

Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza
Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo
Curso de Tecnologia em Materiais

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE
RECICLAGEM DE VIDROS LAMINADOS POR REMOÇÃO
QUÍMICA DO PVB (POLIVINIL BUTIRAL)**

Beatriz Campos de Souza

São Paulo
2019

Beatriz Campos de Souza

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA DE
RECICLAGEM DE VIDROS LAMINADOS POR REMOÇÃO
QUÍMICA DO PVB (POLIVINIL BUTIRAL)**

Monografia apresentada como requisito para obtenção do título de Tecnóloga em Materiais pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho

São Paulo

2019

Dedico este trabalho à minha família,
por sempre acreditarem em mim, e à
minha querida e inspiradora
professora Vanessa.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à minha família por seu apoio e incentivo.

Agradeço à Prof. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho, pela orientação, empenho e tempo que dedicou à mim e a este trabalho.

À FATEC-SP, por toda infraestrutura e espaço cedido no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) e no Laboratório de Síntese de Materiais (LSM) para que a realização do trabalho fosse possível.

Aos professores Davinson Mariano da Silva e Newton Haruo Saito, pelas aulas, apoio e conselhos.

Às minhas amigas Evellyn e Flávia cujo auxílio e companhia foram fundamentais para a conclusão deste curso, por sempre acreditarem na minha capacidade, mais do que eu mesma, e por não me deixarem desistir.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO), especialmente ao Augusto.

Ao Gustavo e aos meus amigos que sempre estiveram dispostos a me ajudar.

Resumo

O presente trabalho tem como principal objetivo apresentar uma metodologia de remoção da película polimérica, denominada PVB (polivinil butiral), presente no vidro laminado, a fim de garantir a possibilidade de seu reaproveitamento, pois este vidro é considerado inadequado para reciclagem devido à presença do polímero. Para isso, foi realizada a dissolução do PVB a partir de misturas de álcoois (isopropílico e etílico), sal alcalino (Na_2CO_3) e hidróxido (NaOH). A dissolução do PVB foi avaliada a partir dos resíduos obtidos, após reação direta do PVB com estas misturas, por um período de 24 horas. O PVB residual foi caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para avaliar os grupos funcionais do material após dissolução e constatar se houve ou não a degradação do PVB. As análises de FTIR realizadas mostraram que o álcool mais eficiente foi o álcool etílico combinado ao Na_2CO_3 . Também foi realizada a dissolução do PVB a partir de solventes como: álcool etílico e tolueno, seguido de álcool etílico puro e N,N-dimetilformamida. Após a dissolução do vidro com o PVB, as amostras foram analisadas através de análises de transmitância no visível e infravermelho e microscopia óptica. O PVB residual também foi caracterizado após dissolução por FTIR para avaliar se houve total dissolução do PVB. As análises de transmitância realizadas mostraram que o N,N-dimetilformamida foi o mais eficiente dos solventes, já que a transmitância máxima do vidro atingiu aproximadamente 77 % na faixa do visível, se aproximando da transmitância do vidro plano comercial sem PVB (de ≈ 83 %). Os resultados de microscopia óptica indicaram a presença de resíduos de PVB na superfície dos vidros, comprovando uma possível causa da redução da transmitância por espalhamento da luz. A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) indicou a degradação das bandas do PVB e a diminuição da presença do polímero.

Palavras-chave: vidro laminado automotivo, resíduo, vidro silicato soda-cal, PVB, reciclagem.

SUMÁRIO

Resumo.....	4
Lista de Siglas.....	6
Lista de Figuras.....	7
1. Introdução.....	11
2. Revisão Bibliográfica.....	15
2.1 Vidros Planos.....	15
2.2 Composição e Fabricação dos Vidros Planos.....	16
2.4 Perfil do Segmento de Vidros planos.....	18
2.4.1 Vidro Plano para Aplicações Automotivas.....	19
2.5 Reciclagem do Vidro.....	20
2.5.1 Limitações para Reciclagem de Vidros.....	22
2.5.2 Vantagens e Desvantagens da Reciclagem do Vidro.....	24
2.6 Composição e Estrutura do PVB.....	27
2.6.1 Adesão do PVB.....	28
3. Metodologia.....	33
3.1 Beneficiamento Físico.....	33
3.2 Beneficiamento Químico.....	34
3.3 Técnicas de Caracterização.....	39
3.3.1 Transmitância no UV-VIS.....	39
3.3.2 Microscopia Óptica.....	40
3.3.3 Análises FTIR.....	41
4. Resultados e Discussões.....	43
4.1 Espectros no Infravermelho por transformada de Fourier.....	43
4.2 Medidas de Transmitância no UV-VIS.....	53
4.3 Microscopia Óptica.....	58
5. Conclusão.....	61
6. Trabalhos futuros.....	63
7. Referências Bibliográficas.....	64

Lista de Siglas

BA	Butiraldeído
FTIR	Espectrometria por Transformada de Fourier (do inglês, Fourier-Transform Infrared Spectrometry)
OICA	Organização Internacional de Fabricantes de Veículos Automotores (do francês, Organisation Internationale des Constructeurs d'Automobiles)
PVA	Álcool polivinílico
PVB	Polivinil butiral
VA	Vinil álcool

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura de um vidro laminado: duas lâminas de vidro unidas por uma película de PVB [8].....	12
Figura 2 – Estrutura de um vidro laminado: duas lâminas de vidro unidas por uma película de PVB [22]	15
Figura 3 – Fratura em vidro comum, temperado e laminado [25].....	16
Figura 4 – Fluxograma das etapas do processo produtivo da indústria vidreira [27].....	17
Figura 5 – Representação do processo de fabricação do vidro plano [28].....	18
Figura 6 – Etapas da reciclagem do vidro [30].....	21
Figura 7 – Vidros de para brisas recebidos pela indústria de reciclagem (à esquerda) e esteira do moinho onde ocorre a separação do vidro e PVB (à direita) [34].....	22
Figura 8 – Estrutura terpolímera do PVB [54].....	27
Figura 9 – Adesão ao vidro devido às interações de hidroxilas com grupos silanóis: (a) Interação em grupos, (b) Ligação de hidrogênio, c) Ligação covalente.....	29
Figura 10 – Efeito da quantidade de vinil álcool (VA) em % peso na adesão do PVB [89].....	30
Figura 11 – Vidro laminado antes e depois da quebra com martelo.....	33
Figura 12 – PVB comercial após o corte.....	34
Figura 13 – Fluxograma do procedimento experimental de dissolução do PVB em solução NaOH e álcool isopropílico.....	35
Figura 14 - Fluxograma do procedimento experimental para remoção do vidro com PVB por dissolução em diferentes solventes.....	36
Figura 15 – Vidro após dissolução em álcool etílico e tolueno (condição V)....	37
Figura 16 – Vidro após dissolução na condição V, seguida da dissolução em álcool etílico (condição VI).....	38
Figura 17 – Vidro após dissolução em dimetilformamida (condição VII).....	38

Figura 18 - Arranjo experimental utilizado para a medida óptica.....	39
Figura 19 - Microscópio óptico utilizado para análise dos vidros.....	40
Figura 20 – Ilustração esquemática do equipamento FTIR [95].....	42
Figura 21 - Equipamento de FTIR do IPEN utilizado nas análises.....	42
Figura 22 – Espectro de transmitância no infravermelho do PVB puro.....	44
Figura 23 - Espectro de absorção no infravermelho do PVB após dissolução em álcool isopropílico e solução aquosa NaOH.....	45
Figura 24 - Espectro de absorção no infravermelho do PVB após dissolução em álcool etílico e solução aquosa de NaOH.....	46
Figura 25 - Espectro de absorção no infravermelho no PVB após dissolução em álcool isopropílico e solução aquosa Na ₂ CO ₃	47
Figura 26 - Espectro de absorção no infravermelho no PVB após dissolução em álcool etílico e solução aquosa Na ₂ CO ₃	48
Figura 27 - Espectro de transmitância no infravermelho no vidro após dissolução em álcool etílico e tolueno.....	50
Figura 28 - Espectro de transmitância no infravermelho no vidro após dissolução em álcool etílico e tolueno (ampliada).....	50
Figura 29 - Espectro de transmitância no infravermelho no vidro após dissolução em álcool etílico.....	51
Figura 30 - Espectro de transmitância no infravermelho no vidro após dissolução em álcool etílico (ampliada).....	51
Figura 31 - Espectro de transmitância no infravermelho no vidro após dissolução em N-N, dimetilformamida.....	52
Figura 32 – Transmitância de um vidro laminado comercial (sem PVB).....	54
Figura 33 - Transmitância do vidro laminado comercial com a película de PVB.....	55
Figura 34 – Transmitância do vidro após dissolução em tolueno e álcool etílico (condição V).....	56

Figura 35 - Transmitância do vidro após dissolução em álcool etílico (condição VI).....	57
Figura 36 – Transmitância do vidro após dissolução em N,N - dimetilformamida (condição VII).....	58
Figura 37 - Superfície de vidro plano sem PVB (aumento de 10 vezes).....	59
Figura 38 - Superfície de vidro após dissolução em álcool etílico e tolueno (aumento de 10 vezes).....	59
Figura 39 - Superfície de vidro após dissolução em álcool etílico (aumento de 10 vezes).....	60
Figura 40 - Superfície de vidro após dissolução em N,N-Dimetilformamida (aumento de 10 vezes).....	60

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Capacidade nominal de produção (t/dia) de vidros planos das empresas no Brasil [11].....	19
Tabela 2 - Solubilidade do PVB comercial em vários solventes [58].....	32
Tabela 3 - Reagentes utilizados para dissolução do PVB.....	34
Tabela 4 - Condições de dissolução utilizadas: reagentes e proporção em massa de vidro/solvente.....	37
Tabela 5 – Bandas de absorção e modos de vibração correspondentes do espectro de FTIR para o filme de PVB comercial [98].....	43

1. Introdução

Atualmente, o principal uso do PVB (polímero orgânico denominado polivinil butiral) destina-se ao segmento de vidros laminados de segurança, particularmente no setor automotivo e construção civil [1]. Sabe-se que 65% de todo PVB fabricado mundialmente, é usado em aplicações automotivas [2]. De acordo com dados da OICA (Organização Internacional de Fabricantes de Veículos Automotores) de 2018, a produção mundial de automóveis atingiu cerca de 96,7 milhões de carros por ano [3]. Considerando o consumo de 1 kg de PVB por para-brisa, foram usados 96 milhões de kg de PVB. Além disso, devem ser considerados subprodutos decorrentes da produção de pára-brisas, atingindo um total de 100 milhões de kg de resíduos de PVB anualmente [1]. A quantidade total de PVB produzida pela indústria automotiva e construção civil é estimada em torno de 120 milhões de kg por ano [1].

Para o reaproveitamento da folha de PVB na produção de um novo vidro laminado, a película reciclada de PVB não deve conter mais que 300 ppm de fragmentos de vidro ou contaminantes, para não comprometer as propriedades ópticas do PVB e afetar negativamente seu processamento [4]. No entanto, a folha de PVB obtida da reciclagem do para-brisa, não pode ser reprocessada [2], pois contém alto grau de pó de vidro (1-5% em peso) e contaminantes (como outros plásticos) que dificultam sua reciclagem [5,6].

Já o vidro é um material que pode ser reciclado indefinidamente, sem mudanças em suas características [7]. A reciclagem deste material permite a redução de custos na produção, assim como matéria-prima e energia gasta. No entanto, a eficiência da reciclagem depende da coleta e seleção do vidro de acordo com sua composição química. Havendo mistura de diferentes resíduos de vidro ou contaminação, o processo de reciclagem fica inviabilizado. O resíduo é, assim, direcionado a aterros ou utilizado em outros propósitos. Considerando o vidro um produto não biodegradável, que leva de dois mil a um milhão de anos para se decompor, a disposição dos mesmos em aterros deve ser evitada [7].

O vidro plano ou laminado, utilizado neste trabalho, é um vidro sodo-cálcico ou silicato soda-cal. Pode ser considerado um vidro de segurança quando constituído por um conjunto de duas ou mais lâminas de vidro plano temperado, que são submetidas a um processo de laminação, onde são unidas por uma película plástica, de acordo com a figura 1 [8]. A película plástica mais utilizada é um polímero orgânico denominado poli vinil butiral (PVB), pois é um material resistente, com boa aderência ao vidro, boa elasticidade e que filtra até 99,6% dos raios ultravioletas [9].

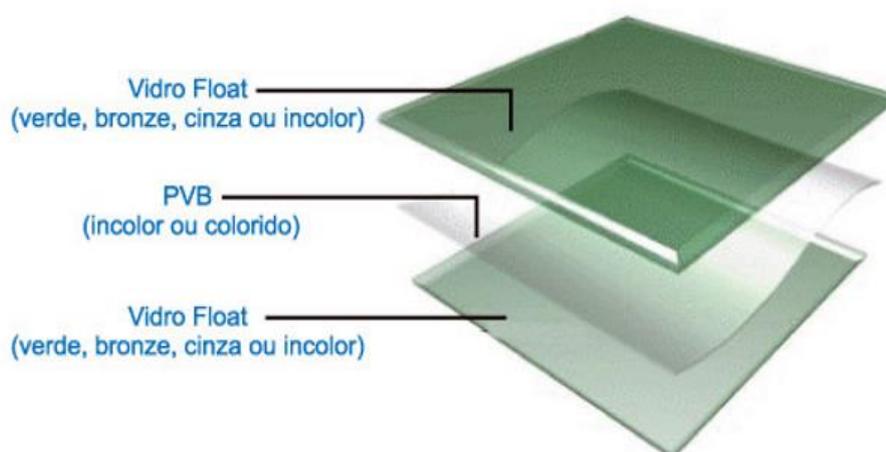


Figura 1 – Estrutura de um vidro laminado: duas lâminas de vidro unidas por uma película de PVB [8].

