

MARCAÇÕES RODOVIÁRIAS TERMOCRÓMICAS: SENSORES A BASE DE COR PARA ALERTAR CONDUTORES SOBRE A PRESENÇA DE GELO E NEVE EM PAVIMENTOS BETUMINOSOS

Orlando Lima Jr.

ISISE, ARISE, Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal

Centro de Física das Universidades do Minho e do Porto (CF-UM-UP), Campus de Azurém, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, orlandojunior.jr@hotmail.com

Iran Rocha Segundo

CERIS, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, iransegundo@tecnico.ulisboa.pt

Laura Mazzoni

Departamento de Engenharia de Transportes, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, laura.mazzoni@usp.br

Elisabete Freitas

ISISE, ARISE, Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, efreitas@civil.uminho.pt

Joaquim Carneiro

Centro de Física das Universidades do Minho e do Porto (CF-UM-UP), Campus de Azurém, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, carneiro@fisica.uminho.pt

RESUMO: As condições climáticas são fatores críticos em acidentes rodoviários. Em situações adversas de gelo ou neve sobre o pavimento, o atrito superficial é significativamente reduzido, diminuindo a segurança rodoviária. Com a finalidade de alertar os condutores sobre a possível presença dessas condições sobre pavimentos betuminosos, este estudo tem como principal objetivo desenvolver Marcações Rodoviárias (MR) utilizando Materiais Termocrômicos (MT) atuando como sensores visuais. MT possuem a capacidade de mudar de cor de forma reversível ao atingir uma determinada temperatura de transição (TT). Para isso, uma tinta acrílica branca à base de água foi funcionalizada com MT com TT de 0 °C. Após a funcionalização, foram realizadas análises de morfologia e de composição elementar dos provetes de tinta. Em seguida, as MR compostas por essas tintas foram aplicadas sobre provetes de AC10 e avaliadas quanto à mudança de cor pelo sistema CIELAB, num intervalo de temperatura de -15 °C a 25 °C. Além disso, também foram realizadas medidas dos coeficientes de luminância e retrorreflexão dentro da mesma faixa de temperaturas. Os resultados confirmaram a capacidade das MR mudarem para uma coloração rosada a temperaturas abaixo de 0 °C, com reversibilidade para a coloração originalmente branca em temperaturas positivas. Dessa forma, esses materiais

inteligentes apresentam grande potencial para mitigar acidentes em regiões com invernos rigorosos, contribuindo para a segurança dos condutores.

PALAVRAS-CHAVE: marcas rodoviárias, materiais inteligentes, termocromismo, segurança rodoviária, retrorreflexão.

1. Introdução

A preocupação com a segurança viária aumenta em regiões sujeitas a condições climáticas adversas, por exemplo, em locais onde há neve e formação de gelo no pavimento. Essas condições reduzem significativamente o atrito do pavimento e aumentam o risco de derrapagens [1,2]. Outro fenómeno frequente em locais de clima frio é o *black ice*, uma camada fina e transparente de gelo que se forma sobre o pavimento e é praticamente invisível aos condutores e peões, resultando em situações de baixa aderência e aumento significativo do risco de acidentes[3]. Além disso, durante episódios de neve, a visibilidade das marcas rodoviárias (MR) é comprometida, uma vez que tanto a neve quanto as marcas geralmente apresentam coloração branca, dificultando a visualização das mesmas (baixo contraste visual) e, conseqüentemente, a orientação dos condutores [4].

Por sua vez, as MR são elementos indispensáveis da infraestrutura viária, que servem para orientar os utilizadores da via, regular o tráfego e melhorar a segurança rodoviária global [5,6]. Elas são compostas por duas camadas que funcionam em conjunto como um sistema funcional. A primeira camada, também conhecida como camada de tinta ou camada base, melhora a visibilidade diurna através de cores contrastantes com o pavimento. A segunda camada, a camada retrorrefletora, é composta por microesferas de vidro ancoradas à camada de tinta, com o objetivo de melhorar a visibilidade noturna e proteger a camada subjacente do desgaste [7]. O coeficiente de luminância (Qd) (conferida pela camada de tinta), que representa a quantidade de luz refletida de forma difusa pela superfície, e o coeficiente de retrorreflexão (RL) (conferida pela camada de esferas de vidro), que corresponde à capacidade da superfície de refletir a luz na direção da fonte emissora, são propriedades diretamente relacionadas à visibilidade diurna e noturna, respetivamente. Quando essas propriedades atingem valores inferiores aos exigidos pelas autoridades locais no controle de qualidade, a marcação rodoviária deve ser renovada [8]. Essas propriedades são cruciais para avaliar a vida útil desse elemento [9,10].

Os MT são materiais inteligentes capazes de mudar de cor devido a variações de temperatura, proporcionando um alerta visual imediato [11]. Os materiais termocrómicos podem ser ou não à base de corantes. Os MT à base de corantes funcionam através da transferência de prótons dentro de uma matriz polimérica ou por reações de transferência de prótons em sistemas de corantes Leuco – desenvolvedor – solvente, conhecidos como *Leuco-dye*. Já os MT que não são à base de corantes apresentam mudança de cor associada a efeitos em escala nanométrica ou rearranjos moleculares [12]. Os sistemas *Leuco-dye* consistem em três componentes: formador de cor (corante Leuco), desenvolvedor de cor e co-solvente. O ponto de fusão do co-solvente determina a temperatura de transição (TT), que é a temperatura onde ocorre a mudança de cor. Assim, o MT fica em seu estado colorido abaixo dessa temperatura e incolor acima dela [12–14].

