando métodos apropriados, são geradas as microesferas. Na sinalização horizontal viária, a utilização de microesferas visa amplificar a sinalização, como um efeito da retrorefletividade, que corresponde a reflexão das luzes dos faróis nas microesferas de volta para os olhos do motorista. A sinalização viária é fundamental porque está diretamente relacionada com a segurança rodoviária. O Departamento Nacional de Transportes e Infraestrutura - DNIT (2010) afirma que a sinalização permanente é instalada nas rodovias para fornecer, entre outros, placas com símbolos ou painéis, demarcações e, sinalização viária e instruções para alertar e orientar os usuários.

A norma NBR 16184:2021, a qual regulamenta as características dos diferentes tipos de microesferas aplicados à sinalização viária, diz que as microesferas devem ser “incolores”. Neste sentido, nem toda a diversidade de cores dos vidros pode ser utilizada nesta aplicação já

que as microesferas mantêm a coloração do vidro original, estando, portanto, fora do que descreve a norma. Uma vez que o principal efeito prático das microesferas está na retroreflexão das luzes dos faróis e visando a ampliação de reutilização de vidros de diferentes cores, faz-se necessário avaliar se de fato as microesferas devem ser incolores ou não. Neste sentido, um estudo visando as medidas de retroreflexão em função da coloração das microesferas acaba tornando-se importante já que resultados similares de retroreflexão para as diferentes cores de vidro abrem uma possibilidade de utilização de vidros reciclados além dos incolores descritos na norma NBR 16184:2021.

Desse modo, o presente trabalho tem como foco a produção de microesferas de vidro a partir de garrafas comerciais de distintas colorações, utilizando um aparato de chama horizontal. Com a produção de microesferas de diferentes cores, pretendeu-se avaliar o impacto da coloração nas medidas de retrorefletividade. Além disso, visando avaliar a qualidade das microesferas produzidas, estas foram comparadas com microesferas comerciais de mesma dimensão.

1.1 Objetivo Geral

Produzir microesferas, aplicadas à sinalização horizontal, do tipo IB de diferentes cores a partir de garrafas recicladas e comparar as medidas de retrorefletividade entre elas e microesferas comerciais de mesma classificação.

1.2 Objetivos Específicos

- ❖ Caracterizar os vidros de garrafas de diferentes cores através de espectroscopia Uv-Vis e fluorescência de raios X;

- ❖ Produzir microesferas do tipo IB otimizadas, considerando garrafas de diferentes cores (âmbar, verde e transparente), por meio do método de chama horizontal;
- ❖ Avaliar o processo produtivo do ponto de vista de granulometria e morfologia das microesferas, utilizando microscopia óptica, tendo a norma NBR 16184:2021 como referência;
- ❖ Avaliar a retrorefletividade das microesferas de diferentes diâmetros, contidas no mesmo tipo de classificação, sem considerar o efeito da tinta usada na sinalização horizontal;
- ❖ Avaliar a retrorefletividade das microesferas de diferentes diâmetros e cores considerando a tinta usada na sinalização horizontal;
- ❖ Comparar as medidas de retrorefletividade das amostras produzidas com microesferas comerciais de mesma classificação, com e sem a tinta.

1.3 Justificativa

A reciclagem do vidro desempenha um papel essencial na proteção do meio ambiente, pois reduz a necessidade de extrair recursos naturais e a acumulação de resíduos nas áreas urbanas. Os impactos positivos são significativos para a sociedade, a economia do país e a natureza. Isso traz benefícios como: menor contaminação do ar, da água e do solo; geração de renda através da venda de materiais recicláveis; redução nos custos de coleta urbana; aumento da vida útil dos aterros sanitários e preservação da natureza, reduzindo a necessidade de exploração de matérias-primas. Além disso, as embalagens de vidro podem ser reutilizadas completamente no ciclo de produção, sem perda de material. Além de reduzir o consumo de matérias-primas retiradas da natureza, a adição de fragmentos de vidro à mistura reduz o tempo e a temperatura de derretimento na produção de vidro, resultando em uma significativa redução no consumo de energia. Considerando que a utilização de vidros reciclados de garrafas de diversas cores pode ser utilizada para criar microesferas com diferentes tonalidades, o objetivo deste estudo é verificar se a cor do vidro realmente influencia na retrorefletividade das microesferas utilizadas na sinalização viária horizontal, mais especificamente, nas microesferas do Tipo I-B, de acordo com a norma NBR 16184:2021.

1.4 Organização do Trabalho

O presente trabalho está estruturado nos seguintes capítulos:

1. **Introdução:** neste capítulo é apresentada uma elucidação do tema que o trabalho abordará com os objetivos gerais e específicos;
2. **Revisão bibliográfica:** neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica da literatura existente em termos dos conceitos pertinentes ao tema do trabalho, abordando ainda a produção de vidros, a geração de microesferas e a aplicação destas no ramo da engenharia civil;
3. **Materiais e métodos:** este capítulo é composto pelos procedimentos, processos, materiais e equipamentos utilizados na execução da proposta do trabalho, descrevendo os experimentos para produção e análise das microesferas;
4. **Resultados:** neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos visando uma contribuição do tema para a sinalização horizontal.
5. **Considerações finais:** neste último capítulo descreve-se as conclusões do tema abordado nesta dissertação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De acordo com os objetivos apresentados no primeiro capítulo, foram investigadas as definições existentes, a matéria-prima comum para a produção de vidros, os métodos usuais de fabricação de microesferas, os conceitos relacionados à sinalização viária, o uso das microesferas na engenharia civil e estudos de pesquisa relacionados ao tema.

2.1 Conceito de Reciclagem

Reciclagem é o procedimento pelo qual qualquer material, após ter cumprido sua função original e ter sido separado dos resíduos, é reintegrado ao processo de produção e transformado em um novo produto. A reciclagem de resíduos sólidos tem implicações que abrangem as seguintes áreas (CALDERONI, 1999):

- ❖ Conservação e uso racional dos recursos naturais;
- ❖ Economia e preservação de energia;
- ❖ Criação de empregos;
- ❖ Desenvolvimento de novos produtos;
- ❖ Impacto nas finanças públicas;
- ❖ Melhoria do saneamento básico e proteção da saúde pública;
- ❖ Geração de renda.

2.1.1 Reciclagem de vidro

O vidro é um material amplamente utilizado em nosso cotidiano e pode ser utilizado como embalagens, vidros planos, fibras de vidro, vidros domésticos e vidros especiais. Sua

produção é baseada principalmente em recursos naturais, como a areia, que é seu componente principal (Santos *et al.*, 2019). Segundo a ANAVIDRO (Associação Nacional de Vidraçarias), estima-se que o vidro leve aproximadamente 4 mil anos para se decompor no meio ambiente, dependendo das condições a que está exposto. Apesar disso, o vidro possui um grande potencial de reutilização e reciclagem (Liotto e Santana, 2020), podendo ser reciclado várias vezes sem perda de material.

No Brasil, a produção de embalagens de vidro chega a cerca de 980 mil toneladas por ano (Trentin *et al.*, 2020), sendo que as embalagens do tipo *long neck* representam um desafio para a gestão de resíduos sólidos no país. Conhecidas como embalagens "*one way*", elas não são normalmente reutilizadas e têm baixa taxa de reciclagem (Costa *et al.*, 2020). Esse baixo índice de reciclagem é atribuído a vários fatores, como: distribuição do consumo, falta de um sistema eficiente de logística reversa, distância dos centros de reciclagem, baixa rentabilidade dos materiais reciclados e riscos associados ao manuseio (TRENTIN *et al.*, 2020).

A cadeia produtiva do vidro, como mostrado na Figura 1, começa com a extração de minerais não ferrosos, predominantemente areia, que é composta majoritariamente por sílica, o principal componente do vidro. Em seguida, a areia é enviada para as fábricas de vidro. O vidro mais comum, chamado de vidro soda-cal, é produzido a partir da mistura de compostos inorgânicos (sílica, que constitui 65-70% do vidro, barrilha ou soda e calcário), que são fundidos e resfriados sem cristalização (Barros, 2016). Depois disso, o vidro é direcionado para diferentes setores da indústria, dependendo de sua aplicação. O vidro usado em embalagens é enviado para as envasaduras, onde é usado para armazenar produtos. Em seguida, o material final segue o fluxo de consumo, passando por distribuidores, varejistas e chegando ao consumidor final.

Figura 1 - Cadeia do Vidro



Fonte: Batista, De Alcantara e De Castro (2022).

A partir dessa etapa, o vidro após o uso pode ser encaminhado por diferentes vias, como por exemplo:

- ❖ O descarte inadequado, que acarreta consequências ambientais e sociais negativas;
- ❖ A coleta convencional, que, embora seja uma opção ambientalmente correta, não representa a solução ideal para os resíduos de vidro, uma vez que não são biodegradáveis e exigem mais espaço nos aterros;
- ❖ A coleta seletiva, na qual o vidro continua em circulação após passar por triagem e beneficiamento, podendo ser reutilizado pelas envasaduras, reciclado no próprio processo produtivo ou usado como matéria-prima secundária em outros setores industriais, como na construção civil.

A reutilização dos vidros permitiria reduzir a produção de vidros a partir da matéria prima, diminuindo a extração de areia não ferrosa.

A areia é o segundo recurso natural mais consumido no planeta após a água doce (Koehnken & Rintoul, 2018). Estima-se que entre 32 e 50 bilhões de toneladas de areia e cascalho sejam extraídas anualmente em todo o mundo (Koehnken & Rintoul, 2018). No Brasil, os dados mais recentes são de 2014, indicando a extração de aproximadamente 390 milhões de toneladas de areia. Considerando que esses dados estão desatualizados, presume-se que o volume de areia extraída no país seja significativamente maior. A extração de areia pode causar diversos impactos ambientais, sociais e econômicos, como erosão costeira, ameaças à biodiversidade e perdas econômicas para o setor do ecoturismo (Koehnken & Rintoul, 2018). Após a extração, a areia é amplamente utilizada em vários setores além da indústria vidreira, como na construção civil, onde é um dos principais agregados naturais usados na produção de argamassa (mistura de areia, aglomerante - cimento ou cal - e água) e concreto (mistura de agregado graúdo, agregado miúdo, cimento e água, podendo conter ou não aditivos químicos). Em relatório da ONU, foi estimado que no futuro próximo haverá escassez deste recurso natural devido ao seu uso descontrolado (UNEP, 2022), portanto, a busca de fontes alternativas desta matéria prima dentro do processo de produção de vidro, principalmente pensando na reciclagem, se torna de suma importância.

2.1.2 Oportunidades e desafios

A reciclagem sempre foi um ponto forte na cadeia de produção de vidro e tem recebido maior destaque e investimentos nos últimos anos. Ela traz consigo diversas vantagens, como (LIOTTO e SANTANA, 2020):

- ❖ Reaproveitamento integral do caco de vidro, já que 1 (uma) tonelada de vidro reciclado requer 1 (uma) tonelada de caco de vidro;
- ❖ Redução da exploração de novas jazidas de areia, levando a um menor consumo de recursos naturais;

- ❖ Diminuição no uso de energia, já que a temperatura de fusão do caco de vidro é inferior à da matéria-prima virgem;
- ❖ Menor quantidade de vidro destinada a aterros sanitários;
- ❖ Menor emissão de gases de efeito estufa e impacto ambiental reduzido do processo;
- ❖ Geração de renda para os envolvidos no processo.

Apesar do potencial de reciclagem do vidro, há desafios a serem superados para sua implementação em larga escala. Os custos envolvidos, que dependem das distâncias de transporte, qualidade do caco e distância até as indústrias compradoras, podem tornar o processo economicamente inviável (Liotto e Santana, 2020). Além disso, são necessários sistemas de suporte que garantam a reciclagem, como conscientização ambiental e práticas de coleta seletiva. Outros fatores, como riscos no manuseio, peso, baixa rentabilidade e dificuldade de comercialização na cadeia de reciclagem, também contribuem para a baixa adesão em algumas regiões.

Assim, apesar das vantagens, apenas 47% do resíduo de vidro gerado no Brasil é reciclado (Trentin *et al.*, 2020), o que significa que uma parte significativa é descartada como resíduo sólido comum. Dado o tamanho do país, é crucial encontrar alternativas para fechar o ciclo de reciclagem do vidro. Uma das soluções possíveis é a logística reversa, que permite que as embalagens de vidro pós-consumo sejam reintroduzidas nos processos produtivos ou usadas em outras indústrias. Isso é realizado por meio de canais de distribuição reversos que incluem diferentes formas de processamento e comercialização. A logística reversa começa com a separação do vidro, seguida pela coleta seletiva, triagem (limpeza e separação por cor) e envio para reciclagem, podendo ser reintegrado aos ciclos produtivos como matéria-prima secundária.

Levando em conta os vários setores da economia, a construção civil se destaca como um dos que têm maior capacidade de absorver os resíduos sólidos (Trentin *et al.*, 2020). No que diz respeito aos resíduos de vidro, há muitas possibilidades de aplicação, e a reintrodução desse resíduo na cadeia produtiva da construção civil, especialmente em processos de fabricação de concreto e argamassa, tem sido amplamente discutida na literatura científica (ORTEGA *et al.*, 2018).

2.2 Conceito de vidro e óxidos presentes na fabricação

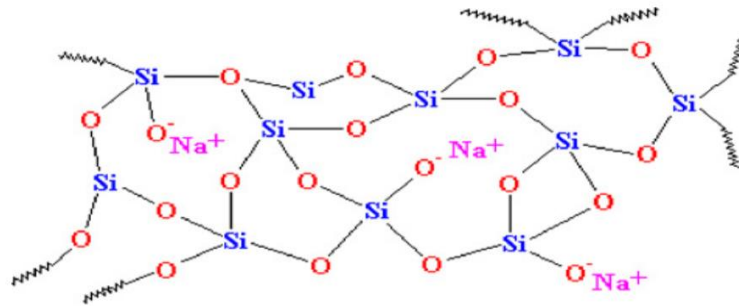
O vidro é um sólido obtido pelo resfriamento de uma massa fundida de materiais inorgânicos, geralmente formada por areia siliciosa e óxidos metálicos secos na forma de pó ou granulado (Pereira, 2006). Do ponto de vista físico, o vidro pode ser definido como um sólido-líquido super-resfriado sem um ponto de fusão definido e com uma viscosidade alta o suficiente para evitar a cristalização. Do ponto de vista químico, o vidro consiste principalmente em óxidos inorgânicos não voláteis produzidos por decomposição e fusão (Maia, 2003). O vidro também é considerado como substância inorgânica, homogênea, amorfa, essencialmente inerte e biologicamente inativa. Suas principais qualidades e/ou propriedades incluem transparência, dureza, resistividade elétrica e propriedades térmicas, ópticas e acústicas resultantes do processo de fabricação. Um grande número de aplicações é causado por propriedades que o distinguem de outros materiais, como baixa porosidade, baixa absorção de impurezas, baixa expansão e condutividade térmica, além da capacidade de suportar pressões de 5800 a 10800 kg/cm² (Ferrari e Jorge, 2010).

Para produzir a maioria dos vidros, geralmente são fundidos e resfriados materiais inorgânicos, frequentemente óxidos ou substâncias que se convertem em óxidos em altas temperaturas. A sílica, SiO₂, é o componente principal do vidro comum, mas a fabricação de vidro de sílica pura requer temperaturas muito altas (acima de 1700 °C), o que torna o processo dispendioso devido ao uso de refratários especiais no forno, moldes de alta temperatura, entre outros. Para reduzir a temperatura de fusão dos vidros, são adicionados fundentes como sais de sódio e potássio (SHELBY, 1997).