O filme polimérico é colocado entre as camadas de vidro, e a ligação filme-vidro é obtida em autoclave por aproximadamente quatro horas a 140°C, sob pressão. Este tratamento transforma o PVB em uma camada adesiva clara e rígida [10]. Os vidros laminados apresentam vantagens com relação ao vidro plano comum, pois em caso de quebra, os cacos ficam presos a essa camada intermediária, que impede que o vidro se estilhace, permanecendo aderido ao PVB [11].

No Brasil, em 2016, foram consumidas 1.577.776 toneladas por ano de vidros planos, utilizados principalmente pela construção civil e indústria automobilística [12]. O vidro laminado para o mercado automotivo foi responsável pelo consumo de 10% da produção dos vidros planos [13].

Mas, ao contrário do vidro de embalagem, o vidro automotivo é considerado inadequado para a reciclagem devido à presença do polímero

PVB (Poli Vinil Butiral) [14]. A princípio, a camada de PVB pode ser removida do vidro por moagem, mas, os fragmentos de vidro e o PVB não se separam totalmente, reduzindo a possibilidade de reutilização deste resíduo na cadeia produtiva do vidro [15]. A contaminação do vidro pela presença do PVB pode ser reduzida através de repetidos processos de trituração, no entanto, o custo de processamento e energia necessária aumentaria [16].

Os resíduos de vidros laminados quando reciclados, inicialmente são moídos e refundidos em novos produtos vítreos juntamente com as matérias-primas brutas. No entanto, a produção de vidro plano neste processo, é geralmente limitada a aplicações secundárias, devido à presença de PVB residual, que gera maiores variações nas composições e contaminantes ao vidro. Portanto, o vidro laminado reciclado, não pode ser utilizado na produção de vidro plano, devido ao alto grau de exigência nas propriedades ópticas, como máxima transparência [16]. Por este motivo, o resíduo de vidro laminado tem destinação restrita, sendo a maior parte ainda destinada à aterros [9].

No entanto, a recuperação desse tipo de resíduo tem sido pouco estudada até hoje. Os trabalhos já reportados na literatura [15,17] demonstram que as misturas de alguns polímeros em cacos de vidro durante a moagem, promovem a modificação na superfície do vidro, comprometendo suas propriedades termomecânicas [2]. Ou ainda, este material pode ser incorporado a outros processos produtivos, como na produção de materiais para a construção civil, por exemplo, em cimentos [11]. Estas pesquisas apontam o potencial de utilização deste resíduo como substituto parcial ou adição de argamassas e concretos [9]. Vale ressaltar que a literatura reportou também a reciclagem do PVB a partir de processos que não promovam sua degradação [1], ou ainda, a remoção do PVB por tratamento térmico [18].

Portanto, é necessário o desenvolvimento de novas técnicas que tornem possível o processo de separação do vidro laminado e do filme de PVB, a fim de viabilizar o reaproveitamento e destinação adequada desses resíduos. O reaproveitamento de vidro laminado pode oferecer uma série de vantagens como: diminuição dos custos de coleta, redução da poluição ambiental, aquecimento da economia e redução no consumo de recursos naturais [19].

Considerando as dificuldades de reciclagem do PVB mencionadas anteriormente, a solução é priorizar a reciclagem do vidro laminado por métodos mais eficientes de eliminação do PVB, como por processos químicos em meio aquoso, possibilitando a remoção efetiva do PVB, ainda não obtida por outras técnicas (como moagem e degradação térmica).

Até o momento, o processo de reciclagem do vidro de para-brisa é baseado na remoção mecânica a seco do PVB. Em contraste com o processo de reciclagem a seco, o processo úmido se mostra superior para a remoção e separação da folha PVB do vidro. Além disso, o meio aquoso também remove mais efetivamente as contaminações do vidro, e a água facilita a quebra das ligações de hidrogênio entre o vidro e os grupos –OH do PVB [6,20].

De acordo com a literatura, a adesão de PVB ao vidro é gerada principalmente por ligações de hidrogênio. A estabilidade da ligação de hidrogênio entre PVB e vidro depende da temperatura, quantidade de sais dissolvidos, sistema de polaridade e pH da matriz. Por isso, a utilização do processo de separação por via úmida, requer um estudo da influência da água e outros solventes ou agentes químicos na alteração da adesão do PVB ao vidro [6].

Neste contexto, este projeto tem como objetivo determinar uma nova metodologia de separação do filme de PVB do vidro plano, dando continuidade ao trabalho anterior realizado pelo grupo [21]. Além disso, o presente projeto representa uma importante linha de pesquisa que visa solucionar um problema comum da indústria de vidros laminados. Desta forma, propiciará a reciclagem de resíduos de vidro laminado, transformando-os em matérias-primas adequadas, que poderão ser incorporadas ao processo produtivo de novos vidros, garantindo uma redução na extração de matérias-primas não renováveis, redução de energia e tempo de fusão, como também, no impacto ambiental pela diminuição da quantidade de resíduo sem destinação.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Vidros Planos

O vidro plano ou laminado é considerado um vidro de segurança constituído por um conjunto de duas ou mais chapas de vidro plano temperado, que são submetidas a um processo de laminação, onde são unidas por uma película plástica ou acrílica (figura 2) [22]. A película plástica mais utilizada é um polímero orgânico denominado poli vinil butiral (PVB), pois é um material resistente, com boa aderência ao vidro, boa elasticidade e que filtra até 99,6% dos raios ultravioletas.

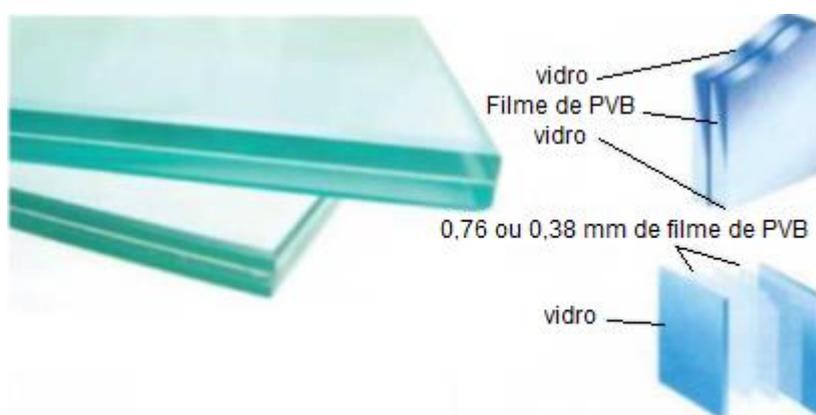


Figura 2 – Estrutura de um vidro laminado: duas lâminas de vidro unidas por uma película de PVB [23].

O filme polimérico é colocado entre as camadas de vidro, e a ligação filme-vidro é obtida em autoclave por aproximadamente quatro horas a 140°C, sob uma pressão de 0,827 MPa. Este tratamento transforma o PVB em uma camada adesiva clara e rígida [24].

Os vidros laminados apresentam algumas vantagens com relação ao vidro plano comum, pois em caso de quebra, os cacos ficam presos a essa camada intermediária, que impede que o vidro se estilhace, permanecendo aderido ao PVB [25], como mostra a figura 3.



Figura 3 – Fratura em vidro comum, temperado e laminado [26].

O polímero intermediário é geralmente claro, mesmo em vidros coloridos, onde a tonalidade é atribuída ao vidro. Em alguns casos, no entanto (por exemplo, onde há um gradiente de tonalidade ou padronização) a cor está contida na camada de PVB.

O Polivinil Butilado (PVB) é um polímero normalmente utilizado como uma camada intermediária em vidros automotivos, como para-brisas, e vidros para construção civil. A principal aplicação do PVB é em vidros laminados de segurança, particularmente em vidros automotivos, aeroespaciais e arquitetônicos. Sabe-se que, 65% de todo PVB fabricado no mundo, tem sido utilizado em aplicações automotivas [2].

2.2 Composição e Fabricação dos Vidros Planos

São oferecidos ao mercado, vidros planos de vários tipos, como espelho, laminado, temperado, insulado, refletivo, baixo emissivo e autolimpante, com uso na construção civil, indústria automobilística e moveleira.

A maior parte dos vidros planos é classificada por vidros sodo-cálcicos, cuja composição geral é:

- Um vitrificante, a sílica, introduzida sob a forma de areia (70 a 72%);
- Um fundente, a soda, sob a forma de carbonato e sulfato (cerca de 14%);
- Um estabilizante, o óxido de cálcio, sob a forma de calcário (cerca de 10%);

- Outros óxidos, como alumínio e magnésio, que melhoram a resistência à ação dos agentes atmosféricos [27].

Inicialmente, o processo de fabricação dos diversos tipos de produtos da indústria vidreira (figura 4) é praticamente o mesmo. As principais matérias-primas utilizadas são misturadas e fundidas em um forno, e a massa resultante passa por outros tratamentos que definem as características finais do produto. Apenas a fabricação do vidro plano inclui a etapa de estiragem e/ou impressão, enquanto nos demais produtos essa etapa é substituída pelo processo de conformação. O vidro plano pode ser subdividido em float e impresso.

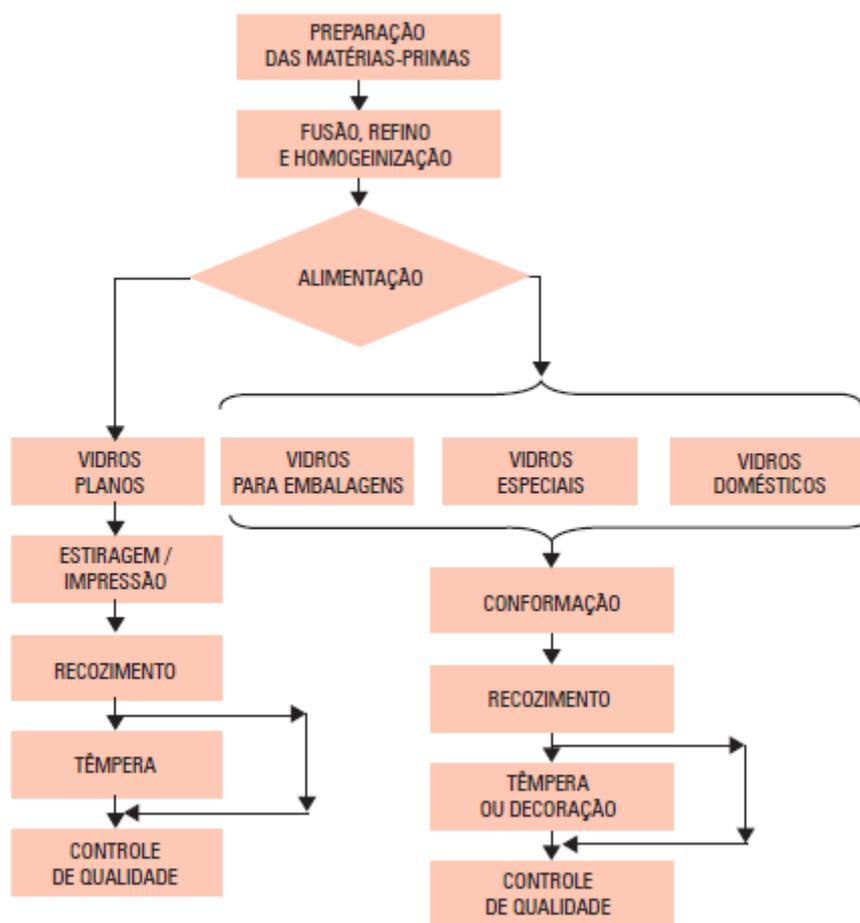


Figura 4 – Fluxograma das etapas do processo produtivo da indústria vidreira [28].

O processo mais moderno de fabricação do vidro plano é denominado float, (do inglês, significa flutuar, boiar) ou “vidro flotado”. Neste processo, o vidro previamente fundido, é continuamente derramado num tanque de estanho líquido, quimicamente controlado. O vidro fundido derramado sobre o estanho

tem um peso específico mais baixo, e portanto, flutua no estanho, espalhando-se uniformemente. Pelo efeito do seu próprio peso e do calor, a face superior se torna perfeitamente plana, polida e com espessura uniforme. Este processo permite obter um vidro de alta qualidade e brilho, que dispensa operações de polimento. A espessura é controlada pela velocidade de saída da chapa de vidro que se solidifica à medida que continua avançando. Após o recozimento (resfriamento controlado), o processo termina com o vidro apresentando superfícies polidas e paralelas, e então as chapas de vidro são cortadas e acondicionadas para o transporte [27].

A Figura 5 apresenta uma representação esquemática da produção do vidro plano pelo processo float.

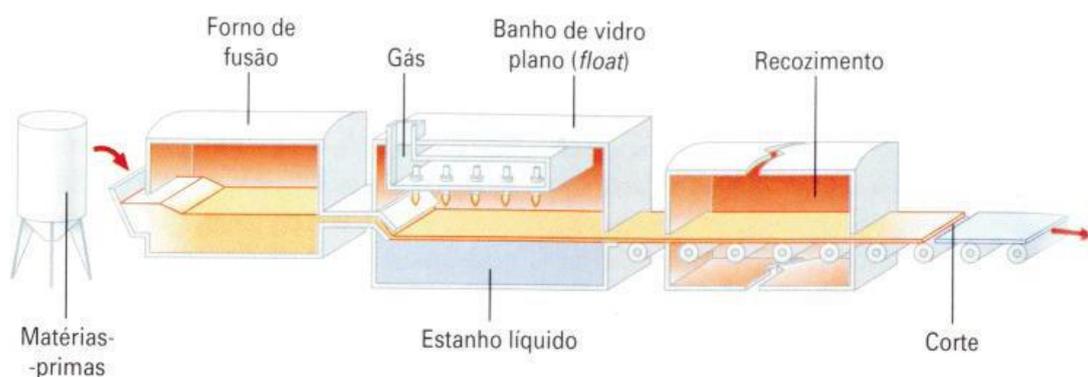


Figura 5 – Representação do processo de fabricação do vidro plano [29].