Quando aplicados às MR, esses materiais podem atuar como sensores de temperatura, alertando os condutores sobre condições adversas na superfície do pavimento. Por exemplo, MR termocrómicas podem ser projetadas para mudar de cor próximo ao ponto de congelação da água (0 °C) [11]. Desta forma, as MR podem passar de forma reversível da coloração branca, que é maioritariamente utilizada, para uma nova coloração. Essa alteração não apenas sinaliza a possibilidade ou presença de gelo, mas também melhora a visibilidade das marcas sob neve, uma vez que a nova coloração facilita a identificação pelos condutores.

Existem estudos com MT em diversas áreas, como a aeroespacial, militar, têxtil e de construção, a desempenhar funções relacionadas com sensores, revestimentos funcionais, tintas e impressões [15–22]. Na engenharia rodoviária, estes materiais já foram utilizados na modificação de betume para melhorar as propriedades reológicas e durabilidade do mesmo [23]; nas misturas betuminosas, para diminuir a perda de

propriedades mecânicas e envelhecimento [24,25] e também no desenvolvimento de revestimentos termocrômicos para a mitigação do efeito de ilha de calor urbano [26]. No entanto, a aplicação de materiais termocrômicos (MT) em MR surge como uma inovação promissora. Essa abordagem representa uma contribuição inédita deste trabalho, dado que a literatura existente sobre o tema é escassa ou até mesmo inexistente.

Este artigo tem como objetivo explorar o potencial dos MT em tintas para MR como uma solução para aumentar a segurança viária em condições de gelo ou neve sobre o pavimento betuminoso. Para tal, foi incorporado um MT comercial com TT de 0 °C em diferentes concentrações numa tinta acrílica branca à base de água. O comportamento termocrômico do MT foi avaliado através de colorimetria CIELAB, abrangendo uma gama de temperaturas positivas e negativas. Adicionalmente, a morfologia e a composição elementar da tinta utilizada nas marcas rodoviárias foram analisadas por ensaios de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) antes e após a funcionalização com o MT, de forma a verificar as alterações causadas pelo processo de funcionalização. Por fim, foram construídos protótipos de misturas betuminosas com MR aplicadas na sua superfície, nos quais a capacidade termocrômica foi avaliada também por colorimetria. Paralelamente, foram medidos os valores de RL e Qd ao longo dos testes para verificar o comportamento termocrômico dos protótipos, permitindo uma análise do desempenho ótico das marcas em diferentes condições térmicas.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Os materiais utilizados nesta investigação foram: (i) tinta comercial Acrux de resina acrílica emulsionada em água para marcação rodoviária do fabricante Candela (Aveiro, Portugal), (ii) esferas de vidro Echostar 10 WBP do fabricante Candela (Aveiro, Portugal), (iii) termocápsulas comerciais (Chromazone) com TT = 0 °C e (iv) mistura betuminosa AC10.

2.2 Métodos

2.2.1 Funcionalização da tinta

A tinta para MR foi modificada através da incorporação em massa de dois teores de termocápsulas, nomeadamente, 5% e 10%. Para cada teor, foram funcionalizados 300 g de tinta. Para o estudo, também foi considerada a tinta de referência para MR, sem adição de termocápsulas. A incorporação do MT foi realizada utilizando um misturador de baixo corte a 1000 RPM durante 15 minutos, à temperatura ambiente [27].

2.2.2 Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Dispersão de Energia

A análise morfológica e da composição elementar das termocápsulas e das amostras de tintas de MR (antes e após a funcionalização) foi realizada utilizando um Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM) combinado com Espectroscopia de Dispersão de Raios X (EDS). O SEM possibilitou a observação detalhada da morfologia superficial e da microestrutura das amostras em alta resolução, fornecendo informações estruturais precisas. Para tal, foi utilizado um equipamento FEI Nova 200 (FEG/SEM) (Houston, TX, EUA). Já o EDS permitiu a análise elementar ao identificar raios X característicos emitidos pela amostra durante a interação com o feixe de eletrões. Para isso, foi utilizado um sistema Pegasus X4M (EDS/EBSD) (Austin, TX, EUA).

2.2.3 Preparação dos provetes e protótipos

Lamelas de vidro com dimensões de 2,5 × 7,5 cm² foram revestidas com uma solução comercial de termocápsulas, respeitando um rácio de 553,33 g/m², suficiente para cobrir toda a superfície das placas. Amostras compostas apenas por termocápsulas serão designadas ao longo do trabalho como TC.

Para a produção dos protótipos, lajes de mistura betuminosa AC10 medindo $40 \times 30 \times 3 \text{ cm}^3$ foram compactadas e, em seguida, cortadas ao meio para montar uma laje de $60 \times 20 \times 3 \text{ cm}^3$. Sobre essas lajes, foi aplicado um sistema de marcação rodoviária, consistindo em uma camada de tinta com uma taxa de aplicação de 750 g/m^2 , seguida imediatamente pela aplicação de esferas de vidro à razão de 480 g/m^2 , de acordo com a norma EN 1436 [28].

Foram produzidos protótipos com diferentes condições de funcionalização da tinta: sem adição de termocápsulas (tinta de referência), 5% de termocápsulas e 10% de termocápsulas, denominadas MR0%TC, MR5%TC e MR10%TC, respetivamente.

2.2.4 Avaliação da capacidade termocrómicas

Para avaliar a capacidade termocrómica e a reversibilidade da mudança de cor, realizou-se uma análise colorimétrica dos provetes e protótipos ao longo de uma variação controlada de temperatura. Essa variação envolveu um ciclo de arrefecimento (de 25 °C a -15 °C), seguido de aquecimento (de -15 °C a 25 °C). Durante esse processo, a análise colorimétrica foi realizada nas seguintes temperaturas: 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 2, 0, -2, -4, -6, -8, -10 e -15 °C .