Os óxidos das matérias-primas utilizadas na fabricação do vidro são geralmente classificados em quatro grupos (SHELBY, 1997):

- a) Vitrificantes - óxidos formadores de rede, como SiO₂, B₂O₃, P₂O₅.
- b) Fundentes - óxidos modificadores de rede que diminuem a temperatura de fusão do vidro, como Na₂O, K₂O e Li₂O. Esses óxidos causam rupturas parciais na rede, diminuindo sua estabilidade e, portanto, reduzindo sua temperatura de fusão como mostra na Figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática da estrutura de vidro silicato sódico.



Fonte: Shelby (1997).

c) Estabilizantes - são responsáveis por estabilizar certas propriedades do vidro e agem como intermediários entre os formadores e os modificadores de rede. Exemplos incluem CaO , Al_2O_3 , PbO , ZnO .

d) Componentes secundários - têm uma intervenção minoritária com funções específicas, como corantes (Fe , Co , Cu , Au), descolorantes (As_2O_3), opacificantes (F^-), entre outros.

A Tabela 1 resume as funções e características dos principais óxidos, frequentemente utilizados como componentes na maioria dos vidros.

Tabela 1 - Funções e características dos principais óxidos utilizados na produção de vidros.

| Óxidos | Funções | Principais características |
|-------------------------|--------------------------|--|
| SiO_2 | Vitrificante | O componente principal na criação do vidro. Oferece resistência a substâncias químicas e alta rigidez, contribuindo para reduzir o coeficiente de expansão térmica do vidro. |
| PbO | Fudente Estabilizante | Reduz o ponto de fusão e intensifica o brilho. Contribui para a coloração e ajuda a alcançar um coeficiente de expansão térmica reduzido. Descontinuado devido à toxicidade |
| Na_2O | Fudente | Possui alta reatividade química; é um agente fundente poderoso. |
| H_3BO_3 | Fudente | Reduz o ponto de fusão, aumenta resistência térmica e química (vidro Pyrex) |
| Li_2O | Estabilizante | Aprimora a resistência ao desgaste e a viscosidade, enquanto reduz o coeficiente de expansão térmica. |

| | | |
|--------------------------------|---------------------------------|---|
| Al ₂ O ₃ | Estabilizante Devitrificante | Reforça a resistência química e a rigidez. Reduz o coeficiente de expansão térmica e funciona como agente fundente em temperaturas acima de 1100°C. |
| CaO | Estabilizante Devitrificante | Compartilha semelhanças com o CaO, contribuindo para elevar a viscosidade do vidro e diminuir sua tensão superficial. |
| MgO | Estabilizante Devitrificante | Incrementa o brilho, a resistência química e a flexibilidade, enquanto reduz o coeficiente de expansão térmica dos vidros. |
| ZnO | Estabilizante Devitrificante | Aprimora o brilho, a resistência química e a flexibilidade, além de reduzir o coeficiente de expansão térmica dos vidros. |
| TiO ₂ | Opacificante Devitrificante | Aprimora a resistência química e fortalece a resistência ao desgaste. |
| ZrO ₂ | Opacificante | Principal agente opacificante utilizado na indústria e estabilizador de cores. |

Fonte: Adaptado de Ludwig e Da Costa (2009, p. 36 - 37).

2.2.1 Tipos de vidros à base de sílica fabricados pela indústria

Segundo Bauer (2015), o vidro mais comum é composto principalmente por dióxido de silício (SiO₂), que representa entre 60% e 80% do seu peso. A maior parte do dióxido de silício (SiO₂) usado em vidrarias convencionais vem da extração de da areia dos leitos de rios. Como descrito anteriormente, para diminuir a temperatura de fusão do óxido de silício (SiO₂) na fabricação de vidro, são usados fundentes, sendo o óxido de sódio (Na₂O) o mais comum. Como a combinação SiO₂-Na₂O é solúveis em água, adiciona-se um terceiro componente, o óxido de cálcio (CaO), para conferir estabilidade química ao vidro. O vidro resultante é conhecido como vidro sódico-cálcico, ou vidro comum, e representa cerca de 90% de toda a produção de vidro no mundo. Além de SiO₂, Na₂O e CaO, o vidro sódico-cálcico contém outros óxidos em sua composição, em quantidade minoritária. Alguns desses óxidos são naturais na matéria-prima, como pequenas quantidades de óxido de ferro (Fe₂O₃), enquanto outros são adicionados intencionalmente para conferir propriedades específicas ao produto. O óxido de ferro é uma impureza encontrada na maioria das matérias-primas naturais. Para um vidro transparente e incolor de alta qualidade, é necessário reduzir a quantidade deste óxido na preparação para teores inferiores a 0,01% (IPT *apud* ROUSE, 2000). Por outro lado, por exemplo, o óxido de

alumínio (Al_2O_3) é adicionado para aumentar a resistência do vidro a ataques químicos, impedir a cristalização durante o resfriamento e controlar a viscosidade, uma propriedade crucial em todas as etapas de fabricação do vidro, desde a fusão até o resfriamento e a moldagem (IPT; CEMPRE, 2000). Na Tabela 2 é mostrada a composição das principais famílias de vidros a base de sílica.

Tabela 2 - Composição das principais famílias de vidros a base de sílica.

| Tipo do vidro | SiO_2 | Na_2O | K_2O | CaO | MgO | B_2O_2 | Al_2O_3 | PbO |
|---|---|-----------------------|----------------------|--------------|--------------|------------------------|-------------------------|--------------|
| Silicato de sódio (water glass) | Composição variável razão SiO_2 - Na_2O de 1,6 a 3,7 | | | | | | | |
| Sódico cálcico | 72,1 | 21,1 | - | 2,8 | - | - | 2,0 | - |
| | 72,1 | 14,0 | - | 9,9 | 3,2 | - | 0,3 | - |
| Borossilicato | 81,0 | 4,5 | - | - | - | 12,5 | 2,0 | - |
| Aluminossilicato | 54,5 | - | - | 17,5 | - | - | 14,0 | - |
| | 59,0 | 11,0 | 0,5 | 16,0 | 4,5 | 10,0 | 4,5 | - |
| | 65,8 | 3,8 | - | 10,4 | 5,5 | 3,5 | 6,6 | - |
| Silicato de Chumbo (antigo vidro cristal) | 56,0 | 2,0 | 13,0 | - | - | - | - | 29,0 |
| | 3,0 | - | - | - | - | 11,0 | 11,0 | 75,0 |
| | 5,0 | - | - | - | - | 10,0 | 3,0 | 62,0 |
| Alta sílica | 96,7 | - | - | - | - | 2,9 | 0,4 | - |
| | 99,9 | - | - | - | - | - | - | - |

Fonte: Adaptado de Alves, Gimenez e Mazali (2001).

A indústria vidreira classifica o vidro em diversos tipos, onde cada tipo contém diferentes matérias-primas que são utilizadas para alterar as propriedades do vidro de acordo com sua futura aplicação. Os principais tipos estão descritos resumidamente abaixo.

a) Sílica fundida

Este tipo de vidro é de alta qualidade, com excelente durabilidade química e resistência a choques térmicos, sendo capaz de suportar altas temperaturas (até 1200°C) (Chiang; Birnie III e Kingery, 1997). No entanto, como já descrito, sua fabricação requer temperaturas extremamente elevadas para fusão e conformação (superiores a 1750°C , a temperatura mínima para fusão do cristal de quartzo), o que aumenta significativamente os custos de produção (AKERMAN, 2004).

b) Vidros sódicos cálcicos

Como já descrito, este é o tipo mais comum de vidro, composto por cerca de 60% - 75% de sílica, 12% - 18% de óxido de sódio e 5% - 12% de óxido de cálcio, podendo conter pequenas quantidades de óxido de magnésio, potássio e alumínio, dependendo das propriedades desejadas, como resistência química, fusibilidade e características das matérias-primas. Apresenta baixa resistência a choques térmicos e baixa resistência mecânica. É utilizado em janelas, veículos e recipientes como garrafas, potes, jarras, copos e utensílios domésticos, entre outros (FUGITA, 2004).

c) Vidros borossilicatos

Estes vidros são uma variação dos vidros sódico-cálcicos, contendo no mínimo 5% de óxido de boro. Conhecido como vidro tipo Pyrex1, a adição de boro ajuda a reduzir a viscosidade da sílica fundida sem aumentar o coeficiente de expansão térmica, melhorando assim a resistência a altas temperaturas e a choques térmicos em comparação com os vidros sódico-cálcicos (Akerman, 2004). Devido à menor quantidade de metais alcalinos, também possui boa resistência a ataques químicos, sendo utilizado em indústrias químicas, laboratórios, lâmpadas, fibras de vidro, utensílios de cozinha, entre outros (AKERMAN, 2004).

d) Vidros aluminossilicatos

Estes vidros são semelhantes aos vidros sódico-cálcicos, porém contêm até 20% de óxido de alumínio. Possuem maior durabilidade química e resistência à cristalização, além de suportarem melhor altas temperaturas. São utilizados em tubos de combustão, lâmpadas de halogênio-tungstênio, vitrocerâmicas, fibras de vidro, selantes, entre outros (PAUL, 1982; FUGITA, 2004).

e) Vidros de chumbo (Cristais)

Estes vidros contêm mais de 20% de óxido de chumbo. A presença deste composto aumenta o índice de refração do vidro, conferindo-lhe um brilho superior aos vidros comuns, mas reduzindo sua dureza. Possuem alta densidade e uma ampla faixa de temperatura de trabalho devido à pequena variação na viscosidade com a diminuição da temperatura. Ao contrário dos óxidos alcalinos, o óxido de chumbo não diminui a resistividade elétrica do vidro,

proporcionando excelentes propriedades elétricas isolantes e aumentando a capacidade de blindagem do vidro contra raios X (USP, 1998). Por isso, são amplamente utilizados em aplicações eletrônicas, como tubos de televisão colorida, tubos de termômetros, bulbos de lâmpadas e selantes. Em relação à toxicidade do chumbo para o organismo humano, este tipo de vidro não representa riscos à saúde, uma vez que o elemento químico fica retido na estrutura do vidro (AKERMAN e FUGITA, 2004). De qualquer forma, por ser nocivo durante o seu manuseio e fabricação, óxidos de Zinco e Bário começaram a ser utilizados na produção de vidros cristais em substituição ao chumbo (MONTEIRO, 2012).

2.2.2 Teoria Estrutural da Formação Vítreas

A teoria estrutural da formação de vidros amorfos é explorada empiricamente através da teoria da rede aleatória proposta por Zachariasen (1932, p. 24). Esta teoria estabelece critérios para a formação das estruturas vítreas, permitindo previsões sobre substâncias propensas à formação de vidro, levando em consideração estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação. Esta análise detalhada resultou na definição das seguintes diretrizes para a formação de vidros:

1. Átomos metálicos devem apresentar baixa oxidação;
2. Cada oxigênio não pode ser compartilhado por mais de dois cátions formadores de vidro
3. Os poliedros devem ser conectados pelos vértices, não pelas arestas ou faces;
4. Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Essas diretrizes foram capazes de prever a formação de inúmeros vidros oxídricos, como demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Óxidos formadores, modificadores e intermediários de estrutura vítreas.

| Formadores | Modificadores | Intermediários |
|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| SiO ₂ | Li ₂ O | Al ₂ O ₃ |
| GeO ₂ | Na ₂ O | PbO |
| B ₂ O ₃ | K ₂ O | ZnO |
| P ₂ O ₅ | CaO | Li ₂ O |
| As ₂ O ₃ | BaO | Ti ₂ O |
| As ₂ O ₅ | - | - |
| V ₂ O ₅ | - | - |

Fonte: Adaptado de Sousa (2009).

Foi notado que as condições 2, 3 e 4 são atendidas nos óxidos do tipo A₂O₃ quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A. Já para os óxidos AO₂ e A₂O₅, os oxigênios se organizam em forma de tetraedro, enquanto nos óxidos AO₃ e A₂O₅, os oxigênios assumem uma disposição octaédrica. Nesta representação, o termo A refere-se aos íons provenientes das famílias dos elementos químicos que formam, modificam ou atuam como intermediários na formação dos vidros, enquanto O representa o oxigênio. O termo 'formador de rede' é usado para óxidos capazes de contribuir para a formação da estrutura vítrea. Além disso, o vidro pode conter óxidos que não participam diretamente da rede, conhecidos como modificadores.

A Figura 3 ilustra esquematicamente as variações relativas causadas pela introdução de óxidos modificadores e intermediários, onde as características são influenciadas pela forma como esses óxidos são incorporados à matriz vítrea.

A adição de um determinado óxido à composição da matriz vítrea irá influenciar certas propriedades. Por exemplo, a inclusão de óxido de bário (BaO) e óxido de chumbo (PbO) resulta em aumento de densidade, redução da viscosidade e expansão térmica (Sousa, 2009). O diagrama também mostra que a adição de óxido de alumínio (Al₂O₃) aprimora a durabilidade química, o óxido de sódio (Na₂O) confere propriedades de condutividade à matriz vítrea, enquanto o óxido de titânio (TiO₂) aumenta o índice de refração não linear (Akerman, 2000, p. 25).

Figura 3 - Funções dos óxidos na matriz vítrea.



Fonte: Adaptado de Sousa (2009).

Vale a pena mencionar que o modelo proposto por Zachariasen foi especialmente concebido para os vidros oxídricos e não é adequado para outros tipos de vidros, como os vidros calcogenetos ou aqueles formados a partir de moléculas, por exemplo, soluções aquosas (ZACHARIASEN, 1932, p.27).

2.2.3 Influência da oxidação e redução na coloração do vidro

Além da formação da matriz vítrea, os vidros podem estar compostos por óxidos que, dependendo da quantidade de oxigênio no sistema, podem assumir diferentes estados de oxidação e redução. Quanto maior a disponibilidade de oxigênio, proveniente das matérias-primas que se decompõem durante a fusão, maior será a oxidação, levando os metais a um estado de valência superior (Akerman, 2003). No entanto, na presença de matéria orgânica ou enxofre, eles tendem a se ligar ao oxigênio devido à sua maior afinidade, resultando em uma redução do vidro fundido e levando os metais a um estado de valência inferior (Akerman, 2003).

Assim, os metais no vidro fundido podem se encontrar em diferentes estados de valência, o que influencia diretamente na cor do vidro final (Billmeyer Jr, 1981). A Tabela 4 apresenta os principais óxidos colorantes usados em vidros comerciais e as cores correspondentes aos diferentes estados de valência em que podem ser encontrados.

Tabela 4 - Principais óxidos colorantes usados em vidros comerciais bem como a cor correspondente.