2.4 Perfil do Segmento de Vidros planos

Quatro grandes grupos multinacionais dominam o mercado mundial de vidros planos: as japonesas AGC e NSG, a francesa Saint-Gobain e a norte-americana Guardian. Em 2014, o mercado mundial de vidro plano atingiu 65 milhões de toneladas [12]. A china, Europa e América do Norte respondem por 70% da demanda mundial. No Brasil, a produção de vidros planos está dividida em 6 grandes empresas: Cebrace, Guardian, AGC, Vivix, Saint-Gobain Glass e UBV [12].

De acordo com a figura 6, a capacidade dos seis fabricantes de vidro float e impresso, de 2014 a 2017, foi de quase 7 mil toneladas por dia – ou 208,5 milhões de quilos por mês, ou ainda 2,5 bilhões de quilos por ano. Vale

ressaltar que a capacidade produtiva total dos fornos geralmente não é atingida [12].

Tabela 1 – Capacidade nominal de produção (t/dia) de vidros planos das empresas no Brasil [12]

PRODUTOR	PLANTA	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
CEBRACE	C1	900	900	900	900	900	900	900	900
	C2	600	600	600	600	600	600	600	600
	C3	600	600	600	600	600	600	600	600
	C4	600	600	600	600	600	600	600	600
	C5	-	-	900	900	900	900	900	900
GUARDIAN	RJ	600	600	600	600	600	600	600	600
	SP	800	800	800	830	830	830	830	800
VIVIX	PE	-	-	-	-	900	900	900	900
AGC	SP	-	-	-	900	900	900	900	900
SAINT-GLOBAIN	SP	160	160	160	180	180	180	180	180
UBV	SP	240	240	240	240	240	240	240	240
TOTAL		4500	4500	5400	6050	6950	6950	6950	6920

2.4.1 Vidro Plano para Aplicações Automotivas

Os veículos motorizados contêm dois tipos diferentes de vidro de segurança: o temperado e o laminado. Todos os vidros dos veículos motorizados devem satisfazer critérios de segurança muito rigorosos – tanto nacionais quanto internacionais – e as normas adequadas se baseiam em propriedades como:

- Como o vidro quebra quando batido por vários objetos de dentro e fora do veículo (por exemplo, uma cabeça humana de 10 kg ou pedra grande);
- Resistência ao calor, abrasão, umidade, mudanças de temperaturas;

- Clareza óptica (distorção e dupla imagem);
- Resistência ao fogo e à ataques químicos [30].

Os fabricantes de automóveis e seus fornecedores têm, como mencionado anteriormente, especificações muito rígidas devido às restrições de segurança e aparência. O vidro automotivo é mais fino (normalmente 3 mm de espessura) do que o vidro plano de construção (geralmente 6 mm) e, portanto, intrinsecamente mais frágil (embora seja temperado para melhorar a durabilidade e segurança).

Embora a segurança seja a consideração primária, uma das razões principais para o uso de um vidro mais fino, é que os fabricantes de carro estão sob constante pressão em minimizar o peso dos veículos. Todos os materiais e componentes devem contribuir para isso. No veículo, os passageiros sentam-se muito próximo do vidro, muitas vezes por longos períodos de tempo. Por esta razão, quaisquer defeitos serão muito mais aparentes – especialmente nos para-brisas dianteiros, que devem ser isentos de defeitos que comprometam sua transparência [30]. Até mesmo pequenos defeitos ópticos podem causar fragilidades estruturais e logo, a falha prematura. Na prática, qualquer vidro plano com defeitos ópticos de diâmetro superior a 0,5 mm é automaticamente rejeitado [30].

2.5 Reciclagem do Vidro

Atualmente existem 3 tipos de reciclagem, que englobam o vidro automotivo, o plano e o de embalagem [27].

Para que os cacos de vidro possam ser reaproveitados através do processo de reciclagem, é necessária a seleção de um material homogêneo para que possa ser incorporado na fabricação de novos vidros [27].

O processo inicia-se com a separação do material, e então os cacos são levados a uma máquina para trituração. Ocorre ainda uma lavagem para retirada de impurezas. Após seu tratamento o resíduo torna-se matéria-prima para diferentes produções, podendo ser reaproveitado na indústria vidreira, cujo resíduo entra na composição da mistura como matéria-prima da mesma forma que a areia, barrilha, feldspato; e na indústria cerâmica. A Figura 6 apresenta algumas das etapas da reciclagem do vidro [27].



Figura 6 – Etapas da reciclagem do vidro [31].

A reciclagem do vidro proporciona uma série de vantagens para a sociedade e o meio ambiente. Podemos citar o aumento da vida útil dos aterros sanitários, a geração de emprego e renda no processo de captação e comercialização do caco de vidro. E ainda podemos destacar a economia de energia no processo de fusão. Para cada 10% de caco de vidro na mistura economiza-se 2,5% da energia durante a fusão nos fornos industriais.

Atualmente no Brasil, cerca de 120.000 para-brisas são descartados por mês. Como cada para-brisa pesa cerca de 15 kg (14 kg de vidro e 1 kg de PVB), aproximadamente 1800 toneladas de resíduos de vidro laminado são gerados e grande parte acabam em aterros sanitários. Por ano, são geradas 21.600 toneladas de vidro laminado, sendo que o PVB leva 500 anos para se biodegradar e o vidro laminado não é biodegradável [32].

Os resíduos de vidro laminado atualmente são reciclados por moagem do vidro e separação da camada intermediária de PVB. Idealmente, o vidro e PVB devem ser reciclados para retornarem ao processo produtivo do vidro plano. Contudo, devido a razões técnicas e econômicas, a reciclagem do vidro plano e do PVB está limitada a aplicações principalmente secundárias, discutidas a seguir [33].

Os resíduos de vidros planos podem ser moídos (chamado de caco) e refundidos em novos produtos vítreos juntamente com as matérias-primas brutas. A produção de vidro plano é geralmente limitada às fontes internas de caco, por causa do alto grau de exigência nas propriedades do vidro, como máxima transparência. As fontes externas de caco têm maiores variações, em suas composições e contaminantes do vidro e, portanto, geralmente não podem ser utilizadas nas produções de vidro plano. Por esta razão, o vidro

plano reciclado é usado principalmente em aplicações secundárias, como em retrovisores e produtos de pavimentação. Mesmo com a possibilidade de reciclagem, grandes volumes do vidro plano ainda são descartados em aterros [34].

A princípio, a camada intermediária de PVB pode ser separada do vidro por moagem, mas os fragmentos de vidro tendem a permanecer ligados ao PVB. Durante este processo, o vidro passa por esteiras vibratórias, e vai se soltando da lâmina de PVB, como mostra a figura 7. Esse processo é repetido até que as partículas de vidro se desprendam quase que totalmente dessa lâmina [35].



Figura 7 - Vidros de para brisas recebidos pela indústria de reciclagem (à esquerda) e esteira do moinho onde ocorre a separação do vidro e PVB (à direita) [35].

A contaminação do vidro pela presença do PVB pode ser reduzida através de repetidos processos de trituração, mas o custo de processamento e energia necessária aumentam [36].

Os custos de coleta, processamento e transporte dos resíduos com os métodos atuais, limitam fortemente a viabilidade econômica da reciclagem dos vidros laminados. Novos métodos de processamento e produtos são necessários para melhorar a economia da reciclagem de resíduos de vidro laminado [36].

2.5.1 Limitações para Reciclagem de Vidros

A grande preocupação em relação à reciclagem de vidros é a contaminação, pois os cacos encaminhados para reciclagem vêm misturados com impurezas que prejudicam no processamento de novos vidros [27].

Normalmente o vidro plano não é utilizado no processo de reciclagem convencional devido à sua composição química. No entanto, algumas indústrias de vidro, como fabricantes de embalagens já incorporam percentuais de vidro plano na produção. Os cacos não devem estar misturados com terra, pedras, cerâmicas e louças, pois são contaminantes que quando fundidos junto com o vidro, podem causar defeitos nas embalagens [19].

O vidro plano convencional contém entre 20 e 25% de caco, recuperado da própria linha de produção (por exemplo, das quebras, cortes de moldagem ou mudanças de fabricação em tintura ou espessura de vidro, etc.). Em aplicações automotivas, tal resíduo surge durante a produção de vidros laterais e para-brisas dianteiros fora das especificações [37].

Na produção do vidro plano para a construção civil, onde a transparência óptica não é tão importante e as especificações de qualidade são ligeiramente inferiores, até 60% de caco pode ser seguramente utilizado na produção. Porém, o aspecto crítico na utilização de cacos de vidro plano é que, em ambos os casos, depende de fontes conhecidas de fornecimento com níveis de contaminação extremamente baixos [37].

No entanto, a recuperação desse tipo de resíduo tem sido pouco estudada até hoje. Exceto algumas modificações (por exemplo, elementos de laminação e aquecimento), o vidro de automóvel é bastante semelhante ao vidro destinado ao uso doméstico e comercial. Ainda assim, o vidro plano reciclado, independentemente da fonte, não deve ser misturado com vidro doméstico e de embalagem. Entretanto, como não há um destino específico para o vidro do setor automotivo (a indústria de vidro laminado insiste que este vidro pós-consumo não é adequado para retornar ao processo produtivo do vidro laminado), este segmento concorre com volumes muito superiores de reciclagem de outras fontes [37].

O vidro laminado constitui até 3% do material total de um veículo [38]. Cada para-brisa contém aproximadamente 1 Kg de PVB que pode ser reciclado

[39]. O aumento do preço das matérias-primas, regras ambientais mais rigorosas, maior custo da eliminação em aterro, geram a necessidade de tecnologias sustentáveis e amigáveis ao meio ambiente para reciclar esses resíduos sólidos [40].

Como o PVB não é considerado caro e possui várias aplicações de alta tecnologia, a questão da reciclagem associada ao PVB deve ser abordada separadamente. Diversos processos para reciclagem de diferentes polímeros e materiais plásticos foram reportados na literatura [41- 48], mas pesquisas sobre a separação do vidro laminado e do PVB dos resíduos automotivos (de vidro laminado) é escassa.

2.5.2 Vantagens e Desvantagens da Reciclagem do Vidro

Sabe-se que a utilização de caco de vidro aumenta a vida útil do forno, já que o mesmo permite a utilização de temperaturas mais baixas e traz economia de energia. Porém, em alguns casos, quando o caco apresenta como impurezas metais pesados como chumbo e estanho (provenientes, em geral do lacre de garrafas de vinho), por estes serem mais densos e fluídos do que o vidro, acabam indo ao fundo do forno e causando a corrosão acelerada ao mesmo. A presença de alumínio também provoca danos, uma vez que este metal é capaz de reduzir a sílica a silício metálico. E neste caso, o uso do caco acaba diminuindo a vida útil do forno. Então, é importante salientar que a grande maioria das desvantagens no emprego do caco para a fabricação do vidro provém de suas impurezas. Um caco limpo, sem impurezas e de granulometria apropriada, não apresenta desvantagens para o seu uso [43].

Outras vantagens técnicas no uso do caco são: a) recuperação rápida do nível do vidro nos fornos em momentos em que a produção exige mais volume; b) possibilidade de elevação mais rápida da temperatura (recuperação); c) acelera as correntes de convecção durante a fusão, o que permite maior homogeneidade do vidro; d) diminui a corrosão no refratário, por trabalhar a temperaturas mais baixas; e) diminui o tempo e a quantidades de produtos necessárias para o refino.

Algumas desvantagens poderiam ser mencionadas, como por exemplo: a) o teor de impurezas do caco é maior do que o da matéria prima virgem; b)

há necessidade de correção do teor de sódio com adição de aproximadamente 2% a mais de barrilha, em relação à composição da matéria-prima virgem; c) a presença de caco fino promove fusão muito rápida, o que acarreta a formação de massa muito viscosa na boca do forno, dificultando o seu carregamento.

Outra vantagem importante que a reciclagem do vidro apresenta está em na questão de marketing. Um dos grandes apelos para o uso de embalagens de vidro, é a sua reciclabilidade. Assim, esta reciclagem deve ser efetiva pois de que adiantaria divulgar que o vidro é 100% reciclável, se as indústrias não conseguissem efetivamente reciclá-lo? Do ponto de vista ecológico e ambiental, vale a pena mencionar que devido à sua reciclabilidade, as embalagens de vidro não geram resíduos que se acumulam [49].

A reciclagem do vidro assume um papel fundamental na preservação do meio ambiente, pois, além de diminuir a extração de recursos naturais (matérias-primas) ela também diminui o acúmulo de resíduos nas áreas urbanas. Os benefícios obtidos são enormes para a sociedade, para a economia do país e para a natureza [50], como por exemplo:

- Menos poluição do ar, da água e do solo;
- Gera renda pela comercialização dos recicláveis e diminui o desperdício;
- Embalagens de vidro podem ser totalmente reaproveitadas no ciclo produtivo, sem nenhuma perda de material. Por isso a reciclagem preserva o meio ambiente, reduzindo a captação de novas matérias-primas e custo (já que o caco é relativamente mais barato do que a matéria-prima);
- Redução nos custos da coleta urbana e aumento da vida útil dos aterros sanitários;
- A instalação de uma mini-usina de reciclagem de vidros gera empregos que, na maioria, não demandam qualquer especialização, beneficiando as camadas mais carentes da população.

No entanto, a maior dificuldade é que reciclar e reutilizar não cabe apenas a uma única empresa, mas a uma cadeia de interessados que devem cooperar mutuamente. Os principais interessados desta cadeia são: os fabricantes de automóveis, a unidade de desmontagem, a cooperativa de

coleta, a empresa de armazenamento e redistribuição, e a unidade de tratamento de vidro [51].