Para essa avaliação, utilizou-se o espaço de cor CIELAB, composto por três coordenadas: L^* , a^* e b^* . A coordenada L^* representa a luminosidade, variando do preto (0) ao branco (100); a^* indica a variação entre verde (-100) e vermelho ($+100$); e b^* corresponde à variação entre azul (-100) e amarelo ($+100$) [27]. As medições foram realizadas com um espectrofotómetro portátil modelo PCE-CSM 20, configurado para iluminante D65, abertura de medida de $\varnothing 8 \text{ mm}$ e no modo de componente especular SCI (*specular component inclusion*).

Para quantificar a mudança de cor, calculou-se o parâmetro de variação de cor (ΔE), que expressa a diferença perceptível entre duas cores no espaço CIELAB, com base na variação das coordenadas L^* , a^* e b^* . Esse parâmetro é determinado pela Equação 1:

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{0.5} \quad (1)$$

onde ΔL^* , Δa^* , e Δb^* representam a variação dos valores das coordenadas colorimétricas das amostras em cada temperatura analisada em relação aos valores iniciais obtidos antes do arrefecimento (25 °C). Ressalta-se que valores mais elevados de ΔE indicam uma mudança de cor mais acentuada entre as amostras comparadas.

Para cada análise colorimétrica nas temperaturas especificadas, foram realizadas quatro medições em cada amostra, e calculou-se a média para os parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE .

2.2.5 Avaliação dos Coeficientes de Luminância (Qd) e Retrorreflexão (RL)

Juntamente com as medições colorimétricas nos protótipos, também foram realizadas medições de RL e Qd, a fim de avaliar as propriedades óticas ao longo da variação controlada de temperatura e, conseqüentemente, da variação de cor. Para essas medições, utilizou-se o Retrorefletómetro RL/Qd modelo ZRM 6013+ da Zehntner. Os resultados dessas medições permitiram correlacionar as variações óticas das amostras com as mudanças térmicas e de cor, contribuindo para a determinar da influência do comportamento termocrómico dos materiais analisados nas principais propriedades de uso das MR.

Para cada medição dos parâmetros de uso nas temperaturas especificadas, foram realizadas quatro medições de RL e de Qd em cada amostra, calculando-se a média para cada parâmetro.

3. Resultados e Discussão

3.1 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

A análise de SEM e EDS foi realizada para caracterizar as TC e tintas para MR com diferentes teores de TC. Na Figura 1a, observa-se que as TC, apresentam uma geometria esférica bem definida e micrométrica, com diâmetro entre 1 e 5 µm. O espectro de EDS evidencia a predominância dos elementos químicos carbono (C) e oxigénio (O), característicos dos materiais poliméricos. Na Figura 1b, MR0%TC apresenta uma superfície heterogênea, onde é possível identificar os sólidos (enchimento e pigmento) envolvidos pelo ligante na tinta de referência. A respetiva análise de EDS indica a predominância de C e O, cálcio (Ca) e titânio (Ti), típicos dos materiais de enchimento e pigmentos brancos como carbonato de cálcio (CaCO₃) e dióxido de titânio (TiO₂), respetivamente, amplamente utilizados em formulações de tintas [29].

Com a incorporação de 5% de termocápsulas (Figura 1c), verifica-se o aparecimento de estruturas esféricas dispersas na matriz da tinta, referente às TC. O espectro de EDS mantém os picos de C, O, Ca e Ti presentes na tinta de referência, porém com um aumento da intensidade de C, sugerindo a incorporação das TC na matriz da tinta. A amostra MR10%TC (Figura 1d) evidencia uma quantidade ainda maior de partículas esféricas (termocápsulas) distribuídas na matriz da tinta, o que decorre do aumento percentual em massa na incorporação das TC. A composição elemental confirmada pelo EDS segue a mesma tendência observada em MR5%TC, com um aumento de C, evidenciando a presença das TC na matriz da tinta.

Os resultados de SEM e EDS evidenciam a incorporação das termocápsulas na matriz da tinta, e também a preservação da sua morfologia esférica inicial. A análise elemental confirma que a adição de TC na tinta para MR altera a composição química elemental do ponto de vista da proporção de carbono.