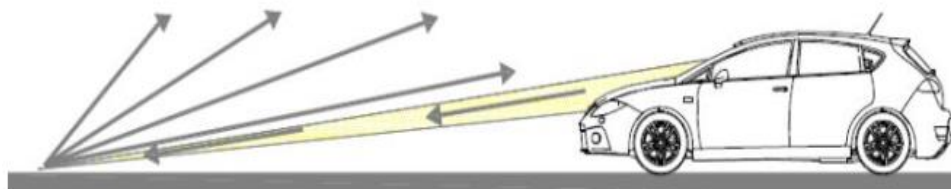
| ELEMENTO | VALÊNCIA | COR | VALÊNCIA | COR |
|----------|------------------|------------------------|------------------|--------------------|
| Cobalto | Co ²⁺ | azul escuro | Co ³⁺ | azul violeta |
| Níquel | Ni ²⁺ | amarelo amarronzado | Ni ³⁺ | marrom escuro |
| Cromo | Cr ³⁺ | verde | Cr ⁶⁺ | Verde amarelado |
| Cobre | Cu ⁺ | incolor | Cu ²⁺ | azul |
| Ferro | Fe ²⁺ | verde azulado | Fe ³⁺ | verde amarelado |
| Manganês | Mn ²⁺ | incolor | Mn ³⁺ | rosa violácea |
| Manganês | Mn ⁴⁺ | violeta | Mn ⁶⁺ | violeta |
| Selênio | Se | rosa | Se ²⁻ | incolor |
| Selênio | Se ⁴⁺ | incolor | Se ⁶⁺ | incolor |
| Cádmio | Cd ²⁺ | marrom | - | - |
| Neodímio | Nd ²⁺ | rosa violácea | - | - |
| Enxofre | S ²⁻ | âmbar | S ⁶⁺ | incolor |

Fonte: Adaptado de Billmeyer Jr (1981).

2.3 Microesferas de vidro na sinalização viária horizontal

Segundo o DNIT (2010, p. 219), a sinalização viária horizontal pode ser definida como o conjunto de marcas, símbolos e legendas aplicados sobre o revestimento de uma rodovia, de acordo com um projeto desenvolvido, para propiciar condições adequadas de segurança e conforto aos usuários. Sendo assim, a sinalização viária horizontal tem como finalidade transmitir a mensagem aos usuários por meio de marcas e sinais aplicados sobre a pista de rolamento. Por outro lado, para que seja possível proporcionar uma boa visibilidade aos motoristas, é fundamental que exista um bom contraste entre a sinalização e o pavimento. É neste momento que as microesferas de vidro se tornam importantes na sinalização, uma vez que estas amplificam a visualização da sinalização como consequência da retrorefletividade gerada pelas microesferas. Do ponto de vista de microesferas na sinalização horizontal, a retrorefletividade ocorre quando a luz emitida pelos faróis do veículo incide na sinalização (onde estão as microesferas) e retorne a fonte emissora (olhos do motorista), amplificando o que está escrito na demarcação. A Figura 4 ilustra o fenômeno da retroreflexão para o caso da sinalização horizontal.

Figura 4 - Retroreflexão.



Fonte: Adaptado de Moreira e Menegon (2003).

A capacidade da microesfera de vidro retrorefletir a luz depende de vários fatores, alguns controlados durante o processo de fabricação da microesfera e outros durante o processo de aplicação em campo. A Tabela 5 apresenta esses fatores (SMADI *et al.*, 2014).

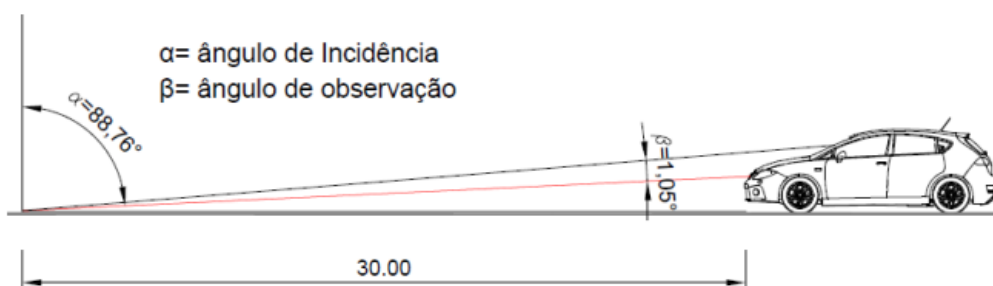
Tabela 5 - Fatores que influenciam a retrorreflexão das microesferas.

| Fatores que influenciam de acordo com o processo de fabricação | Fatores que influenciam de acordo com a aplicação em campo |
|--|--|
| Esfericidade | Tipo de material aglutinante |
| Transparência | Caraterísticas de superfície do pavimento |
| Índice de refração | Quantidade e distribuição das microesferas |
| Granulometria | Ancoramento |

Fonte: Adaptado de SMADI *et al.* (2014).

O equipamento que permite avaliar as medidas de retrorrefletividade é o retrorrefletômetro, o qual permite simular a luz dos faróis dos veículos interagindo com a sinalização da rodovia. A unidade de medida da retrorrefletividade é dada em mcd/m²/lux. O Comitê Europeu de Normalização (CEN) sugere uma altura de 0,65 m acima do pavimento para a posição do farol (ângulo de incidência) e 1,20 m para a posição do olho do motorista (ângulo de observação). Um dispositivo com ângulo de incidência de 88,76° e ângulo de observação de 1,05° refere-se a uma geometria de 30 metros, ou distância de visão noturna, adotada por vários países, principalmente países da Europa e Estados Unidos como mostra na Figura 5.

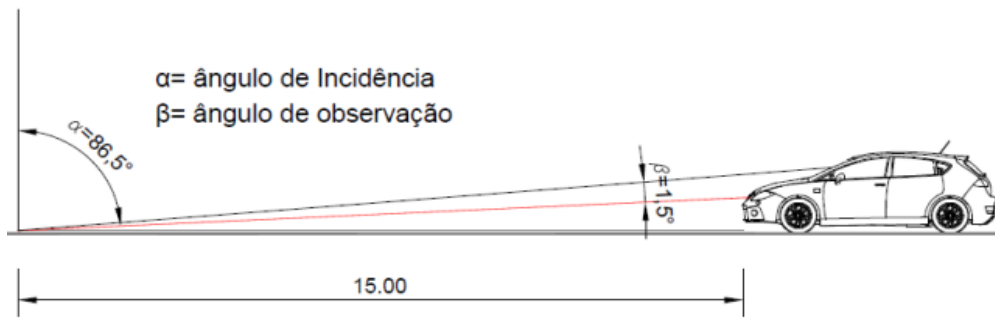
Figura 5 - Geometria de 30 m com ângulo de incidência e distância.



Fonte: Adaptado de Moreira, (2003).

Um dispositivo com um ângulo de observação de 1,5° e um ângulo de incidência de 86,5° é um dispositivo com uma geometria de 15 metros. Esta é a distância (ou geometria) utilizada para avaliar a retrorrefletividade das microesferas no Brasil - NBR 14723:2013. A Figura 6 representa a situação para a geometria de 15 m.

Figura 6 - Geometria de 15 m (Adotada, no Brasil).



Fonte: Adaptado de Moreira e Menegon (2003).

A norma brasileira que especifica e regula os parâmetros técnicos de qualidade das esferas e microesferas de vidro utilizadas para sinalização horizontal viária é a NBR 16184:2021. Assim, de acordo com a norma, as microesferas de vidro são definidas como as esferas vítreas com diâmetro igual ou inferior a 1000 μm , sendo que tanto as esferas, quanto as microesferas, podem ser classificadas quanto ao seu uso e aplicação. Ainda de acordo com a norma, para que as microesferas funcionem adequadamente, elas devem atender a várias características, das quais pode-se destacar:

a) Teor de Sílica

As Microesferas de vidro não devem ter teor de sílica inferior a 65% quando fabricadas com vidro do tipo soda cal. As microesferas devem estar isentas de chumbo como impurezas, caso em que a massa total não deve exceder 0,01%.

b) Aparência

As microesferas devem estar limpas, transparentes, redondas, incolores e livres de defeitos e corpos estranhos. Até 3% das partículas podem ser cacos ou podem conter partículas de vidro não derretido e objetos estranhos, e até 30% podem ter a forma oval, ser disforme, ser geminada ou conter bolhas gasosas.

c) Medição de Tamanho de Partícula ou granulometria

As microesferas são classificadas em tipos e estes tipos estão associados principalmente a sua faixa granulométrica, conforme pode ser observado na Tabela 6. Os números associados aos tipos representam o percentual de microesferas passantes pelas peneiras granulométricas.

Tabela 6 - Granulometria das microesferas de vidro – Série ABNT .

| Granulometria das esferas e Microesferas | | | | | | | | | | | | |
|--|---------------|--------|----------------------------------|---------|--------|--------|--------|----------|---------|--------|---------|----------|
| Peneiras | | | Classificação da ABNT-16184:2021 | | | | | | | | | |
| Nº | 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 | | | | | | | - | - | 100 | 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 | | 96-100 | 100 | 90-100 | 95-100 | 0-5 | 0-2 | | | 95-100 |
| 25 | 710 | | | | | | | 0-2 | | | | |
| 30 | 600 | 90-100 | | 75-95 | 90-100 | 10-30 | 85-100 | | | | | 55-75 |
| 40 | 425 | | | | | | | | | | | 15-35 |
| 50 | 300 | 18-35 | 100 | 9-35 | 0-10 | 0-5 | 0-10 | | | | | 0-5 |
| 70 | 212 | | 85-100 | | | | 0 | | | | | |
| 80 | 180 | | | 0-5 | 0-5 | | | | | | | |
| 100 | 150 | 0-10 | 15-55 | | | | | | | | | |
| 140 | 106 | | | | | | | | | | | |
| 200 | 75 | 0-2 | | | | | | | | | | |
| 230 | 63 | | 0-10 | | | | | | | | | |

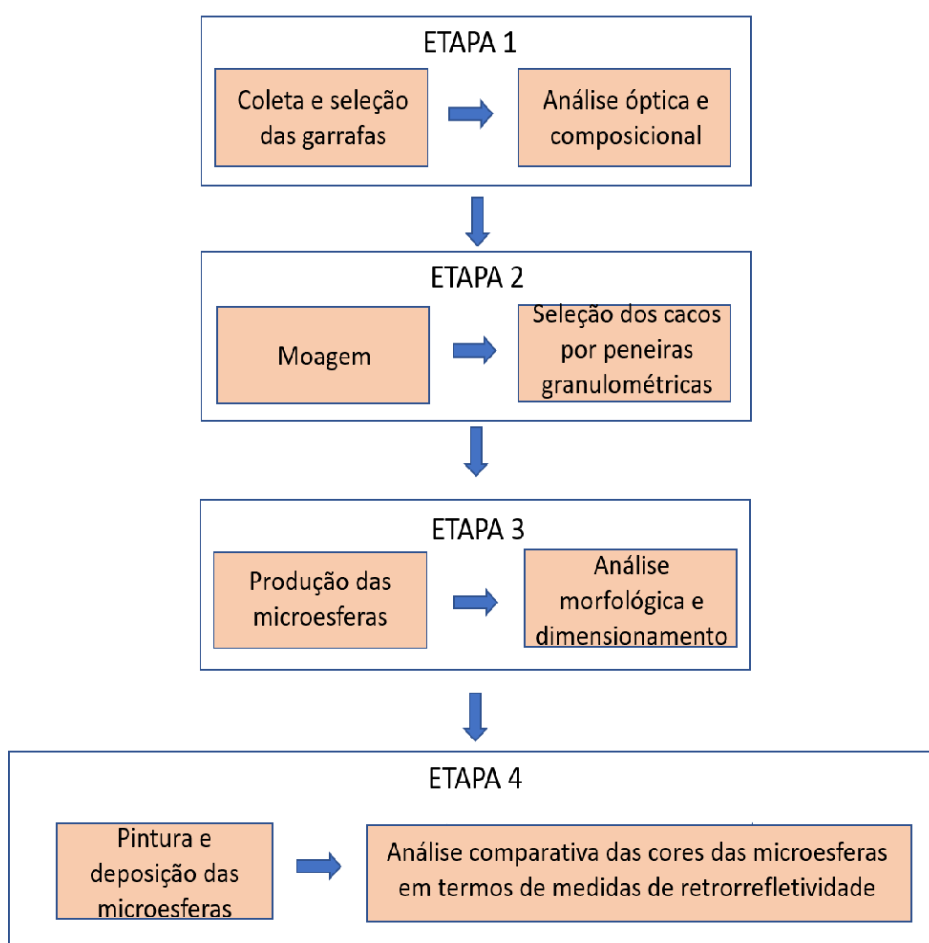
Fonte: ABNT-16184:2021.

Cada tipo de microesfera é designado para um tipo específico de uso. As microesferas mais utilizadas na sinalização viária são as do TIPO IB e TIPO IIA. As microesferas do Tipo IB possuem um diâmetro compreendido entre 63 e 212 µm. Estas microesferas são misturadas à tinta antes da aplicação, de forma que permanecem no filme e ficam expostos, exibindo o efeito da retrorrefletividade, após o desgaste da superfície. Já as microesferas do Tipo IIA possuem um diâmetro onde a maior parte está compreendida entre 300 e 600 µm. Estas são aplicadas por pulverização logo após a pintura, de modo que permanecem na superfície do filme aplicado exibindo o efeito da retrorrefletividade de forma imediata.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental do presente trabalho pode ser dividido em 4 etapas e processos sequenciais visando a produção e análise das microesferas de diferentes cores. Na Figura 7 é mostrado um fluxograma esquemático simplificado, dividido em 4 etapas, desde a coleta das garrafas até a análise da retrorrefletividade das microesferas.

Figura 7 - Etapa do procedimento experimental.



Fonte: Elaboração própria.

A seguir são descritas as etapas de produção e análise em mais detalhes.

3.1 ETAPA 1

3.1.1 Coleta e seleção das garrafas

Como matéria prima para a produção das microesferas foram utilizadas garrafas de cerveja com as seguintes cores: incolor, verde e âmbar. Na Figura 8 é mostrado uma imagem das garrafas utilizadas, já limpas após serem lavadas com água e detergente e submetidas ao processo de secagem através de estufa a uma temperatura de 105°C, durante 24 horas. A fim de obter uma menor variação desta matéria prima, para cada cor, foram coletadas garrafas da mesma marca e, quando possível, do mesmo lote. A escolha por estas cores está no fato de elas representarem a maior parte das garrafas comercialmente consumidas no dia a dia e, portanto, poderiam ser utilizadas em grande quantidade na produção de microesferas.

Figura 8 - Garrafas de diferentes cores utilizadas na produção de microesferas sendo: a) incolor, b) verde, e c) âmbar ou marrom.



(a)

(b)

(c)

Fonte: Elaboração própria.

3.1.2 Análise óptica e composicional

Para a análise das medidas ópticas dos diferentes vidros, foi utilizado o espectrofotômetro da marca Bel Engineering, modelo UV-M51, apresentado na Figura 9. O equipamento funciona por meio de uma fonte de luz e um monocromador que divide a luz emitida pela fonte em comprimentos de onda individuais, que varrem do Uv (190 nm) ao infravermelho (1100 nm), passando por todo o espectro visível.

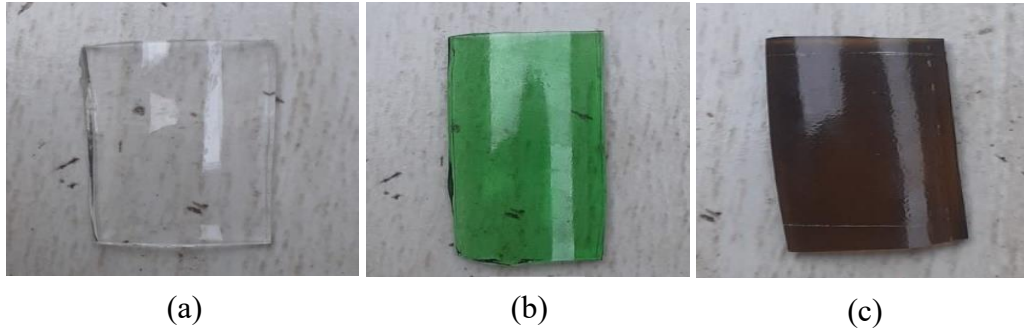
Figura 9 - Espectrofotômetro Bel Engineering UV - M51



Fonte: Elaboração própria.