2.6 Histórico do Polivinil Butiral

O desenvolvimento do polivinil butiral (PVB) foi impulsionado principalmente pela indústria automobilística e sua demanda por vidros de segurança. Até 1935, o processo de fabricação de vidro laminado era baseado em um único material usado como camada intermediária, o nitrato de celulose (chamado Pyralin). Na época, era o único material transparente, claro e suficientemente forte disponível para ser colado ao vidro com uma resina natural (bálsamo do Canadá).

A descoberta do poli (álcool vinílico) (PVA) na Alemanha por Haehnel e Herrmann em 1924 [52,53] somado aos esforços por diversas empresas no seu desenvolvimento durante os anos 1930 e 1940, levou a patente do PVB pela empresa química Union Carbide e Carbon Corporation em 1935 [54]. O novo polímero termoplástico foi bem sucedido em substituir o nitrato de celulose em vidro de segurança laminado para automóveis. Embora a comercialização de vários polímeros de vinil acetato já tinha começado durante o início dos anos 30, o PVB preparado a partir de butiraldeído (BA) foi considerado superior a outros polímeros de vinil acetato, devido às suas melhores características de temperatura e resistência ao frio em uma ampla gama de temperaturas a um custo menor.

Além disso, o PVB encontrou outras aplicações como aglutinante e material de revestimento devido às suas propriedades de adesão relacionadas à capacidade de ligação, que por sua vez está relacionada com a química das unidades monoméricas. No entanto, os produtos laminados continuam a ser a principal aplicação, embora os PVBs utilizados hoje não sejam mais comparáveis àqueles da primeira geração porque sua composição química foi ajustada e os desempenhos físicos fortemente melhorados, especialmente depois das inovações de processamento tecnológico.

2.6 Composição e Estrutura do PVB

O grupo butiral pertencente ao terpolímero PVB é um poliacetal produzido pela condensação de álcool polivinílico com o butiraldeído na presença de um catalisador ácido [55 - 57]. A estrutura final do PVB é formada por unidades vinil álcool, vinil acetato e vinil butiral e apresentada na Figura 8.

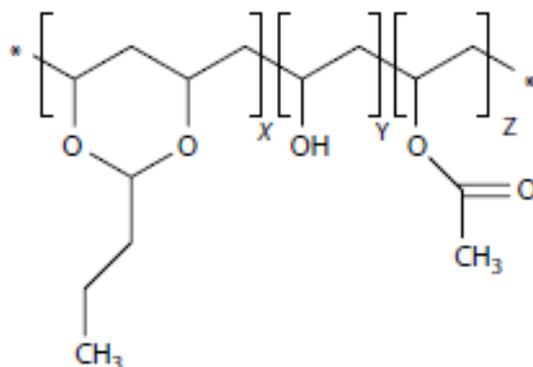


Figura 8 - Estrutura terpolímera do PVB [58].

O PVB é um material termoplástico que é solúvel em um grande número de solventes orgânicos, mas pode ter ligações cruzadas com diferentes espécies devido a grupos $-OH$, e assim melhorar sua resistência térmica e química. A capacidade de fazer ligações cruzadas depende do número de grupos $-OH$ disponíveis [59]. Uma vez que as hidroxilas do PVA não reagem com o aldeído, o PVB contém invariavelmente grupos de hidroxila.

A estrutura e propriedades do PVB são fortemente dependentes da quantidade de hidroxila, na qual afeta o controle de adesão, melhora as propriedades da resina termofixa, influencia o comportamento de ligação cruzada e a miscibilidade, além da morfologia das misturas [60,61].

Por exemplo, são os grupos de hidroxila residuais não reagidos que promovem a adesão indispensável à superfície do vidro durante o processo de laminação do vidro laminado [62, 63, 64, 65]. Embora o álcool polivinílico seja produzido a partir da hidrólise do acetato polivinílico, também está presente uma quantidade limitada de grupos acetais residuais no PVB.

O grande interesse no PVB está baseado em sua estrutura, que apresenta tanto unidades hidrofílicas quanto hidrofóbicas [66, 67]. As unidades hidrofóbicas do grupo (vinil butiral) garantem ao polímero boa processabilidade termoplástica e solubilidade em um grande número de solventes, enquanto que

as hidrofílicas, do grupo (vinil álcool), fazem com que o polímero apresente afinidade com materiais inorgânicos, tais como os vidros [68, 69].

Os filmes de PVB, utilizados em vidros laminados, são obtidos industrialmente pela mistura mecânica, em extrusora, do PVB puro, em forma de pó, com cerca de 30% em massa de plastificante. Esta mistura ocorre à temperatura de 150°C. Esses filmes podem ser produzidos com diferentes tipos de plastificante, que diferem segundo os fabricantes [70]. Os principais tipos de plastificante utilizados na produção dos filmes são: tetraetileno glicol diheptanoato (Dupont Chemical Co.), trietileno glicol dietil-hexanoato, butil benzil ftalatos e dibutil-sebacato (Monsanto Chemical Co. e Union Carbide) [71, 72].

O plastificante não deve reduzir a transmitância de luz através da folha, aumentar a opacidade e amarelecimento, reduzir a adesão do PVB ao vidro e migrar para fora da matriz polimérica [73, 74]. O plastificante também deve ter perfeita compatibilidade com a matriz polimérica e a evaporação do plastificante durante o processamento é indesejada [74].

O PVB com alta massa molar contém de 18 a 22% de grupos hidroxila (depende do tipo de PVB), menos de 2% de acetato e cerca de 76 a 80% de ácido butírico [63, 73, 75].

De acordo com a literatura [76], o filme de PVB pode ser tratado como um elastômero termoplástico, e o plastificante presente na formulação do filme é o responsável pelo seu caráter borrachoso [70]. O plastificante presente na formulação dos diferentes tipos de filme de PVB modifica o mecanismo de degradação do filme, devido a mudanças na estrutura química do material.

Geralmente, os materiais polivinílicos também possuem excelentes propriedades acústico-ópticas (ou acusto-ópticas) que permitem a sua utilização como moduladores [77]. Propriedades acusto-ópticas referem-se ao uso de ultrassom para modular ou mudar a direção da luz em sólidos.

2.6.1 Adesão do PVB

A principal função da folha de PVB é a colagem de duas ou mais superfícies em conjunto, fornecendo maior resistência mecânica à quebra do laminado [78 - 82].

As ligações adesivas entre o vidro e o PVB são criadas durante o processo em autoclave na produção dos materiais das camadas. Neste caso, as características mais importantes do vidro laminado com PVB são: alta resistência e absorção de energia mecânica em casos de impacto ou acidente de carro. Além disso, a camada intermediária de PVB deve absorver a energia cinética com a ajuda da tenacidade do polímero [78, 80, 83]. Todas estas propriedades descritas proporcionam um nível de aderência ajustado de PVB ao vidro.

No caso do vidro de segurança automotivo, é necessário que o nível de adesão seja de cerca de 50% da adesão máxima [80, 84, 85]. Alto grau de adesão causa quebra do PVB durante um acidente de carro. No entanto, um baixo grau de adesão não mantém o vidro sobre a superfície de PVB após a quebra. Já o vidro laminado, utilizado na indústria da construção civil, tem uma exigência de adesão próxima do nível máximo [80, 83].

Os grupos hidroxila do PVB são os responsáveis por sua excelente adesão em vários substratos, sendo o mais importante para aplicações tecnológicas sua afinidade com o vidro. Tanto a ligação química quanto a ligação de hidrogênio com os silanóis (Si-OH) do vidro estão envolvidas. Assim, a força adesiva é proporcionada pela ligação de hidrogênio entre os grupos –OH da cadeia de PVB, e os grupos –OH no vidro [78, 80, 86, 82]. Esta ligação adesiva é ilustrada na figura 9.

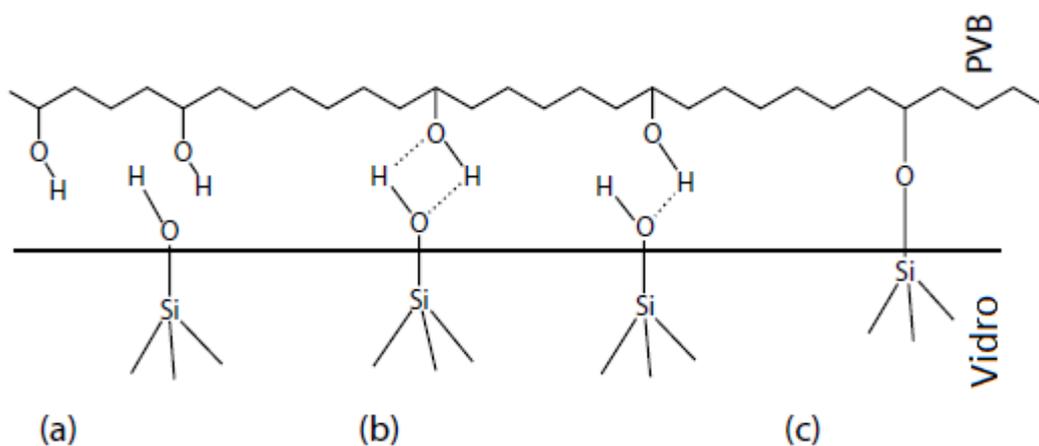


Figura 9 - Adesão ao vidro devido às interações de hidroxilas com grupos silanóis: (a) Interação em grupos, (b) Ligação de hidrogênio, (c) Ligação covalente.

De acordo com a literatura [87], a atividade da hidroxila no vidro laminado depende do pH e do teor de água nas folhas de PVB. A modificação alcalina diminui a adesão do PVB ao vidro, enquanto a modificação ácida aumenta e confere maior estabilidade de adesão a folha de PVB. Portanto, a adesão depende da quantidade de ácido orgânico adicionado e da origem do PVB e seus plastificantes.

Esta teoria sugere que a adesão de PVB depende do teor de água na matriz polimérica [80]. A água adsorvida na matriz polimérica está ligada a grupos $-OH$ das macromoléculas de PVB [88]. Resultados anteriores revelaram que, um teor de água em torno de 2% em peso no PVB, causa a saturação dos sítios de ligação [84, 88]. Acima deste nível, as forças adesivas diminuem e a adesão residual origina-se apenas de forças de dispersão fracas.

Podem ser observadas ligações de hidrogênio semelhantes em alguns casos de agregação de moléculas de água, alcoóis ou ácidos orgânicos. A formação dessas ligações é reversível e a estabilidade da ligação $-H$ depende da temperatura, da solubilidade da molécula e da quantidade de sais dissolvidos, que ajustam a polaridade e o pH do sistema [80, 86]. No caso do PVB, observou-se que a adesão também é reversível. Como mencionado anteriormente, a adesão do PVB também é normalmente atribuída às ligações de hidrogênio [80, 86]. A Figura 10 mostra o efeito do teor de hidroxila no poder de adesão no vidro [89].

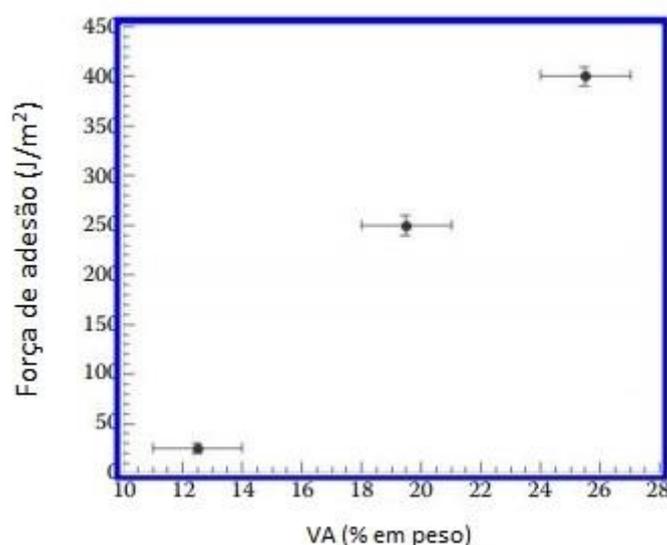


Figura 10 - Efeito da quantidade de vinil álcool (VA) em % peso na adesão do PVB [89].

2.6.2 Solventes para o PVB

De acordo com a literatura, as relações entre peso molecular, viscosidade intrínseca $[\eta]$ e específica $[\eta_{sp}]$ ou viscosidade relativa $[\eta_r]$ são dadas a seguir (onde todas as constantes são dependentes do solvente e da temperatura) [90]:

A relação de Mark-Houwink: $[\eta] = KM$

A relação de Huggins e Kramer: $\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H[\eta]^2C$

A relação de Kramer: $\frac{\ln(\eta_r)}{C} = [\eta] - K_K[\eta]^2C$

A maioria dos PVBs industriais tem pesos moleculares médios na faixa de 40,000 a 250,000 g / mol [75]. Para o PVB, o expoente (a) de Mark-Houwink pode ser de 0,72 para o tetrahydrofurano (THF) a 25°C. O parâmetro K depende do teor de hidroxila sendo igual a $2,89 \times 10^{-4}$ mL/g para 20% em peso de vinil álcool e um pouco menos de ($2,52 \times 10^{-4}$ mL/g) for 10% em peso de vinil álcool [91].

O PVB é solúvel nos seguintes solventes: ácido acético, acetona, metanol, etanol, 2-propanol, butanol, 2-butoxietanol, ciclohexanona, álcool benzílico, 1-metoxipropanol-2, butil glicol, n-butilacetato, acetato de etilo, N,N-dimetilacetamida, N, N-dimetilformamida, N, N-dimetilsulfido, NMP e THF, mas a solubilidade depende fortemente da composição e especialmente do teor de vinil álcool (VA). O PVB também é resistente a ácidos fortes e fracos e a bases fracas e fortes. A Tabela 1 mostra a solubilidade do PVB comercial (Mowital, Pioloform e Butvar) em vários solventes. O teor de vinil álcool (VA) é claramente um parâmetro importante, enquanto o peso molecular tem um efeito secundário [90].