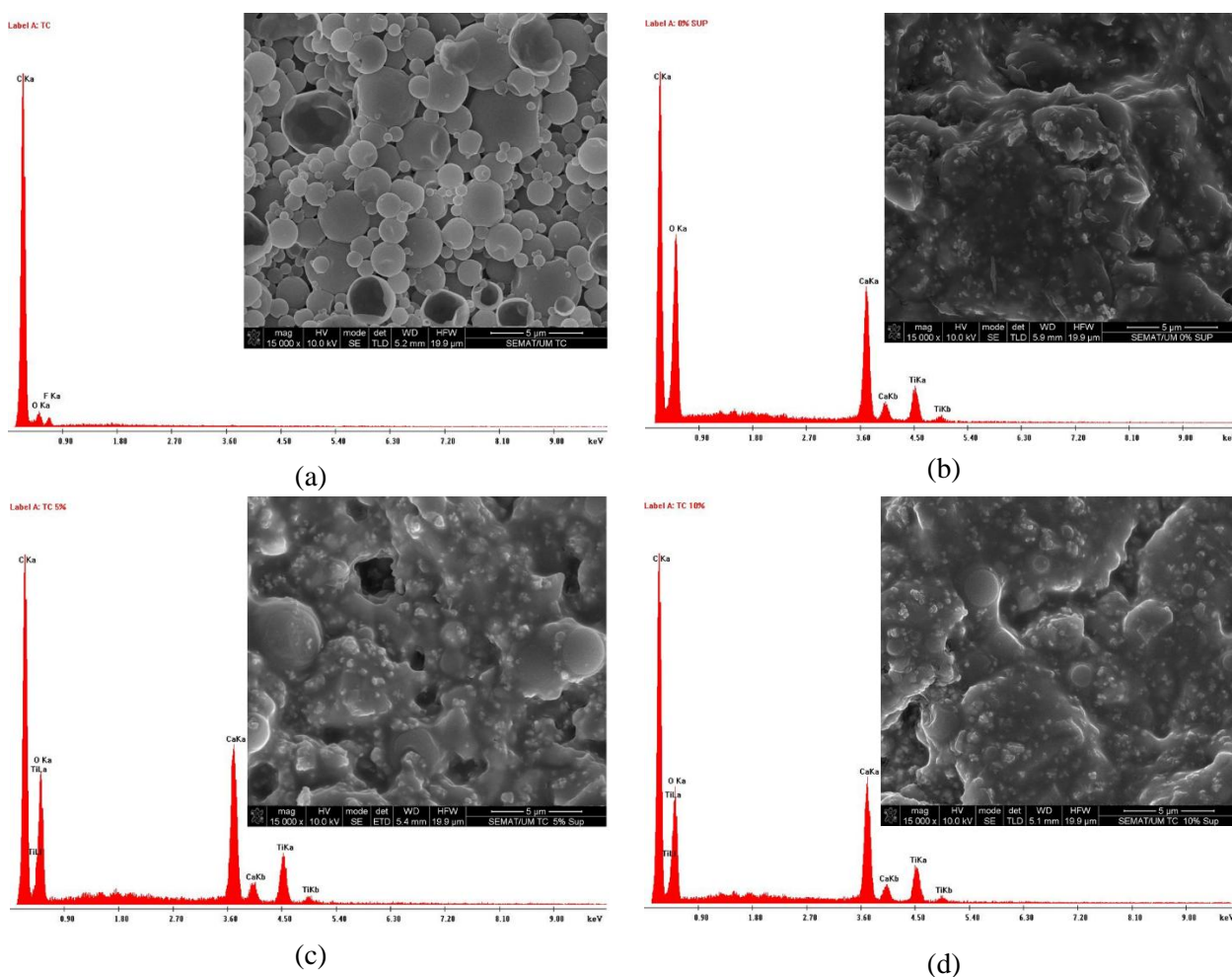


Figura 1. Espectro de EDS e micrografia de SEM (inserida) para as amostras: (a) TC, (b) MR0%TC, (c) MR5%TC, (d) MR10%TC.

3.2 Avaliação da Capacidade Termocrômica e dos Coeficientes de Luminância (Qd) e Retrorreflexão (RL)

Os resultados obtidos evidenciam o comportamento termocrômico das TC e das MR funcionalizadas, como podem ser vistos na Figura 2. As medições colorimétricas ao longo da variação térmica controlada (Figura 3) confirmou a capacidade das TC mudarem reversivelmente de cor a uma temperatura próxima a 0 °C, que corresponde à TT. Durante o arrefecimento, observa-se que a coordenada L^* diminui progressivamente, enquanto as coordenadas a^* e b^* (principalmente a^*) aumentam, evidenciando uma variação da coloração para uma tonalidade rosada. Ao fim do aquecimento, ocorre a reversão dos valores das coordenadas aos valores iniciais (25 °C, antes do arrefecimento), caracterizando o retorno à coloração inicial e a reversibilidade da mudança de cor. O parâmetro ΔE , que quantifica a diferença de cor, confirma que a mudança de cor no arrefecimento inicia a 0°C, reforçando a aplicabilidade das TC como sensor/indicador de formação de gelo. Nota-se, também, uma diferença nos valores de L^* , a^* , b^* e ΔE durante o aquecimento e o arrefecimento, mesmo a temperaturas iguais. Isso mostra que a coloração resultante não é exatamente a mesma nos dois processos (arrefecimento e aquecimento), pois a reversibilidade da mudança de cor não acontece de forma idêntica em torno de 0 °C. Esse comportamento segue um padrão típico de histerese térmica, um fenômeno comum em materiais termocrômicos [30].