As medidas permitiram avaliar os espectros de transmitância dos diferentes vidros utilizados neste trabalho. Para as análises, foram separadas amostras de aproximadamente 1,5 x 1,5 cm de cada vidro utilizado. A Figura 10 mostra exemplos de imagens das amostras utilizadas para as medidas de espectrofotometria.

Figura 10 - Amostra de vidro (a) incolor, (b) verde e c) marrom.



Fonte: Elaboração própria.

As medidas foram feitas na faixa visível do espectro eletromagnético, entre 400 e 700 nm. Como os vidros possuíam diferentes espessuras, fez-se necessário aferi-las para que fosse possível comparar os resultados de diferentes colorações de vidro, sem que a espessura da amostra fosse uma variável determinante. Desse modo, primeiramente, a partir dos espectros Uv-Vis, foi calculado o coeficiente de absorção (α) de cada vidro (cor) para cada comprimento de onda a partir da equação 1.

$$\alpha = \frac{-\log T}{L} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

α - Coeficiente de absorção (mm^{-1});

T – Transmitância entre 0 (0%) e 1 (100%);

L – Espessura média do vidro em milímetros.

Com os resultados de coeficiente de absorção, foi calculada a Transmitância para as amostras considerando uma espessura física de 2 mm e 300 μm , possibilitando a comparação dos espectros para as diferentes cores. A equação que permite calcular a transmitância para uma mesma cor do vidro considerando a espessura constante, é dada por equação 2:

$$T = 10^{-2\alpha L} \quad \text{Eq. (2)}$$

A norma NBR 16184:2021 prevê alguns ensaios específicos para determinação da natureza do vidro, seguindo os parâmetros da ASTM C 169 e ensaios específicos para determinação do teor de sílica e determinação da presença de elementos tóxicos. Nos vidros de diferentes cores, estes critérios foram avaliados considerando a técnica de Fluorescência de Raios X. Esse equipamento permite identificar a composição de materiais presentes nos vidros, de forma semi-quantitativa (detecta elementos químicos com número atômico superior a 11), o que permite avaliar os teores de sílica e também a presença de elementos/óxidos tóxicos (Arsênio, Antimônio, Chumbo e outros elementos), conforme a norma. A Figura 11 mostra o equipamento utilizado, disposto no laboratório de óptica, micro e nanofabricação de dispositivos (GOMNDI) da Unipampa, campus Alegrete.

Figura 11 - Equipamento utilizado para realizar as medidas de fluorescência de raios X.



Fonte: Elaboração própria.

3.2 ETAPA 2

3.2.1 Moagem e seleção granulométrica

A moagem dos cacos de vidro foi feita através de um moinho de bolas de fabricação caseira. A Figura 12 mostra o moinho utilizado. As dimensões do moinho são de 110 mm de raio e altura de 482 mm, com velocidade de rotação de 0,18 m/s. Foram usadas 15 bolas de alumina de diâmetros entre 46,6 mm e 50,5 mm. O tempo de moagem foi de 5h e a massa utilizada foi de 3kg.

Figura 12 - (a) Equipamento de moinho de bolas e (b) bolas esféricas de Alumina.



(a)

(b)

Fonte: Elaboração própria.

Para o peneiramento dos cacos e das microesferas foram utilizadas as peneiras granulométricas da marca “bronzinox”, disponibilizadas pelo laboratório do grupo de pesquisa (GOMNDI). Neste sentido, de acordo com a NBR 16184:2021, as microesferas do tipo IB devem ter diâmetro compreendido principalmente entre 63 μm e 212 μm . Sendo assim, para a produção das microesferas, utilizou-se os cacos de vidro passantes na peneira de 250 μm e retidos na peneira de 63 μm , bem como outras peneiras intermediárias (faixas granulométricas) para diferenciação mais específica de tamanho, a saber: 180 μm , 150 μm , 125 μm , 106 μm , 90

μm e $75 \mu\text{m}$. A Tabela 7 mostra os intervalos granulométricos usados para fabricação das microesferas.

Tabela 7 - Intervalos granulométricos usados para fabricação das microesferas para todas as cores de vidro incluindo as microesferas comerciais.

| Peneira passante (μm) | Peneira retida (μm) |
|------------------------------------|----------------------------------|
| 250 | 212 |
| 180 | 150 |
| 125 | 106 |
| 75 | 63 |

Fonte: Elaboração própria.

No processo de peneiramento, os cacos foram peneirados 6 vezes por aproximadamente 3 minutos cada em movimentos repetidos para frente e para trás, da esquerda para à direita com leves batidas, permitindo que todo o material circulasse pela tela da peneira. O material passante na peneira $63 \mu\text{m}$ foi descartado, visto que diâmetros menores que este, não atendem às especificações granulométricas previstas na norma. Após o processo de produção das microesferas, estas foram novamente peneiradas seguindo o mesmo procedimento do peneiramento dos cacos, para garantir a faixa granulométrica desejada.

3.3 ETAPA 3

3.3.1 Produção das microesferas

Para a geração das microesferas de vidro, foi utilizado o método de chama horizontal. Neste método, os cacos de dimensões apropriadas são colocados em um funil, o qual está posicionado perpendicularmente a chama horizontal. Com o calor e a pressão da chama, as partículas são lançadas para frente tomando a forma esférica. Neste trabalho foram feitas duas

configurações de setup visando a fabricação de toda a faixa granulométrica das microesferas do Tipo IB. A Figura 13 mostra imagens dos dois setups em funcionamento, onde na Figura 13a tem-se o setup 1 e na Figura 13b tem-se o setup 2. O setup 1 já vinha sendo utilizado no laboratório GOMNDI. Este é constituído de uma caixa retangular de compensado plastificado, na qual são acomodados tijolos refratários em seu fundo e paredes laterais. Os tijolos são cobertos, ainda, por uma chapa única de aço galvanizado, que abrange tanto o fundo, quanto as paredes laterais do aparato. A fim de evitar a perda das microesferas produzidas, foi colocado uma chapa de aço galvanizada na parte superior e na extremidade do aparato. Para a produção da chama, foi utilizado um botijão de gás de petróleo liquefeito (GLP) de 13kg e um cilindro de oxigênio (O₂) de 10 m³. Por meio de mangueiras, os gases abastecem o maçarico tipo chuveirinho de latão de alta resistência multi-chama oxigênio-GLP, o qual foi fixado na bancada, visando a reprodutibilidade do processo de produção das microesferas. A melhor condição de chama ocorreu para a pressão de 1 kgf/cm² para o gás GLP e 2 kgf/cm² para o oxigênio. Este método se mostrou apropriado para microesferas com diâmetro até 150 µm. Acima deste diâmetro, o percentual de microesferas relativas aos cacos diminuía muito, sendo necessária a construção do setup 2, o qual foi pensado de forma a aumentar o tempo de permanência dos cacos na chama. Este setup foi construído em colaboração com colegas do grupo de pesquisa GOMNDI; ele é constituído de um cilindro de inox de 3 polegadas de diâmetro e comprimento horizontal de 1,30 metros. No final da parte horizontal do cilindro existe uma peça de inox soldada ao tubo, na forma de joelho, para que as microesferas sejam projetadas para cima. Após o joelho, existe um tubo de inox de 4 polegadas de diâmetro (perpendicular ao tubo horizontal) e uma bandeja de coleta das microesferas. A função do tubo de diâmetro maior é evitar a perda das microesferas produzidas, as quais são lançadas com muita força pela chama. As microesferas que chegam no tubo vertical, caem por gravidade e são armazenadas na bandeja, a qual pode ser removida para a coleta do que foi produzido. Para a produção da chama, foi utilizado dois queimadores atmosféricos sobrepostos produzido em aço e galvanizado a fogo, conectado somente ao botijão de gás liquefeito de petróleo (GLP) de 13kg. Nestes queimadores, a regulagem de ar é feita através de uma porca roscada (quanto mais aberta, maior a quantidade de ar). Os queimadores também foram fixados na bancada visando o controle dos processos. Com este setup 2, foi possível fabricar microesferas com diâmetro de até 300 µm.

Figura 13 - Setups utilizados para fabricação das microesferas. (a) Setup 1, (b) setup 2.



(a)

(b)

Fonte: Elaboração própria.

Foram produzidas em média cerca de 50 gramas de microesferas para cada faixa de diâmetros e para cada coloração estudada. A Figura 14 mostra as microesferas de diferentes cores armazenadas em recipientes plásticos após a produção utilizando os setups 1 e 2.

Figura 14 - Microesferas (a) verde; (b) incolores; e c) âmbar.



(a)

(b)

(c)

Fonte: Elaboração própria.

3.3.2 Distribuição granulométrica e análise morfológica

Para avaliar a distribuição granulométrica bem como a morfologia dos elementos gerados após o processo de fabricação utilizando o método de chama horizontal, foi utilizado o microscópio óptico para visualização e coleta das imagens bem como o conceito estatístico de tamanho da amostra (n).

O tamanho da amostra n fornece como resultado o número de observações que deve ser avaliado em uma determinada população para que a amostragem seja significativa. A população, neste trabalho, corresponde a quantidade total de microesferas (considerada infinita), enquanto que a amostra representa a quantidade de microesferas a ser avaliada. A equação 3 do tamanho da amostra pode ser dada por:

$$n = \frac{Z_{\alpha/2}^2 \pi(1-\pi)}{e^2} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde,

n = tamanho da amostra;

$Z_{\alpha/2}$ = Escore z, associado ao nível desejado de confiança;

π = proporção da população, assumida como 50% ou 0,5;

e = margem de erro.

A margem de erro (e) é definida como um pequeno valor permitido em caso de erro de cálculo ou mudança de circunstâncias e é uma porcentagem que mostra o quão próximo o resultado da amostra está do valor verdadeiro de toda a população. Geralmente, a margem de erro considerada é de 5% ou 0,05. O nível de confiança está relacionado com a margem de erro ou intervalo de confiança e corresponde a probabilidade de que o valor de um parâmetro esteja dentro de um intervalo específico de valores. Este valor é usado para medir o grau de certeza sobre o quão bem a amostra de fato representa toda a população dentro de uma margem de erro escolhida para o estudo. Quando o nível de confiança é escolhido ser de 95% ($Z_{\alpha/2} = 1,960$), isto significa que existe 95% de certeza que os resultados estarão dentro da margem de erro

escolhida. Como exemplo, se o diâmetro médio das microesferas é de 100 μm com margem de erro de 5% e nível de confiança de 95%, isto significa que existe 95% de certeza de que as microesferas terão um diâmetro entre 95 μm e 105 μm . Os níveis de confiança mais usados estão descritos na Tabela 8, quanto maior o nível de confiança, maior será a precisão, consequentemente maior será o tamanho da amostra a ser avaliada.

Tabela 8 – Níveis de confiança e correspondente escore Z associado.

| Nível de confiança | $Z_{\alpha/2}$ |
|--------------------|----------------|
| 80% | 1,28 |
| 85% | 1,44 |
| 90% | 1,65 |
| 95% | 1,96 |
| 99% | 2,58 |

Fonte: Elaboração própria.

De acordo com a equação 3, pode-se observar que $\pi(1 - \pi)$ está no numerador, ou seja, a maior proporção da população (maior tamanho da amostra possível) ocorre quando $\pi(1 - \pi)$ é o maior possível. Isto ocorre para $\pi = 0,5$. Sendo assim, este foi o valor escolhido por resultar em um intervalo de confiança mais preciso. Também, para os cálculos, o arredondamento do tamanho da amostra foi feito sempre para o número inteiro superior, de modo a satisfazer todos os critérios estabelecidos.

Neste trabalho, foram escolhidos os seguintes parâmetros:

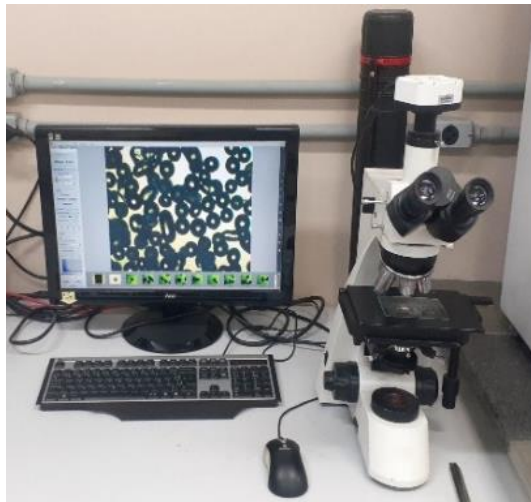
- nível de confiança de 95%: $z_{\alpha/2} = 1,960$;
- Proporção da população: $\pi = 0,5$;
- Margem de erro de 5%: $e = 0,05$.

Com estes parâmetros, a amostra n a ser analisada deve ser de 385. Sendo assim, tanto para a análise granulométrica quanto para a morfologia foram avaliados 400 elementos por peneira granulométrica.

Tendo o tamanho da amostra a ser avaliada, as informações dos elementos gerados (aparência e dimensões) foi feita através da coleta de imagens com a utilização de um

microscópio óptico da marca Laborana, modelo MTM-3030, o qual faz imagens tanto por transmissão quanto por reflexão. No caso da análise das imagens dos elementos gerados, o modo transmissão mostrou-se mais adequado devido ao melhor contraste. A Figura 15 representa o microscópio utilizado. Neste microscópio, a câmera CCD pode ser ligada ao computador onde, com o auxílio do software capture, as imagens são capturadas e analisadas. Desse modo, com o auxílio das ferramentas dispostas neste software, foi possível analisar a morfologia das amostras bem como diâmetros médios.

Figura 15 - Microscópio óptico e imagem capturada pela CCD utilizando o software ISCapture.



Fonte: Elaboração própria.

Para a avaliação morfológica e dimensionamento, uma pequena quantidade de amostra de microesferas foi espalhada sobre a platina do microscópio, de modo que estas ficassem bem distribuídas e não houvesse a sua sobreposição, como é possível observar também na Figura 15. Para cada coloração e faixa granulométrica, incluindo aqui também as microesferas comerciais (da marca Dragon Lux tipo I-B Premix), foram contabilizados os 400 elementos, quantificando tanto as perfeitamente esféricas, quanto as ovoides, as geminadas e os cacos de vidro. Além disso, o diâmetro de todas as microesferas também foi medido, registrando-as em uma planilha do Excel. Para o caso do diâmetro médio, só foram registrados os elementos perfeitamente esféricos. Neste sentido, o rendimento do processo de fabricação foi avaliado por meio da razão entre a quantidade de microesferas esféricas e a quantidade total de elementos,

contabilizando os elementos tanto esféricos, quanto ovóides ou cacos. Os valores percentuais dos elementos avaliados foram comparados com os valores máximos permitidos pela NBR 16184:2021, mais especificamente para as microesferas do tipo I-B. Para o caso da contagem dos diâmetros, foi calculado os valores mínimos e máximos bem como os valores médios e desvio padrão.