Tabela 2 – Solubilidade do PVB comercial em vários solventes [58].

Polímeros/ Solventes	PVB Butvar B76/B79	PVB Mowital B30HH	PVB Butvar B90/B98	PVB Mowital B16H/B20H	PVB Pioloform BL16
Fabricante	Solutia	Kuraway	Solutia	Kuraway	Kuraway
VA % em peso	11,5 - 13,5	11 - 14	18 - 20	18 - 21	14 – 18
Metanol	SW	PS	S	S	S
Etanol	S	S	S	S	S
n- Propanol	S	S	S	S	S
n- Butanol	S	S	S	S	S
Álcool Diacetona	S	S	S	S	S
Tetraidrofurano	S	S	S	S	S
Metilcelulose	S	S	S	S	S
Acetato de metila	S	S	PS	PS	S
Acetato de etila	S	S	PS	PS	S
Acetato butílico	S	S	PS	PS	S
Ciclohexano	S	S	S	S	S
Acetona	S	S	SW	PS	S
Tolueno	PS	P	PS	PS	PS
Xileno	PS	P	PS	PS	PS
Ácido acético	S	S	S	S	S
Dimetil Sulfóxido	S	S	S	S	S

Onde: **PS**: parcialmente solúvel, **S**: solúvel e **SW**: intumescido.

3. Metodologia

3.1 Beneficiamento Físico

O processo de separação vidro-PVB, foi realizado inicialmente com a quebra do vidro laminado doado por uma oficina mecânica. Para possibilitar o beneficiamento físico, foi utilizado um martelo convencional para quebrar a placa em fragmentos menores. No entanto, muitos fragmentos do vidro permaneceram aderidos ao PVB após a quebra, e por isso foi necessário cortá-los com uma lâmina para separação.

A figura 11 apresenta o fluxograma do processo de beneficiamento físico a partir da quebra e separação dos fragmentos vidro-PVB.



Figura 11 – Vidro laminado antes e depois da quebra com martelo.

Foram realizados também, testes com a folha de PVB comercial, doada pela empresa Saint-Gobain Sekurit (unidade Mauá). Esta folha foi cortada em pequenos pedaços de aproximadamente 5 mm, utilizando uma tesoura comum, como mostra a figura 12. Para avaliar a solubilidade do PVB nas soluções propostas neste trabalho, realizamos os primeiros testes, utilizando estes pedaços de PVB para reagir com as soluções compostas por álcoois e sais alcalinos.



Figura 12 – PVB comercial após o corte.

3.2 Beneficiamento Químico

Inicialmente o procedimento experimental adotado foi realizar os testes de dissolução diretamente na folha de PVB, para avaliarmos se esta reage com os solventes propostos, já que o vidro seria inerte as soluções escolhidas.

Para avaliar a dissolução do PVB em diferentes misturas, foram usados alcoóis e soluções aquosas de sais alcalinos, como também hidróxido. A tabela 3 mostra os compostos aquosos usados com o PVB.

Os alcoóis utilizados foram isopropílico e etílico da empresa Labsynth, carbonato de sódio (Na_2CO_3) da marca Fluk, assim como o hidróxido de sódio (NaOH) da marca Labsynth.

Tabela 3 - Reagentes utilizados para dissolução do PVB.

Misturas	Solução Aquosa	Álcool	Proporção solução/álcool
I	NaOH - 4% mol	Isopropílico	1:2
II	NaOH - 4% mol	etílico	1;2
III	Na_2CO_3 – 4% mol	Isopropílico	1:2
IV	Na_2CO_3 – 4% mol	etílico	1:2

Inicialmente foram preparadas soluções aquosas de NaOH e Na₂CO₃ (4% em mol). Para cada mistura utilizada, foram adicionados 17 ml da solução alcalina, e 33 ml do álcool escolhido, em um recipiente de vidro com tampa. Após uma agitação manual da mistura foi adicionado 1,5 g de PVB (previamente cortado) à solução. Após 24 horas de reação, o PVB foi separado da solução residual (o PVB não se dissolveu e se dispersou completamente no meio aquoso) e seco em diferentes condições: a mistura I foi seca a 80°C em um forno por 24 horas, a mistura II foi seca a 60°C por 1 hora, as misturas III e IV foram secas a temperatura ambiente.

A figura 13 apresenta o fluxograma do processo de dissolução do PVB em solução de NaOH (4% mol) e álcool isopropílico. O mesmo procedimento foi realizado com solução de Na₂CO₃ (4% mol) em álcool isopropílico e álcool etílico.

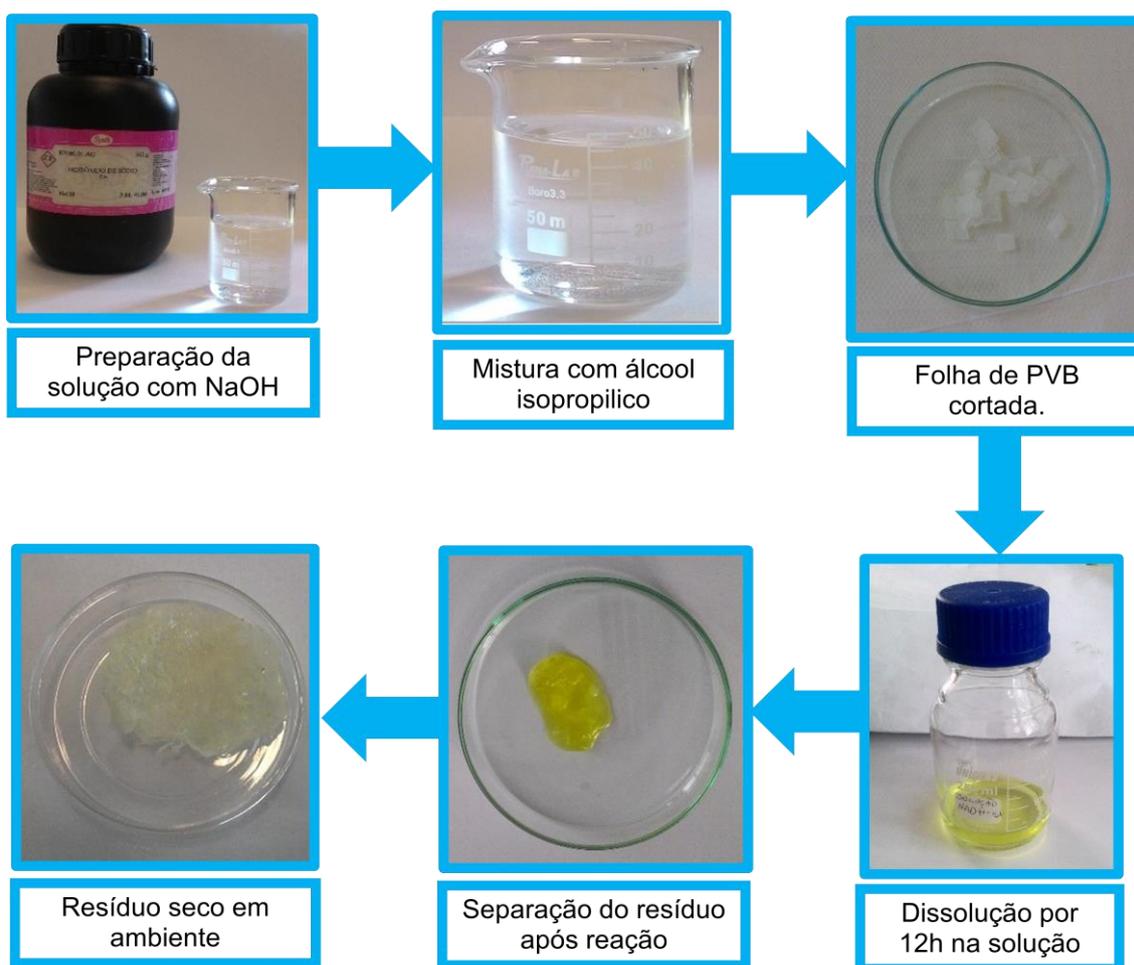


Figura 13 – Fluxograma do procedimento experimental de dissolução do PVB em solução NaOH e álcool isopropílico.

Outro procedimento foi utilizado, desta vez com os fragmentos de vidro com PVB após o beneficiamento físico do vidro laminado. Foi pesado 100 g do vidro-PVB, previamente fragmentado, em uma balança analítica do LSM (Laboratório de Síntese de Materiais) da FATEC-SP. Em seguida, em outro béquer, foi pesado 400 g de uma solução de álcool etílico e tolueno (60% tolueno e 40% álcool etílico). Ambas as partes foram colocadas em um recipiente reacional juntamente com esferas de porcelana (400 g) de diferentes diâmetros.

A mistura sofreu agitação durante 16 horas em um moinho de bolas do LPCM (Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais) da FATEC-SP. Após a separação o vidro, bolas e solvente residual usando uma peneira (malha 48), o vidro foi lavado em água deionizada. A figura 14 apresenta o fluxograma do procedimento experimental utilizado para dissolução do PVB em diferentes solventes no moinho de bolas.

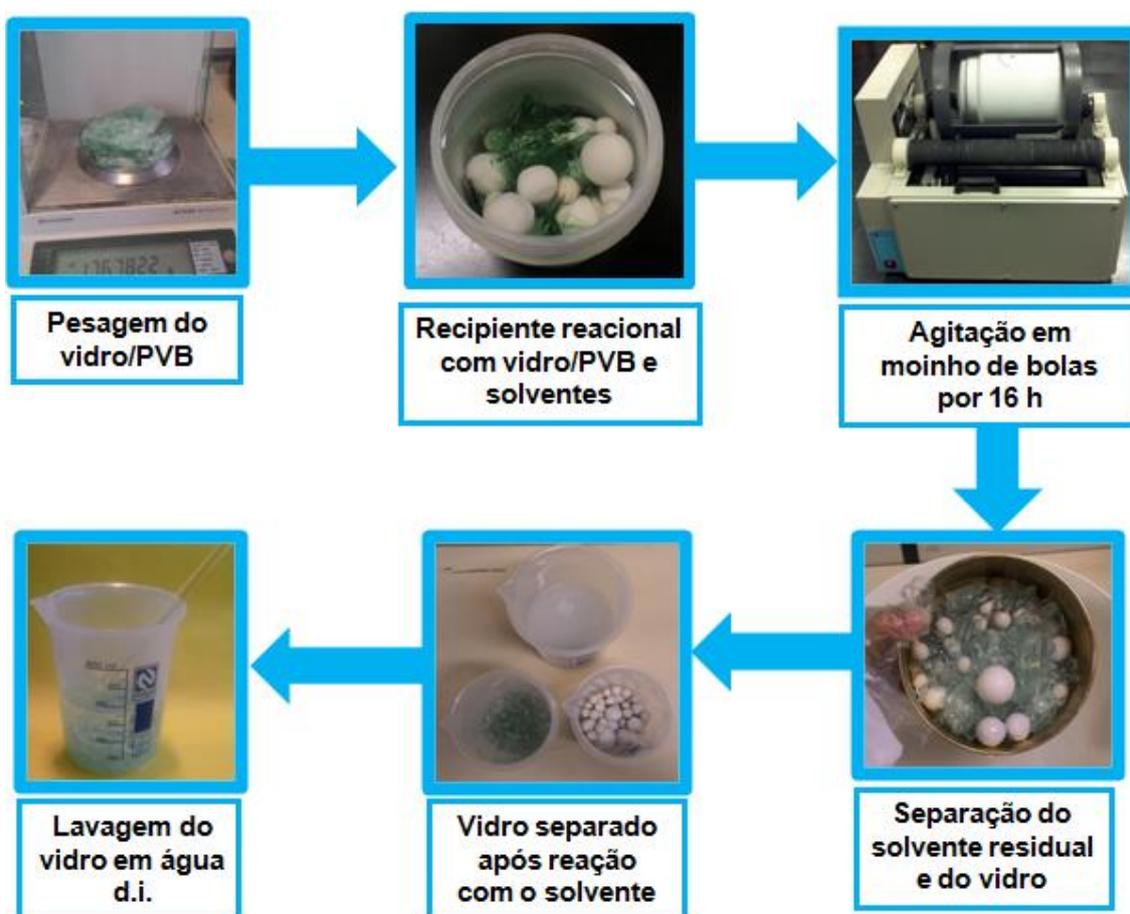


Figura 14 - Fluxograma do procedimento experimental para remoção do vidro com PVB por dissolução em diferentes solventes.

As condições de dissolução utilizadas (solventes e proporção em massa) estão mostradas na tabela 4.

Tabela 4 - Condições de dissolução utilizadas: reagentes e proporção em massa de vidro/solvente.

Mistura	Solventes	Proporção Vidro/Solvente
V	Álcool etílico + Tolueno	1:4
VI	Condição 1 seguida de dissolução em álcool etílico	1:4
VII	N,N- Dimetilformamida	1:4

Após o término da condição V, explicada anteriormente, o vidro apresentou resíduos de PVB visualmente perceptíveis na superfície, e por isso foi reprocessado, a partir da adição de álcool etílico (condição VI da tabela 4).

As figuras 15 a 17 apresentam imagens dos vidros após a dissolução nas condições V a VII, indicadas na tabela 4.



Figura 15 – Vidro após dissolução em álcool etílico e tolueno (condição V).

O vidro resultante da condição V, mostrado na figura 15, apresentou resíduos de PVB em sua superfície, no entanto, como este material residual demonstrou descolar facilmente do vidro, foi utilizado uma dissolução adicional em álcool etílico (condição VI) para remoção completa do PVB. O vidro após este processo está apresentado na figura 16.