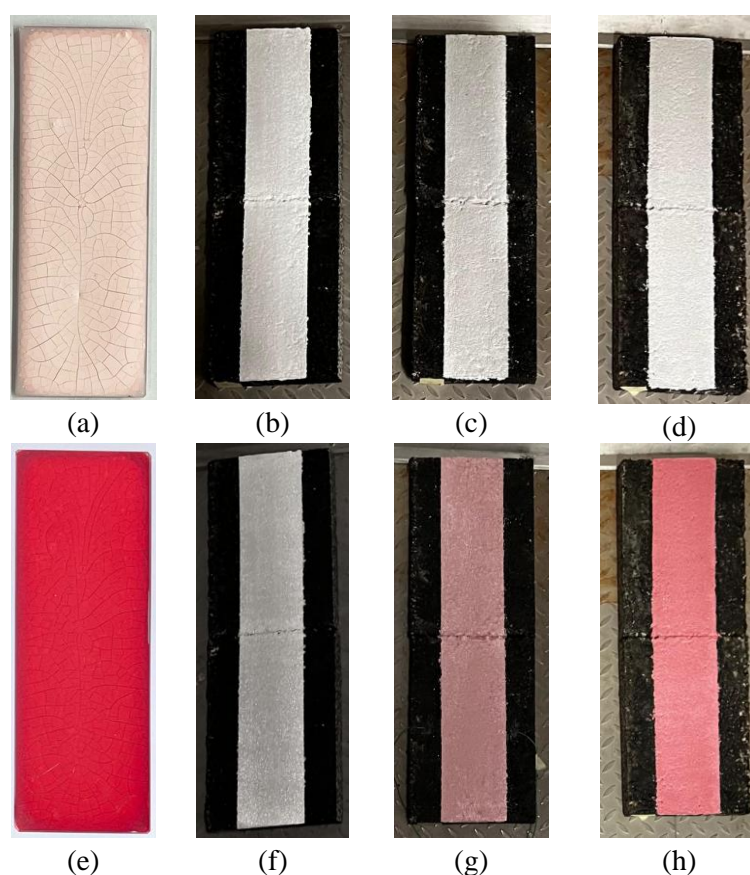


Figura 2. Comparação visual das amostras submetidas a 25 °C: (a) TC, (b) MR0%TC, (c) MR5%TC e (d) MR10%TC e a -15 °C: (e) TC, (f) MR0%TC, (g) MR5%TC e (h) MR10%TC.

As amostras sem TC, ou seja, não funcionalizadas, não apresentaram variação óptica com a mudança de temperatura. O protótipo MR0%TC manteve-se branco com valores de L^* , a^* e b^* constantes ao longo dos ciclos térmicos. Da mesma forma, os valores de RL e Qd (Figura 3) também se mantiveram relativamente constantes, ambos acima de 250 mcd/m²/lx.

O protótipo MR5%TC, antes do arrefecimento (25 °C), possui coloração branca semelhante à de MR0%TC (L^* aproximadamente 90). Durante a variação controlada de temperatura, o mesmo apresenta uma capacidade de mudança de cor semelhante à das TC, mas de forma mais atenuada, devido à menor concentração de

termocápsulas na matriz da tinta (branca). Por exemplo, a coordenada a^* (predominante na coloração rosada), no seu estado mais ativado ($-15\text{ }^{\circ}\text{C}$), tem aproximadamente metade da intensidade em MR5% TC do que tem em TC. Em relação aos parâmetros RL e Qd, percebe-se uma leve redução dos mesmos a temperaturas abaixo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que pode ser atribuído à diminuição no espectro de refletância da superfície modificada devido à sua coloração rosada. No entanto, mesmo após o arrefecimento, o valor de RL mantém-se próximo a $200\text{ mcd/m}^2/\text{lx}$, e o de Qd acima de $125\text{ mcd/m}^2/\text{lx}$ no seu estado mais rosado. Após a reversão gradativa para a coloração branca (a temperaturas positivas) os valores de RL e Qd também aumentam gradativamente para os valores iniciais de aproximadamente, 250 e $225\text{ mcd/m}^2/\text{lx}$, respetivamente. Tais valores indicam que MR constituídas por tintas funcionalizadas com 5% de TC mantêm um nível razoável de visibilidade noturna e diurna, ao mesmo tempo em que apresentam a capacidade termocrômica.