3.4 ETAPA 4

3.4.1 Pintura e deposição das microesferas

Para a realização das medidas de retrorefletividade, foi construído uma superfície composta de uma placa de fibras de média densidade (MDF) nas dimensões de 60 cm X 15,3 cm, correspondente a área total da superfície inferior (região de contato com o solo) do retrorefletômetro. A parte de baixo da peça possui uma superfície pintada de preto fosco enquanto a parte de cima foi pintada de branco. Uma segunda camada também em MDF foi construída para ser colocada em ambos os lados da superfície de 60 cm X 15,3cm, tendo uma superfície aberta (parte central) de 34 cm x 10 cm, dimensões estas referentes a área de medida do retrorefletômetro. Esta segunda camada foi pintada de preto para evitar reflexões indesejadas quando o retrorefletômetro está realizando a medida. A Figura 16 mostra imagens do dispositivo usado para a realização das medidas. Nesta figura, a segunda camada está sobreposta a superfície com face pintada de branco. A região aberta permite fazer medidas das microesferas sem a tinta, com o objetivo de avaliar somente a influência das microesferas nas medidas de retrorefletividade, sem que esteja envolvida nas medidas outras variáveis como por exemplo o grau de ancoragem das microesferas imersas na tinta ou a própria tinta.

Figura 16 - Retrorrefletômetro e placa de medição.



Fonte: Elaboração própria.

Por outro lado, para avaliar a retrorrefletividade das microesferas depositadas sobre a tinta, na região do recorte, uma peça, também em MDF, pode ser encaixada para fazer as medidas. A pintura representando a sinalização viária horizontal é feita na peça em MDF que pode ser encaixada para fazer as medidas de retrorrefletividade. Assim, com este dispositivo, foi possível avaliar as medidas de retrorrefletividade das duas formas.

Para a primeira forma, onde não foi feita a pintura, as microesferas foram depositadas com uma densidade de 50g/m^2 . Como as microesferas não estavam ancoradas a tinta, foram realizadas 10 medidas para cada amostra, alterando a distribuição na área medida com a utilização de pequenos movimentos das microesferas. O valor médio das medidas com o seu desvio padrão foi utilizado como sendo a medida final.

Já para a segunda forma, foi utilizada a tinta para demarcação viária à base de resina acrílica da marca ICD Vias na cor branca. Primeiramente a tinta foi misturada, deixando-a homogeneizada e, com auxílio de um rolo de pintura de espuma de poliéster de 9 cm, aplicou-se a tinta sobre a placa de MDF. A espessura da tinta foi avaliada por uma chapa metálica fina e medida por um paquímetro. Buscou-se uma camada uniforme com espessura próxima de 6 mm, conforme prevê a norma NBR 14723:2020 (para geometria de 15 metros) e a NBR 16307:2020 (geometria de 30 metros). As microesferas foram depositadas de forma manual, deixando-as cair, por gravidade, sobre a pintura. Para evitar perdas de microesferas durante a deposição, a superfície pintada foi colocada dentro de uma caixa de plástico. Com isso, as microesferas não depositadas na tinta podiam ser recolhidas e depositadas novamente, até a completa finalização das microesferas. Esta etapa foi necessária para garantir a densidade

desejada das microesferas sobre a tinta, que também foi de 50 g/m² (equivalente a 1,7 g). Para as medidas de retrorreflexão com a tinta, foram feitas três amostras para cada coloração e diâmetro de microesferas. Novamente o valor médio das medidas com o seu desvio padrão foi utilizado como sendo a medida final.

Para a realização das medidas de retrorrefletividade, foi utilizado o equipamento Easylux Clássico Horizontal. Este equipamento permite avaliar a retrorrefletividade (R_L) noturna e a visibilidade diurna (Q_d) para as geometrias de 15 e 30 m. O retrorrefletômetro está de acordo com os requisitos dispostos pela norma ABNT NBR 14723:2020, além de cumprir com todos os padrões internacionais de marcação rodoviária. Na Figura 17, é possível visualizar o modelo do retrorrefletômetro utilizado nas medidas de retrorrefletividade. Neste trabalho são mostrados os resultados para a geometria de 15 m, geometria está utilizada para determinar o mínimo de retrorrefletividade por agências que normatizam as rodovias do Brasil.

Figura 17 - Equipamento Easylux Clássico Horizontal para medidas de retrorrefletividade.



Fonte: Elaboração própria.

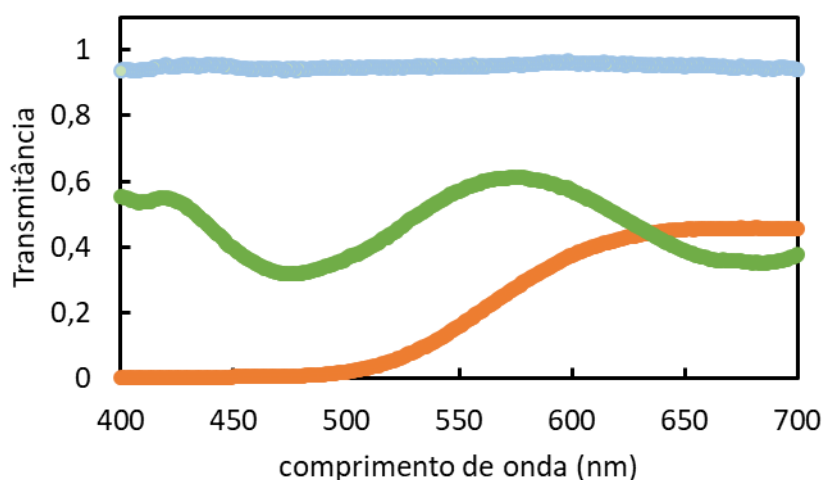
4 RESULTADOS

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos neste trabalho considerando a metodologia exposta no capítulo anterior. Primeiramente os vidros reciclados foram caracterizados quanto a sua composição e comportamento óptico no espectro visível, previamente a fabricação das microesferas. Após esta etapa, os vidros foram moídos e foram geradas as microesferas pelo método de chama horizontal. As microesferas produzidas foram então caracterizadas do ponto de vista morfológico e granulométrico, e comparadas com microesferas comerciais de mesmo tipo. Após a validação do processo de produção quanto as características citadas acima, tendo a norma NBR 16184:2021 como referência, as microesferas foram caracterizadas por retrorrefletometria, primeiramente sem a pintura buscando avaliar somente o efeito das microesferas e, posteriormente, com a pintura simulando a sinalização viária horizontal.

4.1 Avaliação dos espectros Uv-Vis e composição química

Os vidros de diferentes cores foram avaliados na faixa visível do espectro eletromagnético, com comprimentos de onda variando entre 400 e 700 nm, através de medidas de transmitância. Na Figura 18 é mostrado o espectro dos três vidros (cores) avaliados neste trabalho, considerando uma espessura física de 2 mm, conforme descrito na metodologia.

Figura 18 - Espectros de transmitância para os vidros de garrafas de cores âmbar, verde e incolor.



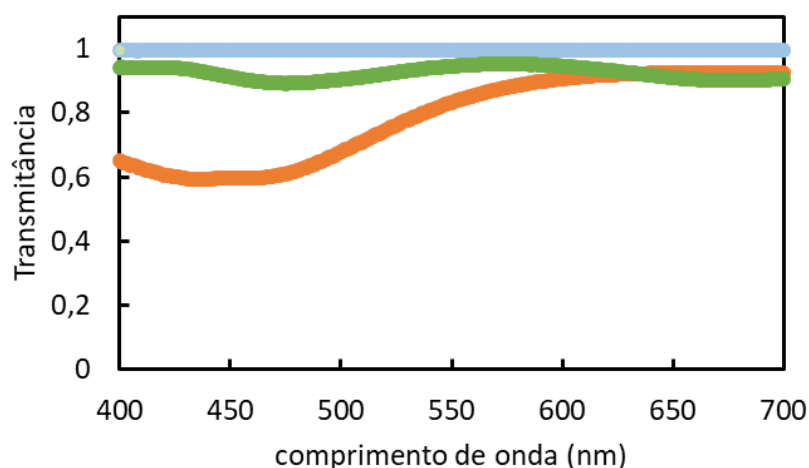
Fonte: Elaboração própria.

Primeiramente, pode-se observar que o vidro incolor possui uma transmitância próxima de 100% para toda a faixa espectral avaliada. Por outro lado, é possível observar que o vidro verde possui, de forma geral, uma transmitância média em torno de 50% do vidro incolor. Mais do que isso, pode-se observar duas bandas de absorção, uma centrada em 450 nm e outra em 680 nm. Já para o vidro âmbar, pode-se observar que acima de 600 nm existe uma transmitância equivalente à metade da transmitância do vidro incolor para a espessura de 2 mm. Entre 400 e 550 nm a transmitância é praticamente nula, ou seja, existe uma alta absorção nesta faixa de comprimento de onda. As bandas de absorção reveladas nos espectros dos vidros de cor verde e âmbar podem ter diferentes origens, porém normalmente as absorções ocorrem devido a transições eletrônicas entre orbitais que estão parcialmente preenchidos (Dufy, 1990, p.315). As cores dos vidros, tendo como causa a absorção da luz, só ocorrem se os níveis de energia mais externos estiverem parcialmente preenchidos e as diferenças de energia correspondentes estiverem na região visível do espectro (Cosentino, 2014). As transições eletrônicas podem ocorrer entre átomos diferentes carregados ou dentro de um átomo se os orbitais estão parcialmente preenchidos e se dividem de uma forma que as diferenças de energia entre os estados caem dentro da faixa óptica visível (Möncke *et al.*, 2014). Os metais de transição exibem estas transições na região visível do espectro eletromagnético, contribuindo assim para a coloração dos vidros. A maioria das cores dos vidros surgem de transições eletrônicas entre

os orbitais d, (Bring, 2010). Sendo assim, a cor do vidro marrom (âmbar) pode ser explicada por transferência de carga entre os íons S^{2-} e Fe^{3+} , causando um pico de absorção em 410 nm (Bingham *et al.*, 2010, P. 51 - 80). Frequências mais alta e mais baixas também são absorvidas devido a vibrações da rede, o que transforma o pico de absorção em uma banda de absorção nos vidros (Bates, 1962, p. 319). Para o caso do vidro verde, as transições eletrônicas do íon Cr^{3+} refletem as múltiplas bandas de absorção observadas no espectro mostrado na Figura 18 (LEISTER *et al.*, 1999, p. 319).

Em uma primeira aproximação, as absorções observadas para os vidros de cor verde e âmbar poderiam ser uma justificativa para a utilização somente de vidros incolores na sinalização viária. Por outro lado, embora o coeficiente de absorção não mude para cada cor de vidro, a espessura do vidro deve ser considerada para uma correta avaliação da utilização ou não destas cores. Considerando que as microesferas do tipo IB têm um diâmetro médio de 150 μm e que no processo de retroreflexão a luz penetra a microesfera e retorna, percorrendo uma distância de aproximadamente duas vezes o diâmetro, a Figura 19, mostra como seria o espectro dos vidros (calculada) para uma espessura de 300 μm . Como pode ser observado, para a espessura considerada, a absorção deixa de ser um fator tão relevante uma vez que a transmitância para uma ampla faixa do espectro visível está acima dos 80%, independentemente da cor.

Figura 19 - Espectros de transmitância para os vidros de garrafas de cores âmbar, verde e incolor, considerando uma espessura de 300 μm .



Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 9, mostra a composição dos vidros avaliados neste trabalho. As medidas foram realizadas por fluorescência de raios X, conforme descrito na metodologia. A norma NBR 16184:2021 especifica que as microesferas de vidro do tipo IB devem ser do tipo sílica-soda-cal, com teor mínimo de sílica de 65% e não deve exceder 200 ppm (0,02% em massa) de elementos tóxicos (As, Pb e Sb). Neste sentido pode-se observar que os vidros satisfazem todas as características. Mais do que isso, pode-se observar a presença de óxido de Cromo na composição do vidro verde, o que justifica o comportamento espectral mostrado na Figura 18. Também, pode-se observar a presença de óxido de Ferro na composição do vidro âmbar que somada a presença de enxofre (considerada em outros óxidos), justifica a coloração marrom.

Tabela 9 - Composição química dos vidros de garrafa.

| Fluorescência de Raios X (% de massa) | | | |
|--|----------------|--------------|--------------|
| composição | Incolor | Âmbar | Verde |
| SiO ₂ | 80,54 | 73,55 | 80,45 |
| CaO | 16,94 | 21,94 | 15,26 |
| Al ₂ O ₃ | 1,50 | 1,56 | 2,30 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,25 | 1,49 | 0,73 |
| K ₂ O | 0,24 | 0,88 | 0,50 |
| TiO ₂ | 0,10 | - | 0,11 |
| Cr ₂ O ₃ | - | - | 0,11 |
| outros < 0,1% | 0,43 | 0,58 | 0,54 |
| total | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

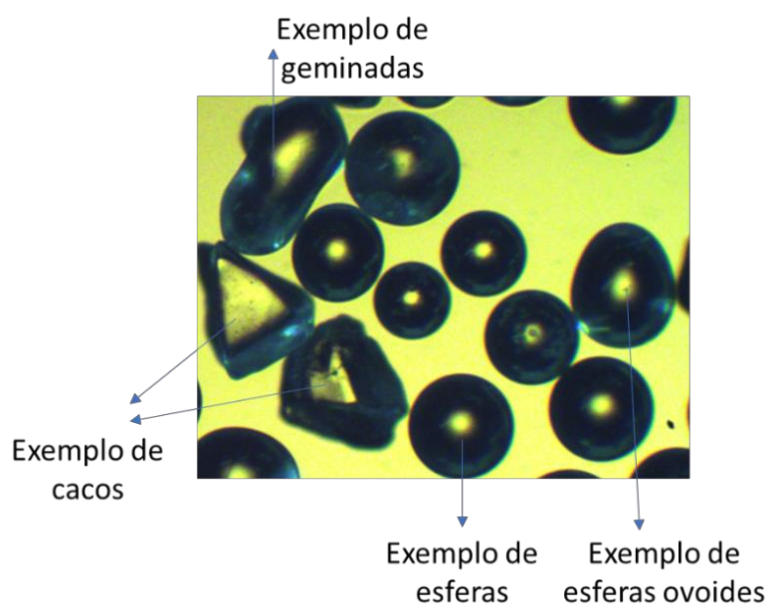
Fonte: Elaboração própria.

4.2 Morfologia e distribuição granulométrica das microesferas

A morfologia e a distribuição granulométrica são fatores importantes no contexto das microesferas para a aplicação na sinalização viária horizontal. Enquanto o primeiro revela se as partículas são esféricas ou tem outros formatos, diminuindo a quantidade de luz retrorrefletida, a segunda permite classificar as microesferas dentro de uma faixa granulométrica, o que irá

determinar onde as microesferas serão aplicadas. A Figura 20 mostra típicas morfologias que podem aparecer após o processo de fabricação das microesferas. Nesta Figura, os cacos já haviam sido previamente peneirados seguindo o procedimento mostrado na metodologia bem como as microesferas foram fabricadas através do método de chama horizontal, também descrito na metodologia.

Figura 20 - Típicas morfologias encontradas após o processo de fabricação das microesferas



Fonte: Elaboração própria.