Figura 16 – Vidro após dissolução na condição V, seguida da dissolução em álcool etílico (condição VI).

Após a dissolução adicional em álcool etílico, como mostra a figura 16, o PVB residual foi eliminado visualmente da superfície do vidro, demonstrando uma remoção efetiva do PVB após as condições V e VI.



Figura 17 – Vidro após dissolução em dimetilformamida (condição VII).

O vidro apresentado na figura 17 após dissolução em dimetilformamida, não apresentou resíduos de PVB na superfície, o que leva a crer que, entre as condições adotadas, foi a que teve melhor resultado, pois visualmente eliminou o polímero em apenas uma etapa de dissolução.

3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1 Transmitância no UV-VIS

A transmissão óptica através de um material é dada pela razão entre as intensidades luminosas transmitida (I_t) e incidente (I_0), ou seja:

$$T = I_t / I_0$$

Um espectrômetro de luz ultravioleta e visível é utilizado para obter o espectro de transmitância das amostras, sendo a transmitância tomada como a medida da fração da luz que atravessa um sólido. Neste equipamento um feixe de luz de comprimento de onda conhecido incide ortogonalmente sobre uma amostra transparente. Como resultado tem-se um gráfico da transmitância em função do comprimento de onda.

A transmitância foi medida no espectrômetro Ocean Optics, mostrado na figura 18. Um feixe de luz passa por uma fibra óptica é incidido na amostra, esta luz atravessa a amostra, segue por outra fibra óptica que a direciona até um detector que converte o espectro para o computador, onde é possível fazer o tratamento dos dados. Para esta medida, foi utilizado o espectrômetro do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da Fatec-SP.

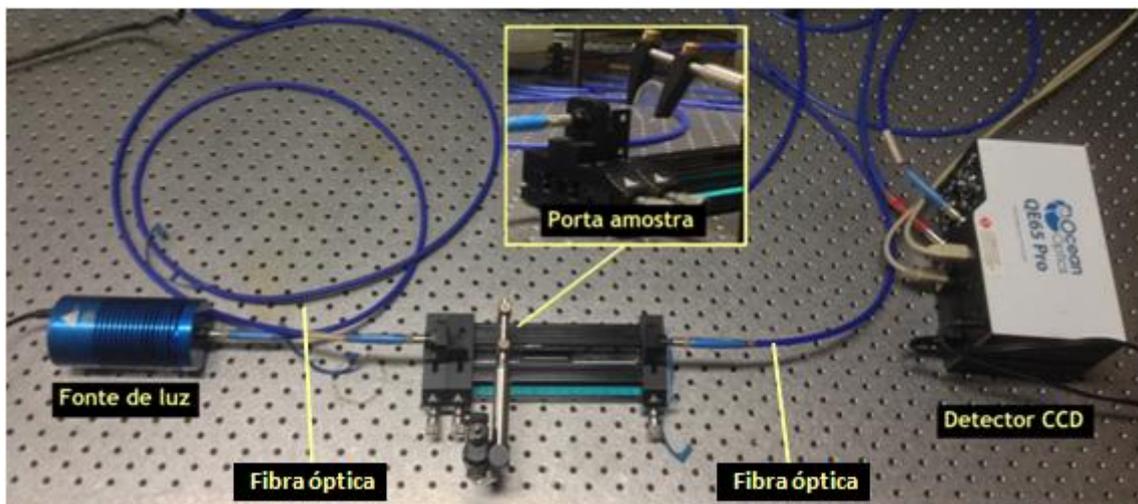


Figura 18 - Arranjo experimental utilizado para a medida óptica.

3.3.2 Microscopia Óptica

A microscopia óptica possibilita o aumento de imagens através da luz que, após incidir sobre a amostra, passa por um conjunto de lentes que formam e aumentam a imagem. Além de ampliar a imagem de um objeto, o microscópio serve para aumentar o poder de resolução do olho humano (0,1 - 0,2 mm). O poder de resolução é a capacidade de distinguir dois pontos muito próximos um do outro. Os microscópios ópticos têm um limite de resolução da ordem de 0,2 μm , ou seja, as lentes destes microscópios conseguem mostrar dois pontos distintos se estes estiverem separados por distâncias de pelo menos 0,2 μm [92].

Atualmente já existem microscópios ópticos que permitem desde a observação com aumentos de algumas dezenas de vezes até um máximo de 1500 a 2000 vezes, o limite da observação com luz visível. O microscópio óptico tem basicamente dois conjuntos de lentes, a ocular (que fica próximo ao olho do observador, ou do dispositivo fotográfico) e a objetiva (que fica perto do objeto a ser examinado).

Os dois conjuntos de lente resultam um caminho óptico, geralmente com 160 mm. Na prática, os microscópios modernos têm um grande número de outros elementos incorporados ao caminho da luz, como diafragma (filtro de luz), prismas, espelhos, lentes objetiva e ocular, etc. A figura 19 mostra o microscópio óptico Zeiss utilizado, modelo invertido Axio Vert A1, do LPCM (Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais) da FATEC-SP.



Figura 19 - Microscópio óptico utilizado para análise dos vidros.

3.3.3 Análises FTIR

A análise espectroscópica explora a interação da radiação eletromagnética com os átomos e as moléculas para fornecer informações químicas qualitativas, quantitativas e físicas (estruturais) através da análise do comprimento de onda ou da frequência do espectro de energia que é absorvido ou emitido. O princípio fundamental de todos os analisadores de infravermelho é baseado na capacidade de absorção de radiação, em diferentes comprimentos de ondas, dos grupos químicos específicos [93].

A espectroscopia no infravermelho determina grupos funcionais de uma amostra, sendo que cada grupo absorve em uma frequência característica. Essas frequências apresentam vibrações específicas, que podem ser de estiramento ou de deformação, as quais correspondem a níveis de energia da molécula [93]. Na espectrometria por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês, Fourier-Transform Infrared Spectrometry), a radiação contendo todos os números de onda de interesse (400 a 4000 cm^{-1} , por exemplo) quando atravessa a amostra é separada em dois feixes. Um deles permanece fixo e o outro se move com o espelho móvel. Fazendo-se variar as distâncias percorridas pelos dois feixes, obtém-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma. Uma transformada de Fourier converte o interferograma assim obtido, que está no domínio do tempo, para a forma mais familiar de um interferograma no domínio de frequências. Passando-se a radiação pela amostra, a transformada de Fourier em posições sucessivas do espelho móvel dá origem ao espectro completo da intensidade de infravermelho versus frequência (número de onda) [94]. A figura 20 apresenta o funcionamento do equipamento esquematizado.

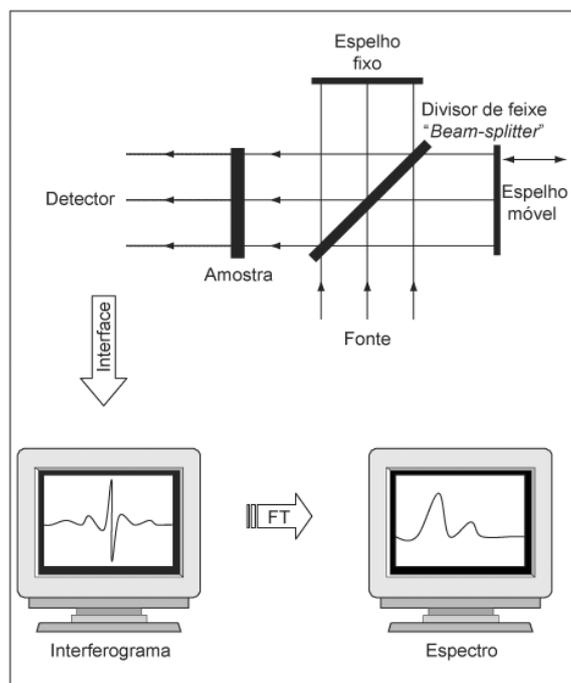


Figura 20 – Ilustração esquemática do equipamento FTIR [95].

As amostras analisadas por infravermelho correspondem aos resíduos da reação do PVB em diferentes soluções. O equipamento usado foi um FTIR Spectrum 100 da marca PerkinElmer, do Laboratório Geral de Química (LGQ) do IPEN. A figura 21 apresenta os equipamentos utilizados na análise de infravermelho.



Figura 21 - Equipamento de FTIR do IPEN utilizado nas análises.

A interpretação do espectro de infravermelho obtido é feita pela comparação das bandas da amostra com as bandas fundamentais dos grupos funcionais característicos [96, 97]. O espectro obtido, também, pode ser comparado com espectros de padrões obtidos na literatura.

4. Resultados e Discussões

4.1 Espectros no Infravermelho por transformada de Fourier

Neste trabalho, a técnica de FTIR foi usada para avaliar se ocorreu a dissolução completa do PVB, a partir das análises realizadas nos resíduos secos coletados, após as etapas de dissolução.

Inicialmente apresentamos na tabela 5, as bandas características do espectro de FTIR do PVB comercial. Usaremos como base as bandas reportadas na literatura [2], para comparação com os resultados apresentados neste relatório.

Tabela 5 – Bandas de absorção e modos de vibração correspondentes do espectro de FTIR para o filme de PVB comercial [98]

Números de onda (cm⁻¹)	Modos de Vibração
3500-3400	-OH
3000 – 2850	CH ₃ , CH ₂ , CH
1735	C=O
1430	CH ₂
1380	CH ₃
1100-1140	C-O-C
970	Acetal C-O

Para melhor compreender os resultados de FTIR, será apresentado na figura 22, o espectro de absorção do polivinil butiral puro analisado em trabalho anterior do grupo [99].

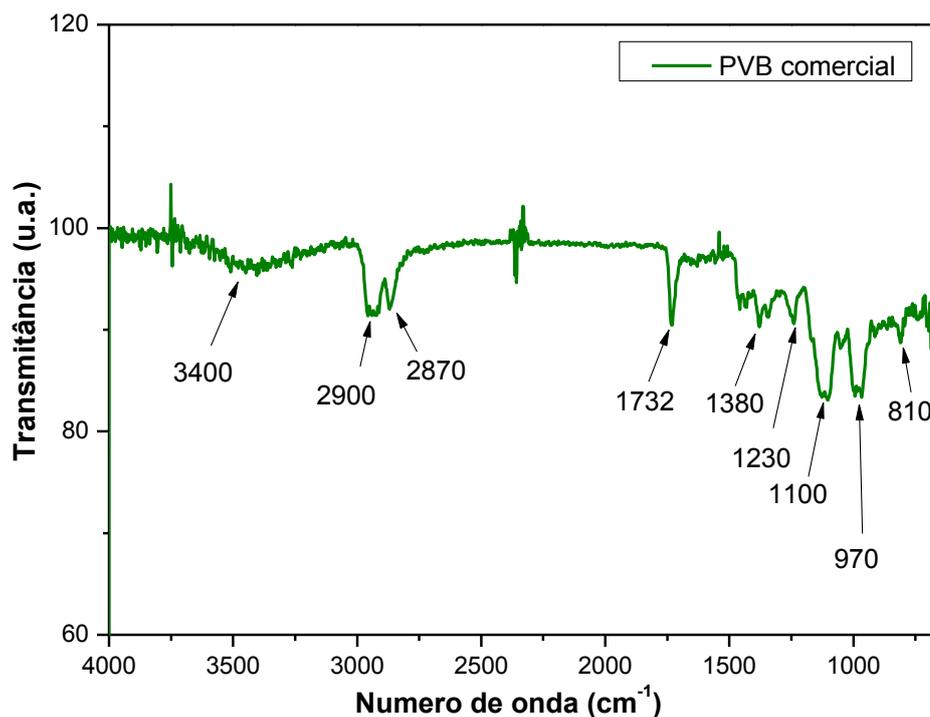


Figura 22 – Espectro de transmitância no infravermelho do PVB puro.

No espectro de FTIR da figura 22 a banda de absorção presente em cerca de 3400 cm^{-1} corresponde a banda relativa ao grupo -OH [99]. As bandas em 2900 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento assimétricas e simétricas dos grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente. A banda de absorção observada em 1730 cm^{-1} corresponde às ligações do grupo carboxila (C=O) [99]. A presença da banda C=O é atribuída às unidades vinil acetato do PVB e em 1230 cm^{-1} , aos grupos ésteres do plastificante [99]. A banda próxima de 1100 cm^{-1} está relacionada ao modo de estiramento assimétrico do grupo C-O-C , presentes na estrutura do PVB e no plastificante [99]. A banda de absorção em 970 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional da ligação C-O do PVB [99].

A figura 23 apresenta o espectro de FTIR do PVB residual após a dissolução em álcool isopropílico e solução aquosa de NaOH (4%mol) por 24 horas (mistura I da tabela 3).