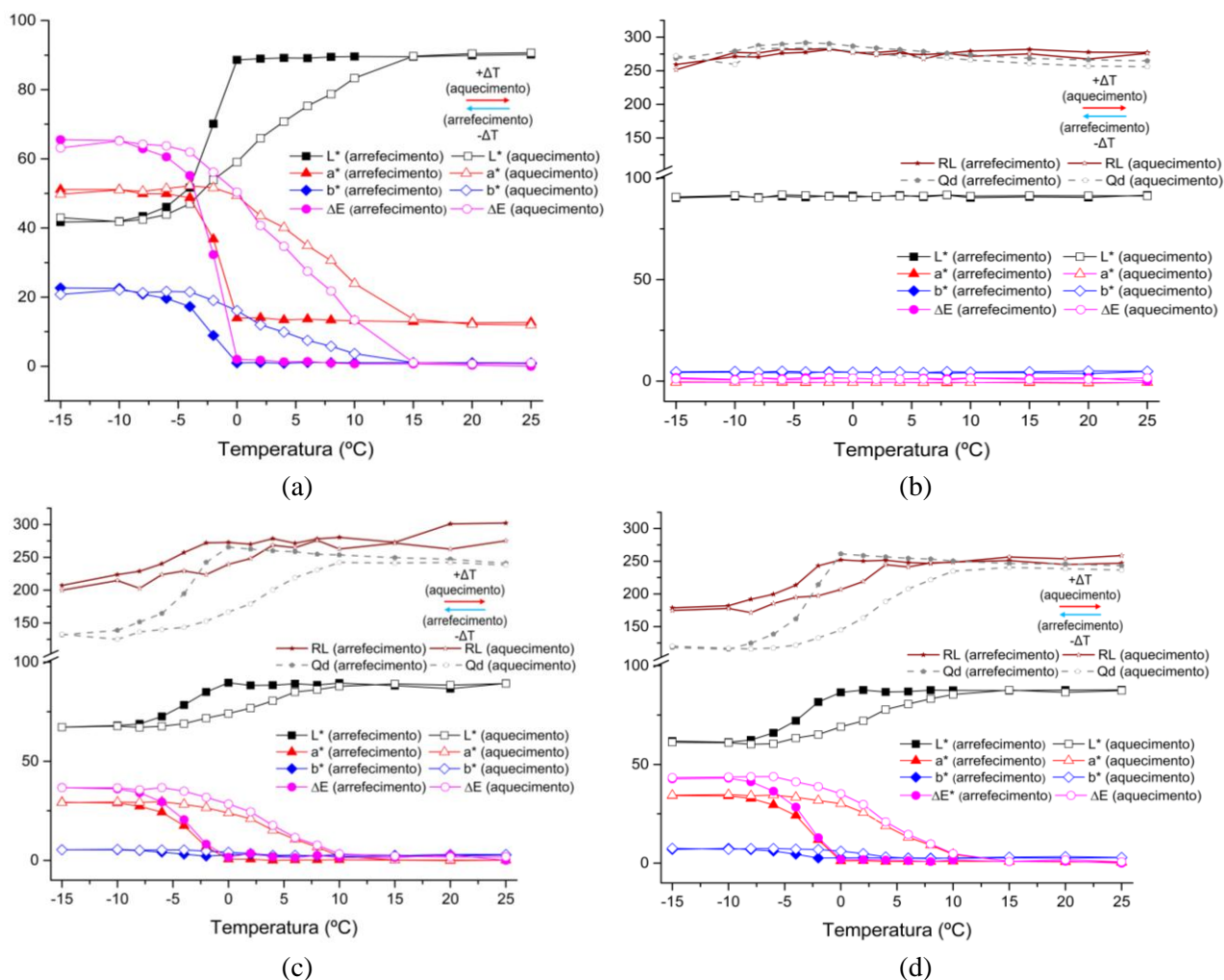


Figura 3. Variação dos parâmetros colorimétricos (L^* , a^* , b^* , ΔE) e dos parâmetros de uso, RL e Qd, expressos em $\text{mcd/m}^2/\text{lx}$, em função da temperatura: (a) TC, (b) MR 0% TC, (c) MR 5% TC e (d) MR 10% TC.

O protótipo MR10%TC apresentou a resposta termocrômica mais visível entre os protótipos, o que era esperado devido a maior quantidade de MT adicionado à tinta. A mudança de cor torna-se visivelmente mais intensa (Figura 2d e 3d) para temperaturas abaixo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e até $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que é confirmado pelo elevado ΔE (17% maior do que no protótipo MR5%TC) em $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse comportamento reforça o potencial da funcionalização para uso como um indicativo visual claro da presença de gelo. Em contrapartida, observa-se que a introdução de 10% de TC impacta negativamente nos valores de RL e Qd em temperaturas negativas. Após a mudança de cor, há uma diminuição momentânea da RL de 247 para $178\text{ mcd/m}^2/\text{lx}$, e de Qd de 243 para $118\text{ mcd/m}^2/\text{lx}$ (de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$) o que sugere que a mudança de cor reduz esses parâmetros a baixas temperaturas. No entanto, após regressarem às temperaturas positivas e, consequentemente, à coloração branca, esses parâmetros regressam aos valores anteriores ao arrefecimento.

Outro fator a ser observado é a oscilação dos valores de RL que, apesar de apresentarem uma tendência clara de diminuição em temperaturas negativas, oscilam ao longo da variação de temperatura. Esse comportamento pode estar diretamente relacionado com a homogeneidade da distribuição das esferas de vidro sobre a camada de tinta na produção dos protótipos. Apesar de a aplicação em laboratório tentar simular a aplicação em campo, respeitando as taxas e a ordem de aplicação dos materiais, algumas diferenças podem surgir entre os dois contextos. Quando a distribuição das esferas não é perfeitamente uniforme, podem ocorrer regiões com valores de RL maiores ou menores.

4. Conclusão

Este estudo teve como objetivo desenvolver Marcações Rodoviárias (MR) utilizando Materiais Termocrômicos (MT) atuando como sensores visuais. Para tal, TC foram incorporadas em tintas para MR, permitindo que este elemento rodoviário funcionasse como um sensor visual baseado na mudança de cor, fornecendo feedback imediato sobre as condições adversas da superfície do pavimento betuminoso. Como primeira abordagem, optou-se pela utilização de tinta acrílica branca à base de água, justificada pela sua ampla aplicação global, impactos ambientais reduzidos e compatibilidade das suas temperaturas de aplicação com a dos MT. A tinta termoplástica, por exemplo, não foi selecionada nesta etapa do estudo, pois a sua elevada temperatura de aplicação pode levar à degradação das termocápsulas, comprometendo a capacidade termocrômica. Com base nos ensaios realizados, foram obtidas as seguintes conclusões:

- As análises SEM e EDS confirmaram a morfologia microesférica das TC e a sua composição elementar, caracterizada por um elevado teor de carbono. Nas amostras MR5%TC e MR10%TC, verificou-se a presença de MT após o processo de incorporação, acompanhada por um aumento na intensidade do pico de carbono em relação à MR0%TC.
- A análise visual demonstrou que as TC e as MR funcionalizadas adquiriram uma coloração rosada a temperaturas negativas, sendo maior a intensidade dessa coloração em concentrações mais elevadas de TC.
- A análise colorimétrica pelo sistema CIELAB confirmou o comportamento termocrômico tanto das TC como dos protótipos de MR funcionalizadas sobre pavimento betuminoso. Além da mudança de cor na temperatura desejada (0 °C), observou-se a reversibilidade do fenómeno, com o retorno à coloração branca similar à MR não funcionalizada em temperaturas positivas.
- A capacidade termocrômica alcançada impactou momentaneamente os parâmetros de uso, nomeadamente a RL e Qd, sobretudo a temperaturas abaixo de 0 °C. O protótipo MR10%TC, que apresentou a resposta termocrômica mais evidente (maior ΔE), também registou uma maior redução de RL e Qd. No entanto, apesar dessa variação, os valores retornaram aos níveis iniciais assim que a temperatura aumentou e a coloração foi revertida.