Segundo a NBR 16184:2021, até 3% das partículas podem ser cacos ou podem conter partículas de vidro não derretido e objetos estranhos, e até 30% podem ter a forma oval, ser disforme, ser geminada ou conter bolhas gasosas. Neste sentido, para cada faixa granulométrica descrita na metodologia, foram avaliadas em torno de 400 elementos por imagem de microscopia óptica visando determinar a qualidade da produção, tendo a norma como referência. Os resultados são mostrados nas duas Tabelas 10 – 11, a seguir. As cores no cabeçalho representam as cores dos vidros utilizados, a saber: cor cinza (vidro comercial), cor azul claro (vidro de garrafa incolor), cor marrom claro (vidro de garrafa âmbar) e cor verde (vidro de garrafa verde).

Tabela 10 - Morfologia das microesferas comerciais e de vidros incolores.

| morfologia | peneiras retidas | | | | peneiras retidas | | | |
|---------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 63 μm | 106 μm | 150 μm | 212 μm | 63 μm | 106 μm | 150 μm | 212 μm |
| esferas (%) | 89 | 90 | 77 | 77 | 92 | 92 | 80 | 75 |
| cacos (%) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ovoides (%) | 6 | 5 | 12 | 13 | 3 | 4 | 12 | 12 |
| geminadas (%) | 2 | 2 | 8 | 7 | 2 | 1 | 5 | 10 |

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 11 - Morfologia das microesferas de vidros âmbar e verde.

| morfologia | peneiras retidas | | | | peneiras retidas | | | |
|---------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | 63 μm | 106 μm | 150 μm | 212 μm | 63 μm | 106 μm | 150 μm | 212 μm |
| esferas (%) | 92 | 90 | 82 | 76 | 91 | 90 | 75 | 73 |
| cacos (%) | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| ovoides (%) | 4 | 6 | 9 | 10 | 5 | 6 | 14 | 13 |
| geminadas (%) | 1 | 2 | 6 | 11 | 1 | 1 | 8 | 11 |

Fonte: Elaboração própria.

Como pode ser observado nas tabelas, os percentuais de esferas, cacos, ovoides e geminadas satisfazem a norma, o que demonstra que o processo de produção foi satisfatório na faixa granulométrica estudada. Mais do que isso, as microesferas produzidas tem percentuais semelhantes aos encontrados nas microesferas comerciais, o que permite fazer outras comparações como por exemplo as medidas de retrorrefletividade. Pode-se observar também que quanto maior o diâmetro dos elementos gerados, menor é a quantidade de microesferas perfeitas produzidas. Neste sentido o tempo de permanência na chama durante o processo de produção se torna uma variável muito importante. Para o nosso setup, as microesferas de pequeno diâmetro, até 110 μm , são facilmente produzidas enquanto que as microesferas acima de 180 μm são mais difíceis de fabricar, tendo as vezes que as passar mais de uma vez no processo de produção. A produção de microesferas maiores que 300 μm ainda é um desafio dentro do nosso grupo de pesquisa.

Por outro lado, a separação granulométrica nas peneiras de aberturas 63 μm , 106 μm , 150 μm e 212 μm teve como objetivo avaliar as medidas de retrorrefletividade dos vidros de diferentes cores dentro uma faixa granulométrica estreita, visando uma alta seletividade de

diâmetros. Neste sentido, uma vez fabricado as microesferas dentro da norma nas dimensões até praticamente 300 μm , a seletividade das microesferas foi feita considerando as faixas granulométricas dadas na Tabela 10 (metodologia). O gráfico de distribuição granulométrica mostra a quantidade de partículas passantes em função de faixas granulométricas. Normalmente a análise granulométrica é realizada através de equipamentos como por exemplo a granulometria a laser, onde a medida do tamanho de partículas é feita através do fenômeno da difração da luz sobre as partículas, aplicando algoritmos que empregam a teoria de compensação Mie de partículas esféricas e o princípio registrado de cálculos de Mie modificado em partículas não-esféricas, ou também, a aproximação de Fraunhofer que não requer as propriedades ópticas da amostra (Oliveira, 2010). O tamanho da partícula é medido detectando a intensidade da luz espalhada. No entanto, no presente trabalho, os dados da distribuição granulométrica foram coletados por imagens de microscopia óptica, considerando as mesmas imagens coletadas para análise morfológica e considerando somente as partículas esféricas. A Figura 21 mostra a forma em que foram medidos os diâmetros das microesferas, utilizando o software ISCaption instalado no microscópio óptico. Nesta imagem específica, as microesferas passaram pela peneira de 75 μm e foram retidas na peneira de 63 μm .

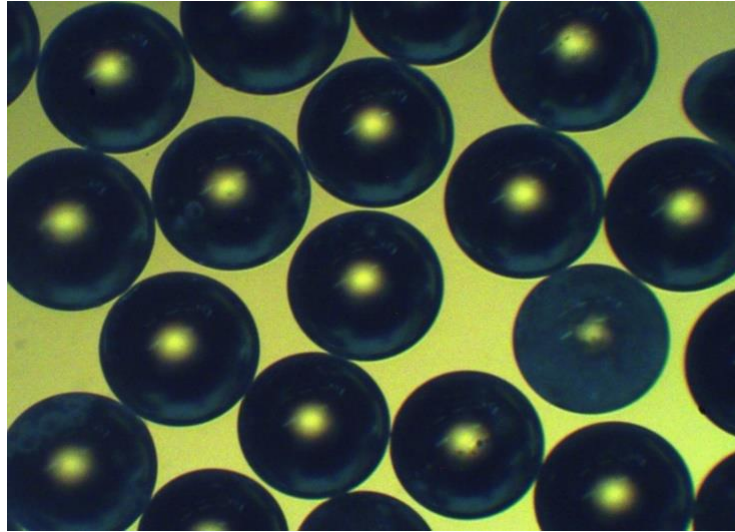
Figura 21 – Imagem mostrando a forma que foi coletado os dados para avaliação da distribuição granulométrica.



Fonte: Elaboração própria.

A figura 22 representa uma imagem de microesferas que passaram pela peneira de 250 μm e foram retidas na peneira de 212 μm . Nesta imagem, pode-se observar a alta seletividade das microesferas uma vez que o diâmetro é praticamente constante entre as microesferas presentes.

Figura 22 - Imagem mostrando a alta seletividade das microesferas produzidas.



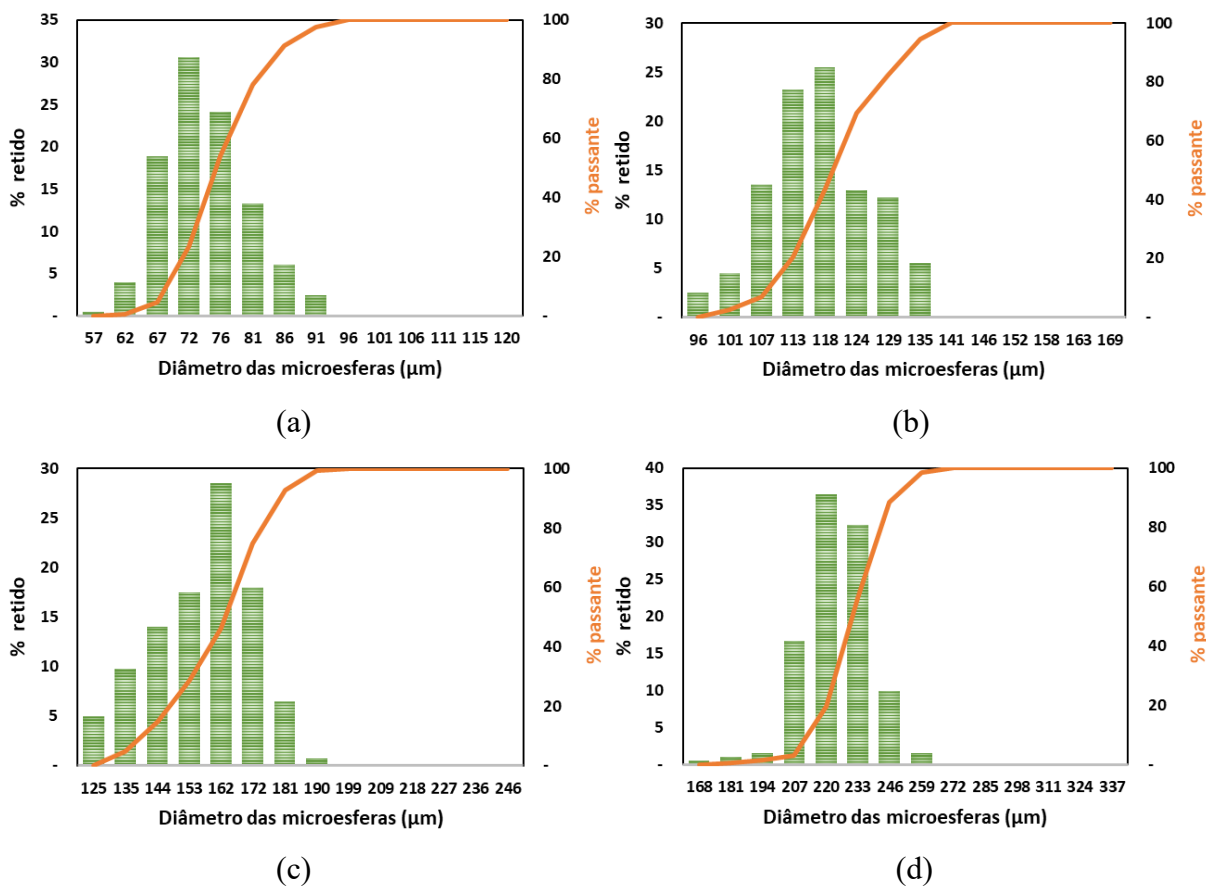
Fonte: Elaboração própria.

No gráfico de distribuição granulométrica, normalmente o tamanho, descrito no eixo x, é dado em escala logarítmica, já que nesta escala, pode-se observar de forma mais clara o comportamento quando a faixa de tamanho das partículas varia bastante. No caso das microesferas, como elas tem diâmetros bem seletivos, o eixo do tamanho (diâmetro neste caso) foi considerado em escala linear. A distribuição granulométrica pode ser vista também através de um histograma onde os percentuais de cada coluna representam a quantidade de partículas retidas em uma faixa granulométrica específica.

A Figura 23 mostra a distribuição granulométrica das microesferas comerciais considerando as peneiras utilizadas. Na Figura 23a tem-se a distribuição para as microesferas retidas na peneira de 63 μm e passantes na peneira de 75 μm ($63 \leq d \leq 75$). Na Figura 23b tem-se a distribuição para o caso $106 \leq d \leq 125$. Já na Figura 23c e na Figura 23d, tem-se a

distribuição para os casos $150 \leq d \leq 180$ e $212 \leq d \leq 250$, respectivamente. Cada curva no gráfico é o resultado de uma amostra medida de forma independente.

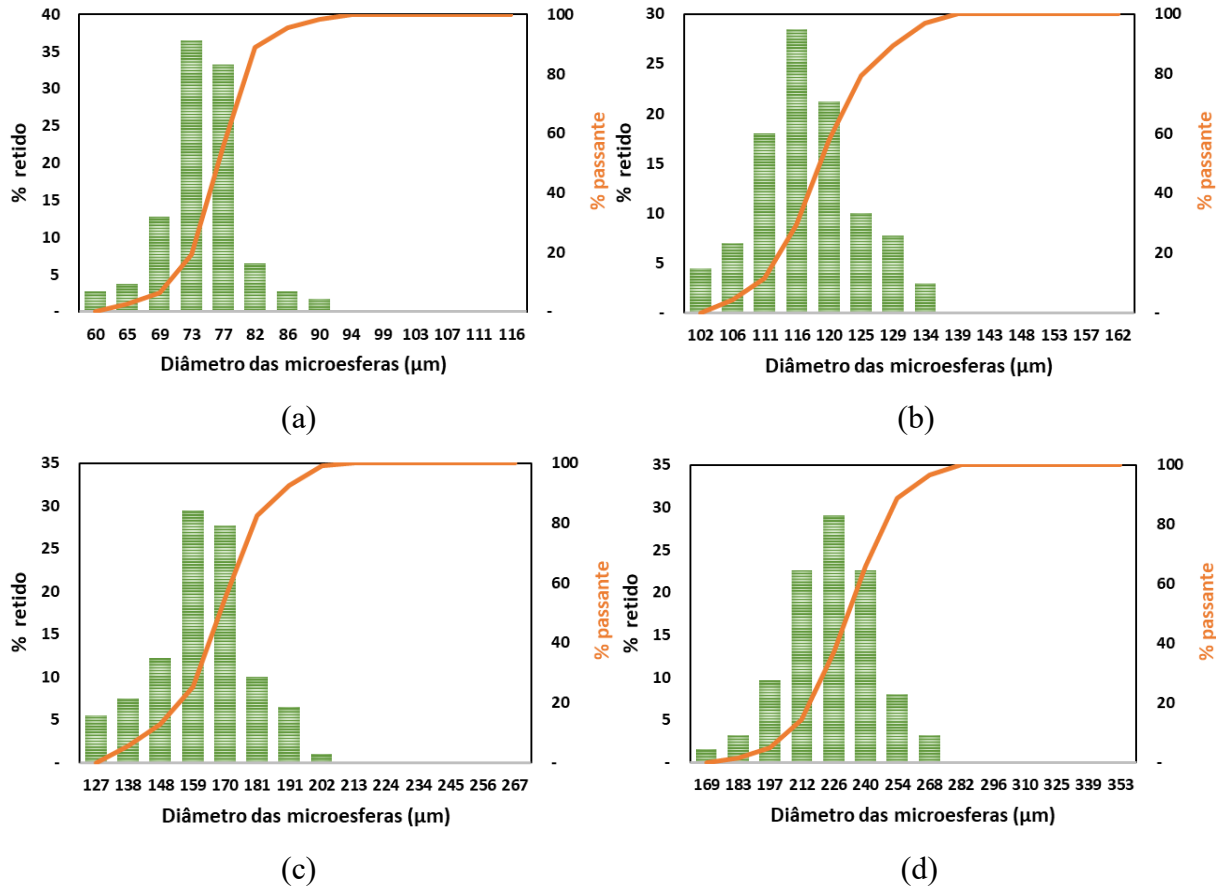
Figura 23 - Gráficos de distribuição granulométrica para as faixas de peneiras selecionadas considerando as microesferas comerciais onde (a) $63 \leq d \leq 75$, (b) $106 \leq d \leq 125$, (c) $150 \leq d \leq 180$ e (d) $212 \leq d \leq 250$.



Fonte: Elaboração própria.

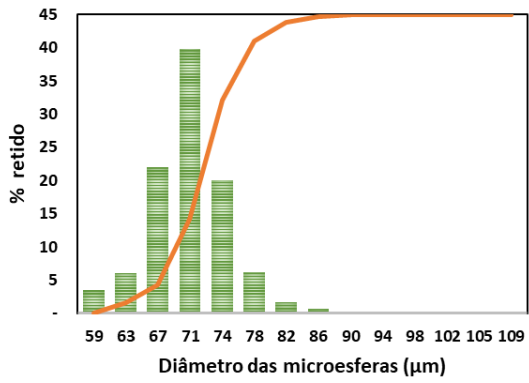
Da mesma forma, as Figuras 24, 25 e 26 representam os resultados da distribuição granulométrica das microesferas incolores, âmbar e verde, respectivamente.