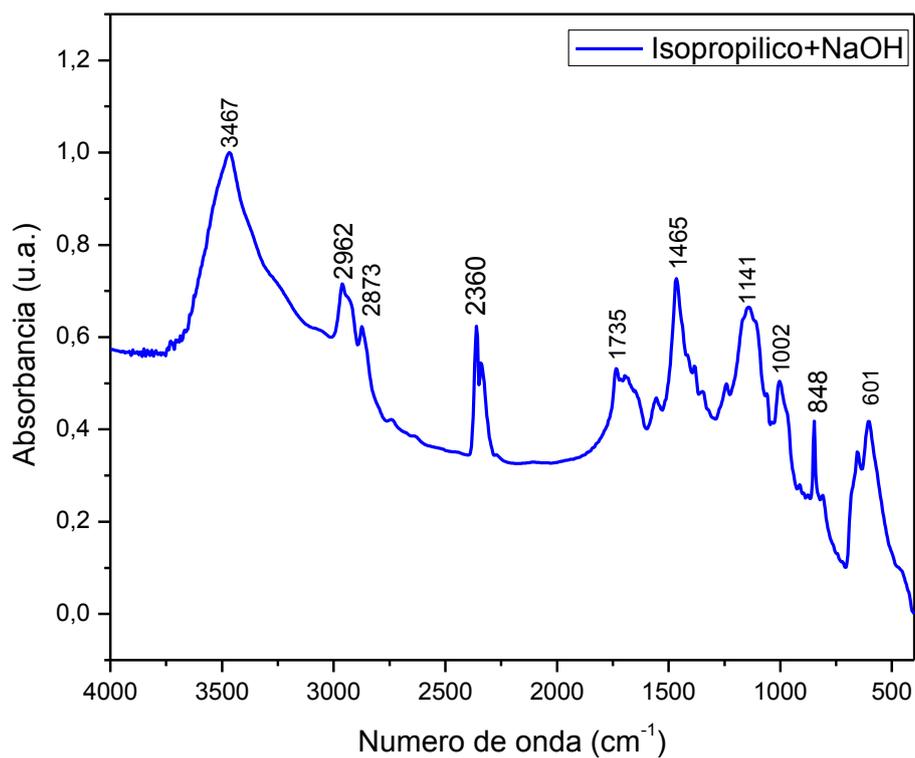


Figura 23 - Espectro de absorção no infravermelho do PVB após dissolução em álcool isopropílico e solução aquosa NaOH.

A figura 24 apresenta o espectro de FTIR do PVB residual após a dissolução em álcool etílico e solução aquosa de NaOH (4%mol) por 24 horas (mistura II da tabela 3).

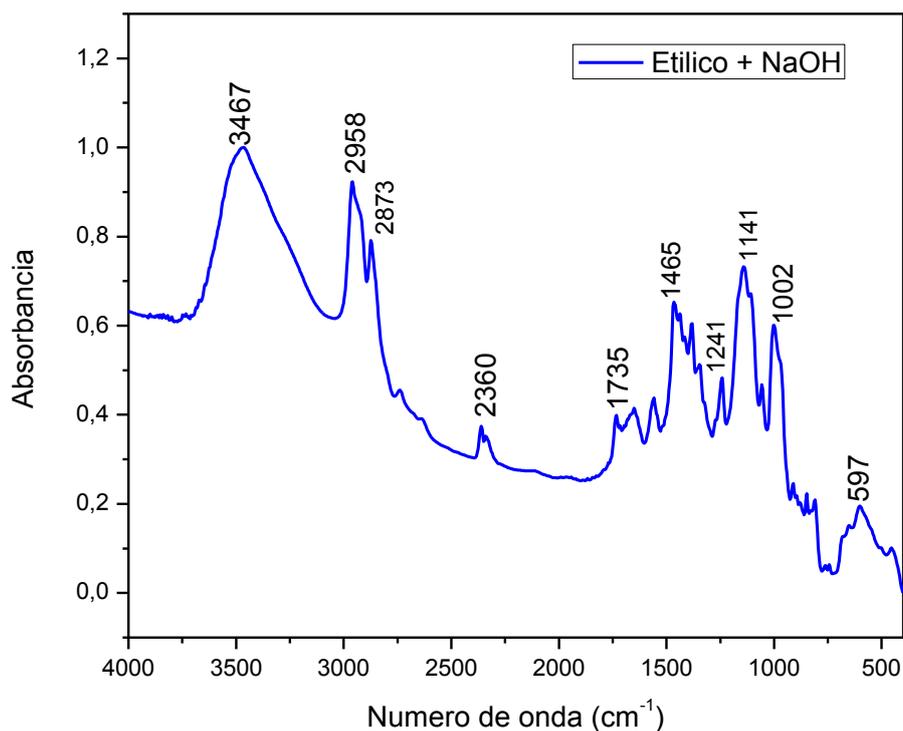


Figura 24- Espectro de absorção no infravermelho do PVB após dissolução em álcool etílico e solução aquosa de NaOH.

Analisando os espectros de FTIR das figuras 23 e 24, observamos as bandas de absorção comuns para as amostras analisadas. A banda de absorção presente em aproximadamente 3467 cm^{-1} pode ser associada à degradação da banda em 3480 cm^{-1} , que corresponde à ligação -OH do PVB comercial [100]. As bandas de absorção em cerca de 2960 cm^{-1} e 2873 cm^{-1} correspondem às ligações C-H do PVB comercial [101, 102].

A literatura reportou que as bandas 2960 cm^{-1} e 2873 cm^{-1} , correspondem às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas dos grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente [100,103]. A banda com pico em aproximadamente 2360 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos de estiramento assimétrico e simétrico das moléculas de H_2O intersticiais [104, 105, 106]. Os espectros também apresentam a banda de absorção do grupo carbonila (C=O) do PVB em torno de 1735 cm^{-1} , presente nas unidades vinil acetato do PVB e unidades éster do plastificante. A banda referente ao grupo C-O-C em éter cíclico do plastificante apresenta pico de absorção em 1441 cm^{-1} [107, 108], e a banda referente ao grupo C-C(=O)-O do PVB em 1140 cm^{-1} [109]. A banda observada nos espectros em aproximadamente 1002 cm^{-1} corresponde a uma

ligação C-O [110], e a presença da banda em 1241 cm^{-1} pode estar associada aos modos de estiramento simétrico e assimétrico do grupo sulfonato de sódio [111].

Analisando os espectros de FTIR das figuras 23 a 24, observamos que a intensidade de radiação absorvida foi a princípio reduzida, em 2960 cm^{-1} , 2873 cm^{-1} , 2360 cm^{-1} , e 1141 cm^{-1} , para a amostra de PVB dissolvida em álcool isopropílico e solução aquosa NaOH. No entanto, para o PVB dissolvido em álcool etílico da figura 24, ocorre uma redução da banda em 1735 cm^{-1} , indicando uma maior degradação da unidade vinil acetato, que corresponde a unidade mais fraca na estrutura do PVB [112].

A figura 25 apresenta o espectro de FTIR do PVB residual após a dissolução em álcool isopropílico e solução aquosa de Na_2CO_3 (4%mol) por 24 horas (mistura III da tabela 3).

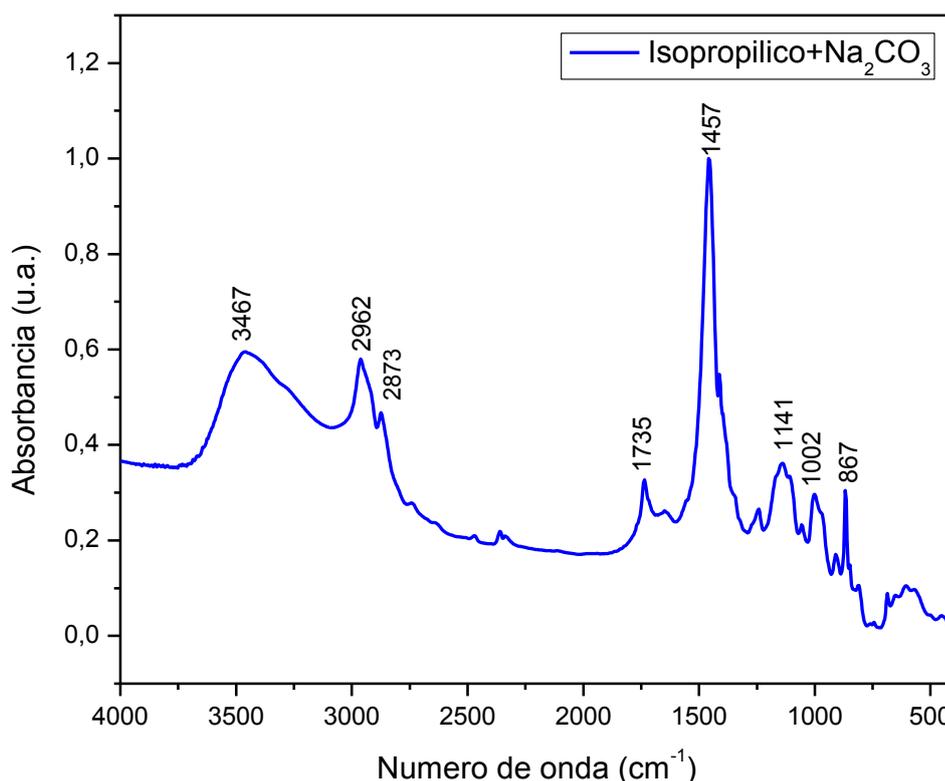


Figura 25 - Espectro de absorção no infravermelho no PVB após dissolução em álcool isopropílico e solução aquosa Na_2CO_3 .

A figura 26 apresenta os espectros de FTIR do PVB residual após a dissolução com álcool etílico e solução aquosa Na_2CO_3 (4% mol) por 24 h (mistura IV da tabela 3).

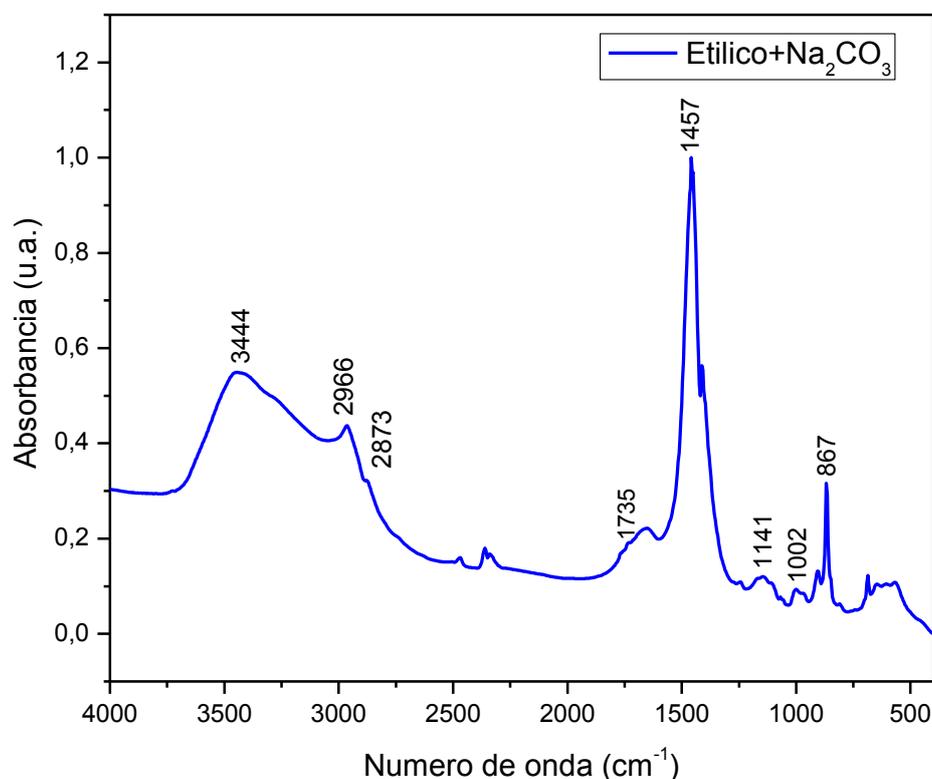


Figura 26 - Espectro de absorção no infravermelho no PVB após dissolução em álcool etílico e solução aquosa Na_2CO_3 .

Analisando os espectros de FTIR das figuras 25 e 26, observamos que as bandas de absorção encontradas são as mesmas, no entanto, com uma redução na intensidade das bandas para as amostras que reagiram em álcool etílico. Este resultado indica que o etanol gera mais degradação do PVB. Observou-se também nestes espectros, a presença de uma nova banda, em 867 cm^{-1} . Além disso, observa-se a presença da banda de absorção em torno de 1457 cm^{-1} que é associada ao modo de vibração do carbonato de sódio [113].

No espectro da figura 26, observou-se a maior redução das bandas de absorção em 2960 cm^{-1} e 2873 cm^{-1} , que correspondem aos grupos vinil álcool (CH_2 e CH_3). De acordo com a literatura, o grupo vinil álcool faz com que o polímero apresente afinidade com o vidro e são responsáveis por sua adesão

ao vidro [114]. Foi reportado que, se forem usados metais alcalino-terrosos, como o cálcio, estes podem interagir diretamente com o grupo vinil álcool do PVB, desfazendo a colagem [115]. Ou ainda, que a adesão do PVB ao vidro é prejudicada à medida que a concentração do grupo vinil álcool é reduzida [116]. Portanto, a mistura de álcool etílico e solução aquosa Na_2CO_3 foi a que apresentou maior potencial de remoção do PVB no vidro. Este resultado pode ser constatado, pois visualmente, esta solução havia reagido mais com o PVB do que as outras.

Comparando todos os espectros de FTIR apresentados, observamos que a banda de absorção em 1735 cm^{-1} , sempre sofre redução quando mudamos o álcool isopropílico para álcool etílico. Conforme mencionado anteriormente, a banda em 1735 cm^{-1} corresponde à unidade mais fraca na estrutura do PVB (unidade vinil acetato), e, portanto, este resultado indica que o álcool etílico gera uma maior degradação deste grupo funcional do PVB.

A partir dos resultados de FTIR obtidos, podemos concluir que os sais escolhidos para dissolução (juntamente com os solventes alcoólicos) não alteram a composição do polivinil butiral, pois os grupos funcionais encontrados são característicos do PVB, e permitiram a solubilidade do mesmo.

No entanto, após identificada a melhor mistura (utilizando álcool etílico e solução aquosa Na_2CO_3), foi realizada uma dissolução desta vez, dos fragmentos de vidro com PVB juntamente com esferas de porcelana de diferentes diâmetros, por um período de 16 horas em moinho de bolas. Mas, como o resultado desta dissolução não foi satisfatório e o PVB ainda ficou aderido ao vidro, optou-se por utilizar somente solventes orgânicos como continuidade do trabalho.

A figura 27 apresenta o espectro FTIR do vidro que passou por dissolução em álcool etílico e tolueno (condição V da tabela 4). A figura 28 apresenta o mesmo espectro com maior ampliação o que permite a melhor visualização de certas bandas.