Salienta-se que, em condições de gelo e neve, os parâmetros de visibilidade das MR são naturalmente reduzidos. Neste contexto, outra possível mais-valia do termocromismo é a maior visibilidade das MR quando estas estiverem cobertas por uma camada de gelo ou neve. No entanto, podem surgir barreiras legislativas, dado que a legislação é restritiva na utilização de colorações não usuais nas MR. Como alternativa, a aplicação de sensores termocrômicos lateralmente às MR convencionais pode constituir uma solução viável, garantindo o cumprimento das normas vigentes.

Estudos futuros nessa temática poderão explorar a integração das MR termocrômicas em cenários virtuais, permitindo a simulação de trechos rodoviários com elevada incidência de acidentes provocados por gelo e neve. O estudo do comportamento dos condutores face à mudança de cor das MR em condições adversas possibilitará analisar a sua influência na perceção e na capacidade de resposta dos condutores. Assim, através

da simulação, poderão ser testadas diferentes colorações para inferir qual apresenta o melhor desempenho como alerta visual.

Adicionalmente, faz-se necessária a realização de estudos sobre a durabilidade da capacidade termocrômica nas MR quando sujeitas a fatores ambientais, como a radiação UV, variações térmicas extremas e cíclicas e o desgaste causado pelo tráfego. Por fim, é essencial analisar se a incorporação de MT altera a aderência das MR aos pavimentos, bem como a sua vida útil. Tal análise será determinante para verificar se o desempenho das MR termocrômicas é comparável ao das MR convencionais, garantindo que a tecnologia possa ser aplicada de forma eficaz em contexto real.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi apoiada pela bolsa de doutoramento PRT/BD/154269/2022, financiada pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) de Portugal, com fundos do POR Norte-Portugal 2020 e do Orçamento do Estado, no âmbito do Programa MIT Portugal. Esta pesquisa também foi financiada pela FCT através de fundos nacionais (PIDDAC) no âmbito dos projetos NanoAir PTDC/FISMAC/6606/2020 (doi.org/10.54499/PTDC/FISMAC/6606/2020), UIDB/04650 Centro de Física das Universidades do Minho e do Porto (CF-UM-UP), UIDB/04029/2020 (doi.org/10.54499/UIDB/04029/2020), no âmbito da Unidade de I&D Instituto para a Sustentabilidade e Inovação em Engenharia Estrutural (ISISE), sob a referência UIDB/04029/2020, e no âmbito do Laboratório Associado de Produção Avançada e Sistemas Inteligentes ARISE, sob a referência LA/P/0112/2020. O segundo autor agradece o apoio da Fundação para a Ciência e Tecnologia através dos financiamentos com as referências 2022.00763.CEECIND (doi.org/10.54499/2022.00763.CEECIND/CP1718/CT0006) e também UIDB/04625/2020, este último destinado à unidade de investigação CERIS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Qiu, L.; Nixon, W.A. Effects of Adverse Weather on Traffic Crashes: Systematic Review and Meta-Analysis. *https://doi.org/10.3141/2055-16* **2008**, 139–146, doi:10.3141/2055-16.
2. Brodsky, H.; Hakkert, A.S. Risk of a Road Accident in Rainy Weather. *Accid Anal Prev* **1988**, *20*, 161–176, doi:10.1016/0001-4575(88)90001-2.
3. OH, J.; Moon, J.; HAN, S.; SHIN, D. Real-Time Black Ice Detection in Drone View Using YOLOX. *Journal of Student Research* **2024**, *13*, doi:10.47611/jsrhs.v13i2.6831.
4. Storsæter, A.D.; Pitera, K.; McCormack, E. Camera-Based Lane Detection—Can Yellow Road Markings Facilitate Automated Driving in Snow? *Vehicles* **2021**, *3*, 661–690, doi:10.3390/vehicles3040040.
5. Babić, D.; Fiolíć, M.; Babić, D.; Gates, T.J. Road Markings and Their Impact on Driver Behaviour and Road Safety: A Systematic Review of Current Findings. *J Adv Transp* **2020**, doi:10.1155/2020/7843743.
6. Burghardt, T.E.; Maki, E.; Pashkevich, A. Yellow Thermoplastic Road Markings with High Retroreflectivity: Demonstration Study in Texas. *Case Studies in Construction Materials* **2021**, *14*, doi:10.1016/j.cscm.2021.e00539.
7. Burghardt, T.E.; Pashkevich, A. Materials Selection for Structured Horizontal Road Markings: Financial and Environmental Case Studies. *European Transport Research Review* **2020**, *12*, 1–10, doi:https://doi.org/10.1186/s12544-020-0397-x.
8. Burghardt, T.E.; Pashkevich, A. Green Public Procurement Criteria for Road Marking Materials from Insiders' Perspective. *J Clean Prod* **2021**, *298*, 126521, doi:10.1016/j.jclepro.2021.126521.
9. Burghardt, T.E.; Pashkevich, A.; Wenzel, K.M. A Study of Premium Glass Beads for Road Marking Materials. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty* **2021**, *20*, 125–138, doi:10.7409/rabdim.021.008.
10. Burghardt, T.E.; Babić, D.; Pashkevich, A. Sustainability of Thin Layer Road Markings Based on Their Service Life. *Transp Res D Transp Environ* **2022**, *109*, 103339.