Figura 24 - Gráficos de distribuição granulométrica para as faixas de peneiras selecionadas considerando as microesferas de vidros reciclados incolores onde (a) $63 \leq d \leq 75$, (b) $106 \leq d \leq 125$, (c) $150 \leq d \leq 180$ e (d) $212 \leq d \leq 250$.

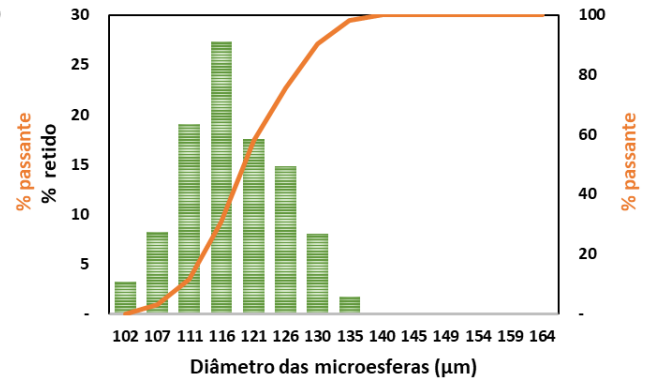


Fonte: Elaboração própria.

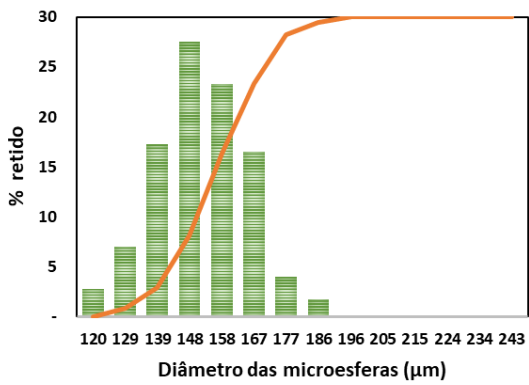
Figura 25 - Gráficos de distribuição granulométrica para as faixas de peneiras selecionadas considerando as microesferas de vidros reciclados de cor âmbar onde (a) $63 \leq d \leq 75$, (b) $106 \leq d \leq 125$, (c) $150 \leq d \leq 180$ e (d) $212 \leq d \leq 250$.



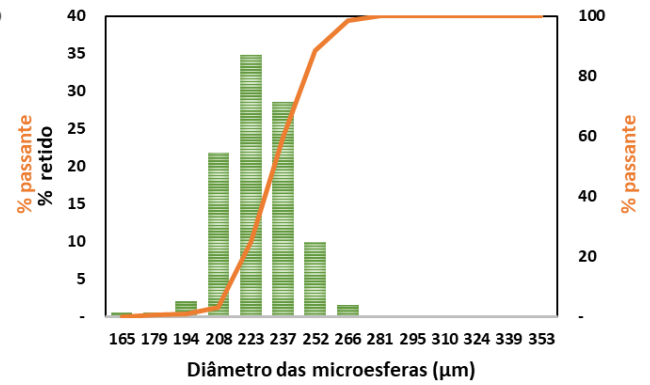
(a)



(b)



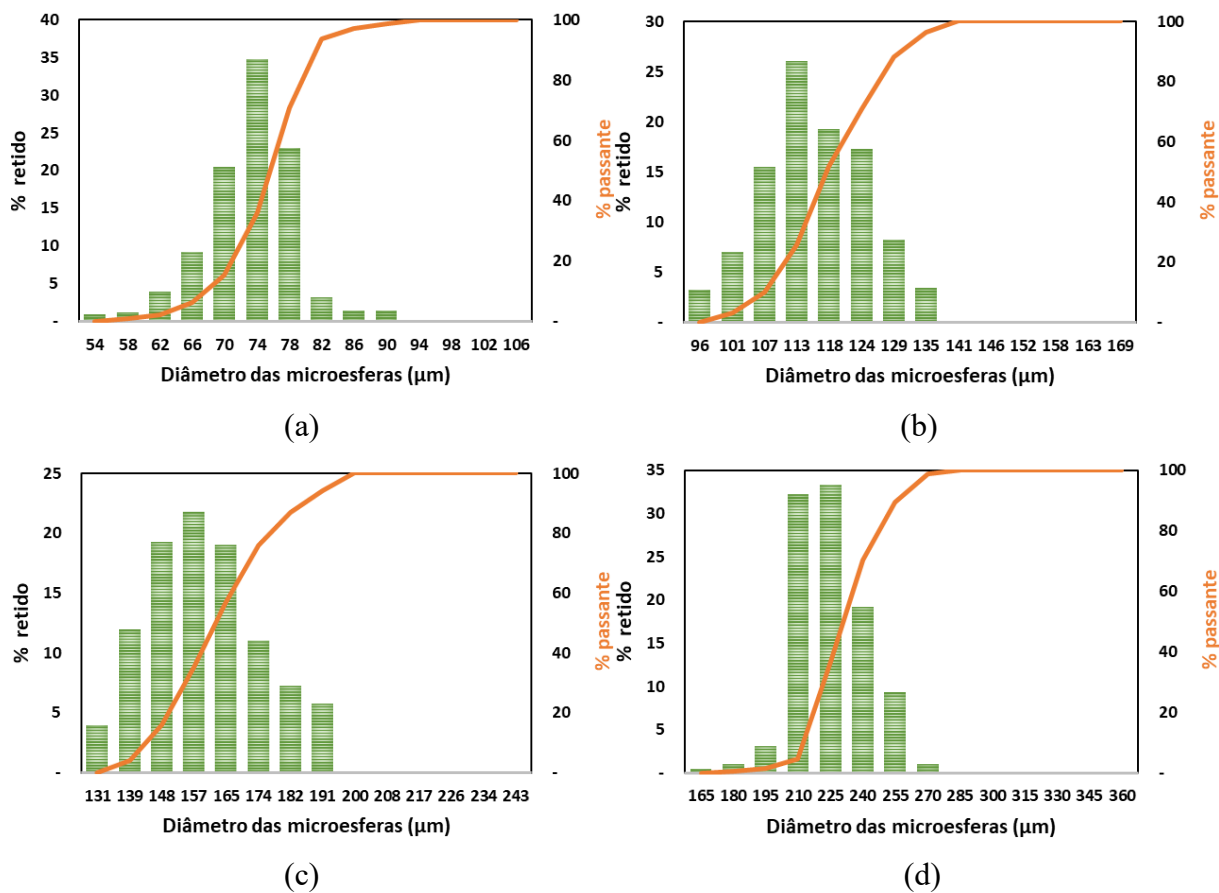
(c)



(d)

Fonte: Elaboração própria.

Figura 26 - Gráficos de distribuição granulométrica para as faixas de peneiras selecionadas considerando as microesferas de vidros reciclados de cor verde onde (a) $63 \leq d \leq 75$, (b) $106 \leq d \leq 125$, (c) $150 \leq d \leq 180$ e (d) $212 \leq d \leq 250$.



Fonte: Elaboração própria.

De forma geral é possível observar uma boa seletividade entre as faixas avaliadas, o que permite avaliar a retrorrefletividade nas diferentes faixas sem que ocorra uma grande superposição. Também, pode-se observar que as distribuições granulométricas são semelhantes para uma mesma faixa, considerando as diferentes cores, o que também permite fazer uma comparação apropriada em função da cor.

Na Tabela 12 é mostrada as informações numéricas dos diâmetros médios, mínimos e máximos bem como o desvio padrão de todas as amostras de diferentes cores produzidas, referentes às Figuras 23, 24, 25 e 26. Essas informações permitem verificar de forma mais clara

que a distribuição granulométrica para as diferentes cores, em uma mesma faixa granulométrica, é muito semelhante.

Tabela 12 - Dados numéricos referentes as faixas granulométricas avaliadas.

| Microesferas | comerciais (μm) | | | | incolores (μm) | | | | âmbar (μm) | | | | verde (μm) | | | |
|------------------|------------------------------|-----|-----|-----|-----------------------------|-----|-----|-----|-------------------------|-----|-----|-----|-------------------------|-----|-----|-----|
| | 63 | 106 | 150 | 212 | 63 | 106 | 150 | 212 | 63 | 106 | 150 | 212 | 63 | 106 | 150 | 212 |
| Peneiras retidas | 63 | 106 | 150 | 212 | 63 | 106 | 150 | 212 | 63 | 106 | 150 | 212 | 63 | 106 | 150 | 212 |
| Diâmetro mínimo | 52 | 90 | 116 | 158 | 56 | 97 | 116 | 155 | 55 | 97 | 110 | 150 | 50 | 90 | 122 | 150 |
| Diâmetro máximo | 91 | 135 | 190 | 259 | 90 | 134 | 202 | 268 | 86 | 135 | 186 | 266 | 89 | 135 | 191 | 270 |
| Diâmetro médio | 71 | 114 | 152 | 216 | 72 | 115 | 157 | 218 | 68 | 115 | 147 | 219 | 71 | 113 | 155 | 218 |
| Desvio padrão | 7 | 9 | 15 | 15 | 8 | 7 | 16 | 20 | 5 | 7 | 14 | 17 | 6 | 9 | 15 | 16 |

Fonte: Elaboração própria.

4.3 Medidas de retrorrefletividade

Com a validação do processo de produção no que diz respeito a morfologia e com a resposta da distribuição granulométrica mostrando que os diâmetros são semelhantes para todas as cores nas devidas faixas, as amostras foram avaliadas quanto a retrorrefletividade, considerando a geometria de 15 m, que é a utilizada no Brasil. Normalmente as microesferas do Tipo IB são misturadas a tinta numa proporção de 200 g/litro. Como já descrito no capítulo 2, estas microesferas ficam imersas ao longo do volume na pintura horizontal. Aqui, para avaliar o efeito das cores das microesferas, estas não foram misturadas na tinta, devido a dificuldade de fazer a comparação, mas foram depositadas primeiramente sobre uma superfície preta fosca e depois sobre a tinta seguindo o procedimento mostrado na metodologia. Para fazer a comparação, foi utilizado sempre uma massa de 1,7 g de microesferas, o que seria equivalente na tinta com espessura de 0,6 mm, a uma proporção de aproximadamente 85 g/litro. A massa foi escolhida ser de 1,7g para evitar a sobreposição das microesferas, o que poderia acarretar em um acoplamento da luz entre as microesferas. Foram realizadas medidas de retrorrefletividade para quatro situações:

- a) Microesferas em função do diâmetro para cada cor, sem tinta;
- b) Microesferas em função do diâmetro para cada cor, com tinta;

- c) Microesferas com granulometria conforme a norma para cada cor;
- d) Microesferas com granulometria conforme a norma com as cores misturadas.

A Tabela 13 mostra os resultados das medidas de retrorrefletividade das microesferas em função do diâmetro para cada cor, sem a tinta, ou seja, as medidas refletem somente o efeito das microesferas em si, já que a retrorrefletividade do suporte (preto fosco) foi zero.

Tabela 13 - Retrorrefletividade em função do diâmetro para cada cor, sem a tinta.

| peneira retida (μm) | Retrorrefletividade (mcd/lux/m ²) | | | |
|-------------------------------------|--|------------|------------|------------|
| | comercial | incolor | verde | âmbar |
| 63 | 65 \pm 3 | 67 \pm 4 | 64 \pm 2 | 68 \pm 3 |
| 106 | 78 \pm 6 | 74 \pm 9 | 76 \pm 7 | 74 \pm 4 |
| 150 | 86 \pm 7 | 88 \pm 6 | 82 \pm 7 | 85 \pm 7 |
| 212 | 83 \pm 5 | 81 \pm 7 | 80 \pm 5 | 80 \pm 4 |

Fonte: Elaboração própria.

Pode-se observar, de forma geral, que as microesferas de diâmetros acima de 150 μm possuem uma retrorrefletividade maior que as microesferas retidas até 106 μm . Por outro lado, é mais importante, as medidas de retrorrefletividade para as diferentes cores, mantendo a faixa granulométrica, são muito semelhantes. Este resultado demonstra que para a faixa de medidas de diâmetro estudada, a retrorrefletividade têm valores similares, independentemente da cor.

A Tabela 14 mostra os resultados das medidas de retrorrefletividade das microesferas em função do diâmetro para cada cor, considerando agora uma tinta branca com espessura de 0,6 mm (Moreira e Menegon 2003). Ou seja, as medidas refletem uma situação mais prática, quando comparada com o caso anterior.

Tabela 14 - Retrorrefletividade em função do diâmetro para cada cor, com a tinta.

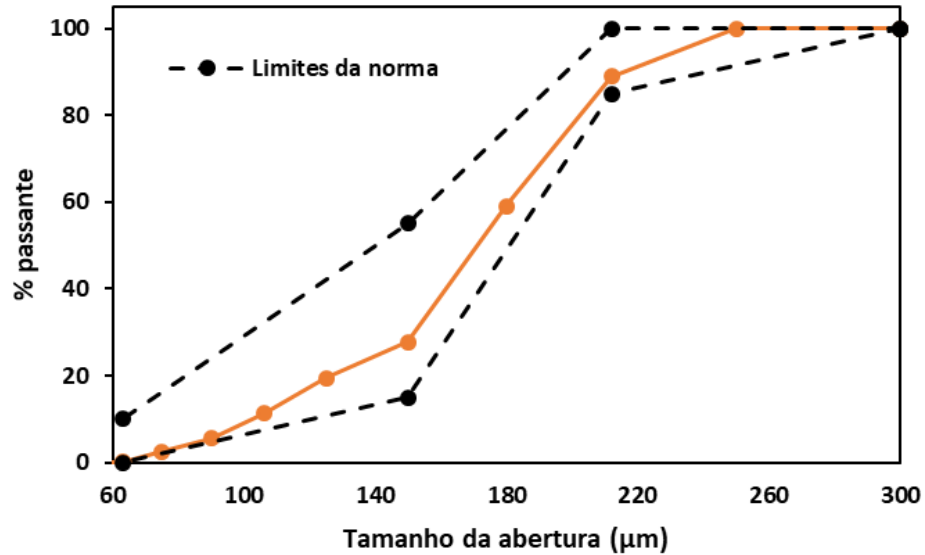
| peneira retida (μm) | Retrorrefletividade (mcd/lux/m ²) | | | |
|-------------------------------------|--|---------|---------|--------|
| | comercial | incolor | verde | âmbar |
| referência | 59 ± 1 | | | |
| 63 | 85 ± 2 | 86 ± 2 | 91 ± 3 | 88 ± 3 |
| 106 | 95 ± 6 | 92 ± 2 | 96 ± 3 | 93 ± 3 |
| 150 | 96 ± 3 | 104 ± 6 | 103 ± 6 | 98 ± 3 |
| 212 | 93 ± 2 | 92 ± 2 | 99 ± 6 | 91 ± 5 |

Fonte: Elaboração própria.

Comparando com a Tabela 13, anterior, os valores de retrorrefletividade aumentaram de forma geral, isso é uma consequência da tinta branca que acaba amplificando um pouco mais o sinal da retrorreflexão, o que pode ser observado pela medida da referência. Por outro lado, a adição da tinta não alterou o comportamento das microesferas de diferentes cores já que novamente as medidas de retrorrefletividade, mantendo a faixa granulométrica, são muito semelhantes. Este resultado reforça mais uma vez que para a faixa de medidas de diâmetro estudada, a retrorrefletividade tem valores similares, independentemente da cor.