11. Lima Jr., O.; Cardoso, P.; Rocha Segundo, I.; Freitas, E.; Costa, M.F.M.; Nascimento, J.H.O. do; Afonso, C.; Landi Jr., S.; Teixeira, V.; Carneiro, J.O. Thermochromism Applied to Transportation Engineering: Asphalt Roads, Color, and Road Markings. In Proceedings of the 5th International Conference on Application of Optics and Photonics (AOP); Guimarães, Portugal, 18-22 July 2022, 2022.
12. Garshasbi, S.; Santamouris, M. Using Advanced Thermochromic Technologies in the Built Environment: Recent Development and Potential to Decrease the Energy Consumption and Fight Urban Overheating. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2019**, *191*, 21–32, doi:https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.10.023.
13. Sabnis, R.W. *Handbook of Acid-Base Indicators*; CRC Press, 2007; ISBN 0429189044.
14. De Bastiani, M.; Saidaminov, M.I.; Dursun, I.; Sinatra, L.; Peng, W.; Buttner, U.; Mohammed, O.F.; Bakr, O.M. Thermochromic Perovskite Inks for Reversible Smart Window Applications. *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 3367–3370, doi:10.1021/acs.chemmater.6b05112.
15. Cheng, Y.; Zhang, X.; Fang, C.; Chen, J.; Wang, Z. Discoloration Mechanism, Structures and Recent Applications of Thermochromic Materials via Different Methods: A Review. *J Mater Sci Technol* **2018**, *34*, 2225–2234, doi:10.1016/j.jmst.2018.05.016.
16. Luque, S.; Povey, T. A Novel Technique for Assessing Turbine Cooling System Performance. *J Turbomach* **2011**, *133*, 1–9, doi:10.1115/1.4001232.
17. Rossi, S.; Simeoni, M.; Quaranta, A. Behavior of Chromogenic Pigments and Influence of Binder in Organic Smart Coatings. *Dyes and Pigments* **2021**, *184*, 108879, doi:10.1016/j.dyepig.2020.108879.
18. Berardi, U.; Garai, M.; Morselli, T. Preparation and Assessment of the Potential Energy Savings of Thermochromic and Cool Coatings Considering Inter-Building Effects. *Solar Energy* **2020**, *209*, 493–504, doi:10.1016/j.solener.2020.09.015.
19. Shahrzad, S.; Umberto, B. Cementitious Plasters for Façade Finishing with Phase Change Materials and Thermochromic Pigments. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* **2019**, *609*.
20. Soudian, S.; Berardi, U.; Laschuk, N. Development and Thermal-Optical Characterization of a Cementitious Plaster with Phase Change Materials and Thermochromic Paint. *Solar Energy* **2020**, *205*, 282–291, doi:10.1016/j.solener.2020.05.015.
21. Yan; Chang; Qian Effect of the Concentration of Pigment Slurry on the Film Performances of Waterborne Wood Coatings. **2019**, 1–11, doi:https://doi.org/10.3390/coatings9100635.
22. Mao, Z.; Wang, W.; Liu, Y.; Zhang, L.; Xu, H.; Zhong, Y. Infrared Stealth Property Based on Semiconductor (M) -to-Metallic (R) Phase Transition Characteristics of W-Doped VO₂ Thin Films Coated on Cotton Fabrics. *Thin Solid Films* **2014**, *558*, 208–214, doi:10.1016/j.tsf.2014.02.055.
23. Hu, J.; Yu, X. (Bill) Innovative Thermochromic Asphalt Coating: Characterisation and Thermal Performance. *Road Materials and Pavement Design* **2016**, *17*, 187–202, doi:10.1080/14680629.2015.1068215.
24. Segundo, I.R.; Freitas, E.; Branco, V.T.F.C.; Landi, S.; Costa, M.F.; Carneiro, J.O. Review and Analysis of Advances in Functionalized, Smart, and Multifunctional Asphalt Mixtures. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *151*, 111552, doi:10.1016/j.rser.2021.111552.
25. Zhang, H.; Chen, Z.; Li, L.; Zhu, C. Evaluation of Aging Behaviors of Asphalt with Different Thermochromic Powders. *Constr Build Mater* **2017**, *155*, 1198–1205, doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.08.161.
26. Lima, O.; Freitas, E.; Cardoso, P.; Segundo, I.R.; Margalho, É.; Moreira, L.; José, J.H.; Landi, S.; Carneiro, J. Mitigation of Urban Heat Island Effects by Thermochromic Asphalt Pavement. *Coatings* **2023**, *13*, doi:10.3390/coatings13010035.
27. Lima, O.; Segundo, I.R.; Mazzoni, L.; Costa, M.F.M.; Freitas, E.; Carneiro, J. Artificial Intelligence-Enhanced Colorimetric Assessment of Self-Cleaning Road Marking Paints. *Applied Sciences* **2024**, *14*, 9718, doi:10.3390/app14219718.
28. European Committee for Standardisation *European Standard EN 1436. Road Marking Materials – Road Marking Performance for Road Users and Test Methods*. ; Brussels, 2018;
29. Fatemi, S.; Varkani, M.K.; Ranjbar, Z.; Bastani, S. Optimization of the Water-Based Road-Marking Paint by Experimental Design, Mixture Method. *Prog Org Coat* **2006**, *55*, 337–344, doi:https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.01.006.
30. Kulčar, R.; Friškovec, M.; Hauptman, N.; Vesel, A.; Gunde, M.K. Colorimetric Properties of Reversible Thermochromic Printing Inks. *Dyes and Pigments* **2010**, *86*, 271–277, doi:10.1016/j.dyepig.2010.01.014.