Para a avaliação da retrorrefletividade de acordo com faixa granulométrica descrita na norma, as microesferas de mesma cor foram misturadas em proporções adequadas. A Figura 27 mostra um gráfico que representa a quantidade percentual de microesferas passantes em função da faixa granulométrica para as microesferas do Tipo IB. A região entre as linhas pontilhadas representa a faixa percentual permitida para cada faixa granulométrica. Tendo este gráfico como referência, foi peneirado 1kg de microesferas comerciais do tipo IB nas faixas apropriadas. As massas retidas em cada peneira foram divididas pela massa total (1kg), tendo como resultado os valores percentuais. A linha laranja, que é a curva de distribuição granulométrica das microesferas comerciais, da Figura 27, representa os valores encontrados, onde cada círculo sólido representa o percentual de massa retido em cada peneira. Observa-se que as microesferas comerciais estão de acordo com a norma.

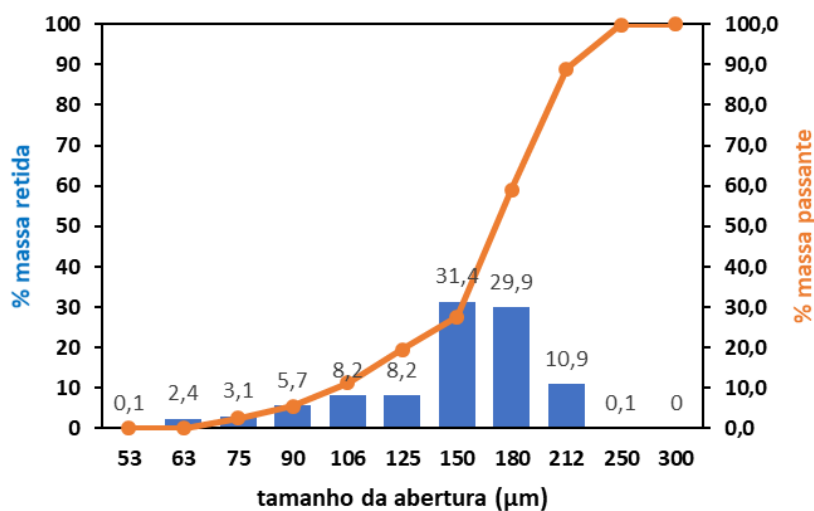
Figura 27 - Gráfico de distribuição granulométrica onde as linhas pontilhadas representam os limites da norma e a linha laranja representa os percentuais de microesferas comerciais para cada tamanho de abertura.



Fonte: Elaboração própria.

Para comparar as microesferas de diferentes cores com as microesferas comerciais, as microesferas de mesma cor, mas diâmetros diferentes, foram misturadas em proporções dadas pela curva de distribuição granulométrica das microesferas comerciais. A Figura 28, mostra um exemplo de distribuição granulométrica do vidro verde onde foram colocadas massas com os mesmos percentuais encontrados para as microesferas comerciais. Pode-se observar que os resultados da amostra de vidro verde são muito semelhantes ao comercial. O mesmo foi feito para as outras cores. A massa das microesferas foi medida em balança analítica.

Figura 28 - Gráfico de distribuição granulométrica do vidro verde utilizando massas com os mesmos percentuais encontrados para as microesferas comerciais.



Fonte: Elaboração própria.

Uma vez que as distribuições granulométricas de todas as cores estavam de acordo com a curva granulométrica das microesferas comerciais, a quarta situação consistiu em misturar as microesferas de diferentes cores para avaliar o resultado da retrorrefletividade.

A Tabela 15, resume os valores de retrorrefletividade encontrados para as duas situações descritas acima. Novamente pode ser observado que a cor não representa um problema nas medidas de retrorrefletividade para as microesferas do Tipo IB uma vez que os resultados são semelhantes, seja para as microesferas comerciais, de cores específicas ou ainda misturando as cores, esta última simulando uma fabricação de microesferas tendo como fonte vidros de garrafas de diferentes cores.

Tabela 15 - Retrorrefletividade em função do diâmetro conforme a norma.

| Conforme ABNT 16184:2021 | Retrorrefletividade (mcd/lux/m ²) |
|-------------------------------|--|
| tinta sem microesferas | 59 ± 1 |
| comercial | 95 ± 2 |
| incolor | 96 ± 2 |
| verde | 95 ± 2 |
| âmbar | 95 ± 2 |
| cores misturadas | 96 ± 5 |

Fonte: Elaboração própria.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho tinha como objetivo principal a avaliação da retrorrefletividade de microesferas de vidro geradas a partir de garrafas comerciais de diferentes cores e a comparação com as microesferas comerciais de mesmo tipo. A partir da análise dos resultados pode-se concluir que:

- a) Em relação a composição, os vidros de diferentes cores utilizados para a produção das microesferas atendem aos limites dispostos pela NBR 16184:2021;
- b) Em relação a morfologia, as microesferas produzidas atendem aos limites dispostos pela NBR 16184:2021 em termos de limites máximos de cacos, elementos estranhos, microesferas ovoides e geminadas, validando o processo de produção pelo método de chama horizontal;
- c) Em relação a granulometria, as microesferas produzidas apresentaram alta seletividade, o que permitiu avaliar o efeito da retrorrefletividade em função do diâmetro;
- d) Ainda em relação a granulometria, as microesferas produzidas estão dentro da classificação de microesferas do Tipo IB;
- e) As medidas ópticas por Uv-vis revelaram uma alta absorção de luz na faixa entre 400 e 550 nm para o vidro de cor âmbar e duas bandas de absorção para o vidro de cor verde, porém, para uma espessura de vidro em torno de 360 μm , a absorção diminuiu drasticamente;
- f) As medidas de retrorrefletividade, considerando microesferas de mesmo diâmetro, mas diferentes cores, foram semelhantes mostrando que a cor não é um fator relevante para as microesferas do tipo IB;
- g) As medidas de retrorrefletividade, considerando microesferas com distribuição de diâmetros conforme a norma, considerando as diferentes cores, também mostraram resultados semelhantes aos observados nas microesferas comerciais. Novamente este resultado demonstra que a cor não é um fator relevante para as microesferas do tipo IB;
- h) Por fim, as medidas de retrorrefletividade, considerando microesferas com distribuição de diâmetros conforme a norma e misturando as diferentes cores, também mostraram resultados semelhantes aos observados nas microesferas comerciais. Esse resultado

mostra que as indústrias poderiam usar vidros de diferentes cores no processo de produção, o que ajudaria entre outras coisas a aumentar a reciclagem de garrafas coloridas no Brasil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIVIDRO. **Benefícios da reciclagem do vidro**. Associação Brasileira das Indústrias de Vidro, 2018. Disponível em: <https://abividro.org.br/reciclagem-abividro/beneficios-da-reciclagem-do-vidro/> Acesso em: jul. 2023.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14723: Sinalização horizontal viária — Medição de retrorrefletividade utilizando equipamento manual com geometria de 15 m: Método de ensaio**. Rio de Janeiro/RJ: ABNT. 2020. 8 p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16184: Sinalização horizontal viária — Esferas e microesferas de vidro: Requisitos e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro/RJ: ABNT. 2021. 32 p.

AKERMAN, M. **Matérias-primas vitrificáveis**. Centro técnico de elaboração do vidro, Saint-Gobain Vidros Brasil, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE DISTRIBUIDORES E PROCESSADORES DE VIDRO

356 **PLANO - ABRAVIDRO**. O mercado vidreiro em números edição 2020. Disponível em: 357 <https://pdf.magtab.com/leitor/136/edicao/20919>. Acesso em: 08 mar. 2024.

ASTM E1710 – “**Standard Test Method for Measurement of Retroreflective Pavement Marking Materials with CEN-Pre-scribed Geometry Using a Portable Retroreflectometer**” 2011- - American Society for Testing and Materials.

BARROS, L. M. **Concreto de alta resistência a partir de matérias-primas amazônicas e vidro reciclado**. 2016. Tese (Doutorado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo: São Carlos, 2016.

BATES, T.: **Ligand field theory and absorption spectra of transition-metal ions in glasses**. In: *Modern Aspects of the Vitreous State*, ed. by J.D. Mackenzie (Butterworths, London 1962) pp. 195–254.

BAUER, L. A. **Materiais de Construção**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos. vol I., 5 ed. 2015.

BILLMEYER JR, F. W.; SALTZMAN, M. **Principles of Color Technology**. John Wiley & Sons, 1981.

BINGHAM, P.A.; A.J. CONNELLY, R.J. HAND, N.C. HYATT, P.A. NORTHRUP, R.A. MORI, PAUL, A. *Chemistry of Glasses*. Londres: Champman and Hall, 1982.

CALDERONI, Sabetai. **Os bilhões perdidos no lixo**. 3ª ed. São Paulo: Humanistas, 1999.

CEMPRE - COMPROMISSO EMPRESARIAL COM A RECICLAGEM; IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado**. Segunda Edição. Editora Páginas & Letras, São Paulo 2000. VIDRAÇARIA MINAS LTDA. **Composição do vidro**. Disponível em:<<http://www.viminas.com.br/composicaodovidro.html>>. Acesso em: 13 jun. 2023.

CHIANG, Y. M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1997, p. 522.

COSENTINO, A.: **Fors spectral database of historical pigments in diferent binders**, E-conservation J. 2, 53–65 (2014).

DNER – EM 373/2000 – **Microesferas de vidro retrorrefletivas para sinalização horizontal viária** – Rio de Janeiro: Instituto de Pesquisas Rodoviárias, 2000.

DNIT - DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES. **Medida da retrorrefletividade com uso de equipamento dinâmico**: Procedimento. Rio de Janeiro/RJ: INSTITUTO DE PESQUISAS RODOVIÁRIAS - IPR. 2017. 6 p.

DUFY, J.A.: **Bonding, Energy Levels, and Bands in Inorganic Solids** (Longman, Essex 1990).

FERRARI, G. JORGE, J. **Materiais e Tecnologias**. São Paulo: Universidade Bandeirantes. (Notas de aula). 2014. p 22.

FUGITA, L. **Utilização de selênio como colorante / descolorante em vidros sodo-cálcicos**. São Paulo; EPUSP, 2004. P. 66.

KOEHNKEN, L.; RINTOUL, M. **Impacts of Sand mining on ecosystem structure, process and biodiversity in rivers**. WWF, 2018. Disponível em: [https://d2ouvy59p0dg6k.cloudfront.net/downloads/sand_mining_impacts_on_world_rivers__final_.pdf](https://d2ouvy59p0dg6k.cloudfront.net/downloads/sand_mining_impacts_on_world_rivers_final_.pdf) Acesso em: 21 dez. 2023.

GLATZEL, P.; M. KAVČIČ, M. ŽITNIK, K. BUČAR, R. **EDGE: A multi-spectroscopic investigation of Sulphur speciation in silicate glasses and slags**, Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 51, 63–80 (2010)

LEISTER, M.; D. EHRT., G. VON DER GONNA, C. RÜSSEL, F.W. BREITBARTH: **Redox states and coordination of vanadium in sodium silicates melted at high temperatures**, Phys. Chem. Glasses 40, 319–325 (1999)

LIOTTO, P. F.; SANTANA, G. P. O: **uso do vidro em concreto: revisão**. Scientific Amazonia, v. 9, n. 2, C1- C12, 2020. Disponível em: <http://scientia-amazonia.org/wp-content/uploads/2020/05/v9-n2-C1-C12-2020.pdf>. Acesso: 22 de dezembro de 2023.

LUDWIG; ZELIA MARIA DA COSTA, **Esmaltes Cerâmicos I**. Juiz de Fora, 2009. 15 slides, coloridos, impresso;

LUZ, J.A.M. **Fracionamento Granulométrico de Sistemas Particulados**. 2011, 118 p. Notas de Aula – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

MÖNCKE, D.; PAPAGEORGIOU, M.; WINTERSTEIN-BECKMANN, A.; ZACHARIAS, N.: **Roman glasses coloured by dissolved transition metal ions: Redox-reactions, optical spectroscopy and ligand field theory**, J. Archaeol. Sci. 46, 23–36 (2014).

MONTEIRO, R. C.C.; LOPES, A. A. S; LIMA, M. M. A.; VEIGA, J. P.; SILVA, R. J. C.; DIAS, C. J.; DAVIM, E. J. R; FERNANDES, M. H. V: **Sintering, Crystallization, and Dielectric Behavior of Barium Zinc Borosilicate Glasses—Effect of Barium Oxide Substitution for Zinc Oxide**, J. Am. Ceram. Soc., 1–7 (2012).

MOREIRA, H; MENEGON, R. (2003) “**Sinalização horizontal**.” 82 p.

NETO, G. C. DE O.; DE SOUZA, M. T. S.; DA SILVA, D.; SILVA, L. A. **Avaliação das vantagens ambientais e econômicas da implantação da logística reversa no setor de vidros impressos**. Ambiente & Sociedade, Vol.17, n. 3, pp. 195-216, 2014.

OLIVEIRA, A.G., 2010, **Caracterização da Distribuição do Tamanho de Gotas em Emulsões Água e Óleo Utilizando Diferentes Técnicas de Medição**, Dissertação de MSc., UNIFEI, Itajubá, MG, Brasil.

ORTEGA, J.; LETELIER, V.; SOLAS, C.; MIRÓ, M.; MORICONI, G.; CLIMENT, M.; 417 SÁNCHEZ, I. **Influence of Waste Glass Powder Addition on the Pore Structure and Service Properties 418 of Cement Mortars**. Sustainability, [S.L.], v. 10, n. 3, p. 842, 10 mar. 2024. MDPI AG. 419 <http://dx.doi.org/10.3390/su10030842>.

PEREIRA, A. J. V. **Desenvolvimento de Novos Produtos em Vidro Utilizando Tecnologias de Prototipagem Rápida**. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Mar. 2006. Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12418/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em: 07 jun. 2023.

PINTO, J. L. A.; MASUERO, A. B.; HASPARYK, N. P. **Aproveitamento de resíduo de vidro em compósitos de cimento e a preservação do meio ambiente**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 50., 2008, Salvador. Anais... Salvador: IBRACON, 2008. 1 CD.

SANTOS, I. R. S., LIMA, J. N., CASTRO, E. R. C. **Estudo de substituição do agregado graúdo no concreto por resíduo de vidro.** Congresso Internacional de Patologia y Recuperación de Estructuras, 15 ed., Universidad Nacional de Salta, Argentina, 2019. 11-21p.

SHELBY, J. **“Introduction to Glass Science and Technology”**, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.

SMADI, OMAR et al. **Recommended Laboratory Test for Predicting the Initial Retroreflectivity of Pavement Markings from Glass Bead Quality.** Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, [s.l.], v. 2440, n. 1, p.94-102, jan. 2014.

TRENTIN, P. O.; MANICA, J.; VANZETTO, S. C.; MARANGONI, B.; ZALESKI, A. **Substituição parcial de agregado miúdo por resíduo de vidro moído na produção de argamassa.** Matéria (Rio de Janeiro), vol. 25, no. 1, 2020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/wyCkXD3zkSmzPjPpkqmhm3r/?lang=pt> Acesso em: 21 dez. 2023.

UNEP - United Nations Environment Programme. **Sand and Sustainability: 10 Strategic Recommendations to Avert a Crisis.** 2022. Disponível em: <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/38362>. Acesso em: 19 jan. 2024.

ZACHARIASEN, W.H.: **The atomic arrangement in glass**, J. Chem. Soc. 54, 3841–3851 (1932).