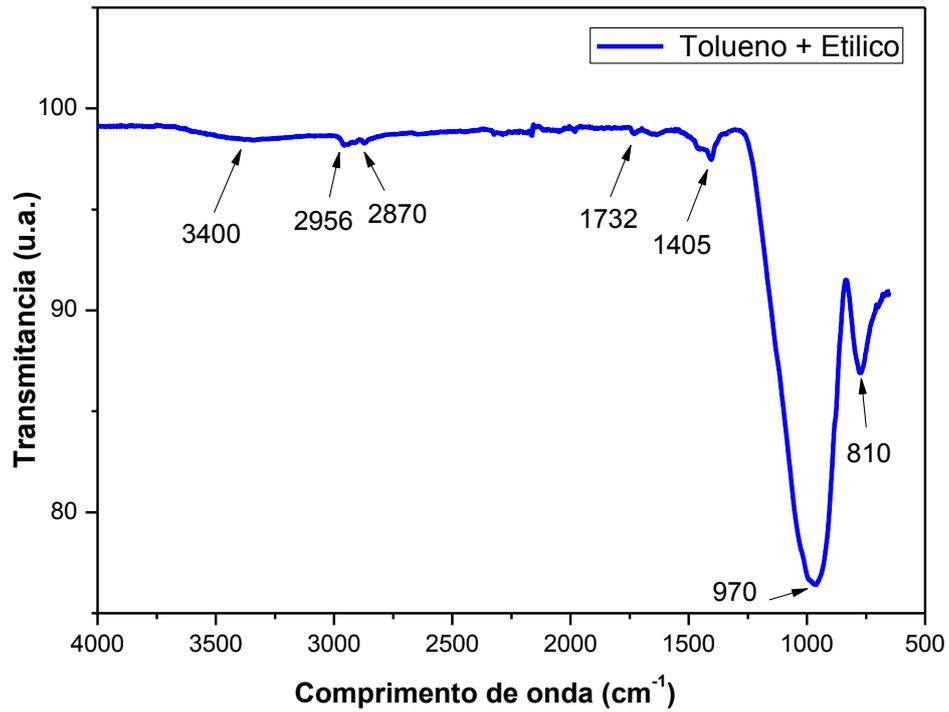


Figura 27 - Espectro de transmitância no infravermelho no vidro após dissolução em álcool etílico e tolueno.

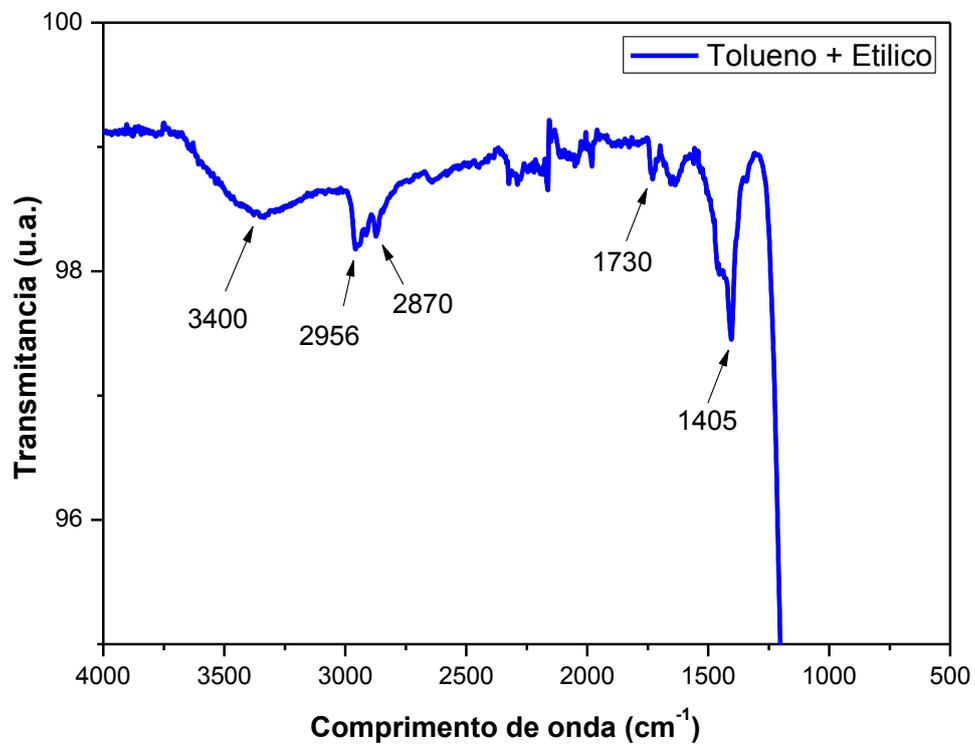


Figura 28 - Espectro de transmitância no infravermelho no vidro após dissolução em álcool etílico e tolueno (ampliada).

A figura 29 apresenta o espectro FTIR do vidro que passou por duas etapas de dissolução, sendo a primeira com uma mistura de álcool etílico e tolueno e a segunda somente com álcool etílico (condição VI da tabela 4).

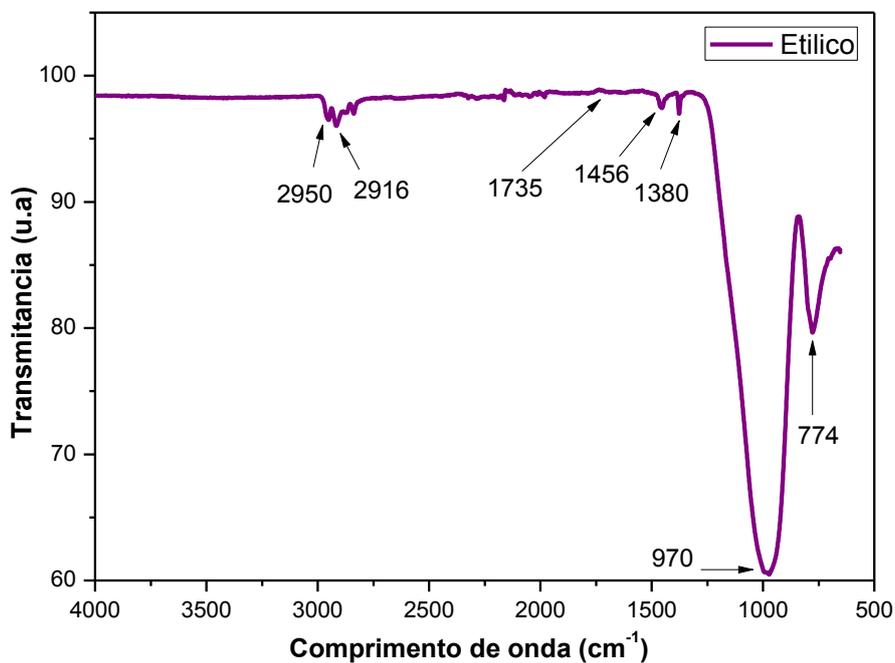


Figura 29 - Espectro de transmitância no infravermelho no vidro após dissolução em álcool etílico.

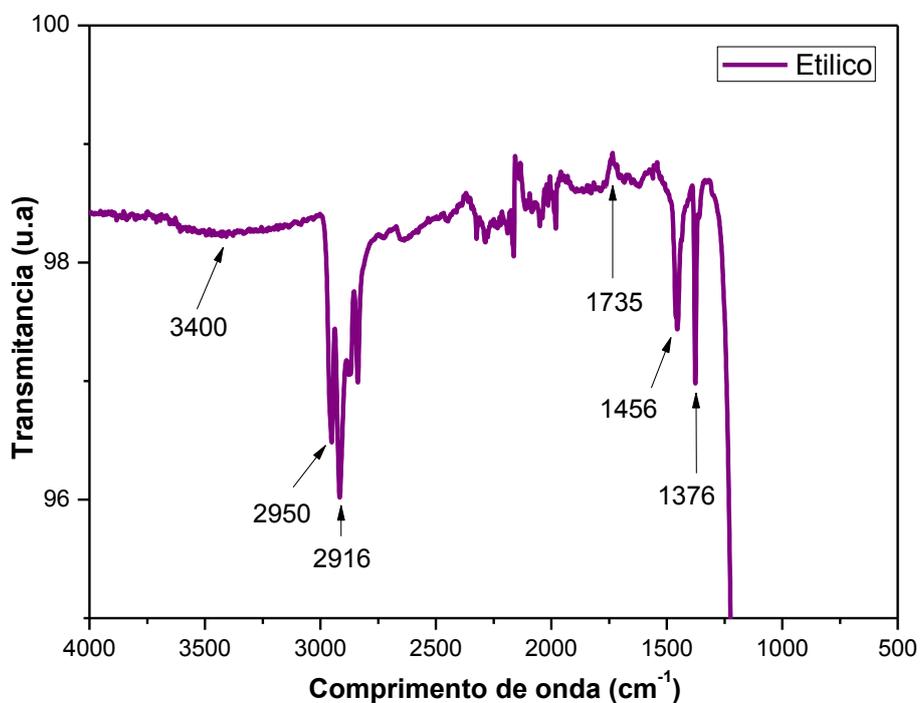


Figura 30 - Espectro de transmitância no infravermelho no vidro após dissolução em álcool etílico (ampliada).

A figura 31 apresenta o espectro FTIR do vidro que passou por dissolução em N-N, dimetilformamida (condição VII da tabela 4).

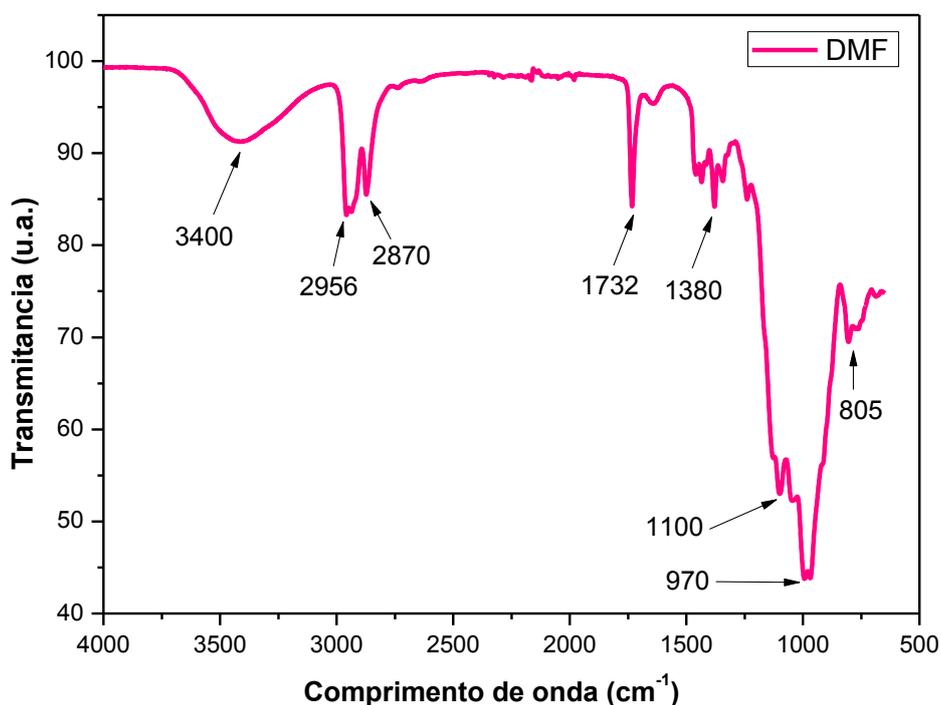


Figura 31 - Espectro de transmitância no infravermelho no vidro após dissolução em N-N, dimetilformamida.

Analisando os espectros de FTIR das figuras 27 a 31, observamos as bandas de absorção comuns para as amostras analisadas. A banda presente 3400 cm^{-1} corresponde à ligação -OH do PVB [100]. As bandas de absorção em cerca de 2950 cm^{-1} , 2956 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} correspondem às ligações C-H do PVB comercial [117,118]. A literatura reportou que estas bandas, 2956 cm^{-1} e 2870 cm^{-1} , correspondem às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas dos grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente [118, 119]. Os espectros também apresentam a banda de absorção do grupo carboxila (C=O) do PVB em torno de 1735 cm^{-1} , presente nas unidades vinil acetato do PVB e unidades éster do plastificante. A banda referente ao grupo C-O-C em éter cíclico do plastificante apresenta pico de absorção em aproximadamente 1440 cm^{-1} [120,121], e pode ser associada às bandas 1405 cm^{-1} da figura 28 e 1456 cm^{-1} da figura 30.

A banda 1140 cm^{-1} que corresponde à ligação C-C(=)-O do PVB comercial não aparece diretamente nos espectros, mas pode estar associada à banda 1100 cm^{-1} presente apenas no espectro do vidro que passou por dissolução em DMF como a degradação da primeira. [122] A banda 979 cm^{-1} está presente em todos os espectros e corresponde à ligação acetal C-O.

Comparando os espectros de FTIR do PVB comercial e das amostras analisadas nas figuras 27 a 31, observamos que as bandas de absorção identificadas correspondem aos grupos funcionais do PVB. Isto significa que, de fato, o PVB foi solubilizado nas soluções utilizadas, e removido do vidro laminado. No entanto, o espectro da amostra após dissolução em N-N, dimetilformamida foi o que mais se aproximou do PVB comercial puro, evidenciando que o resíduo analisado corresponde ao PVB e, portanto representa a melhor condição utilizada até o momento.

4.2 Medidas de Transmitância no UV-VIS

As figuras a seguir apresentam os espectros de transmitância dos vidros analisados (2 medições para cada amostra foram realizadas). É possível observar na figura 32 que o vidro comercial sem PVB transmite de ≈ 85 a 89% , nas faixas do visível até início do infravermelho próximo, conforme reportado na literatura [123].

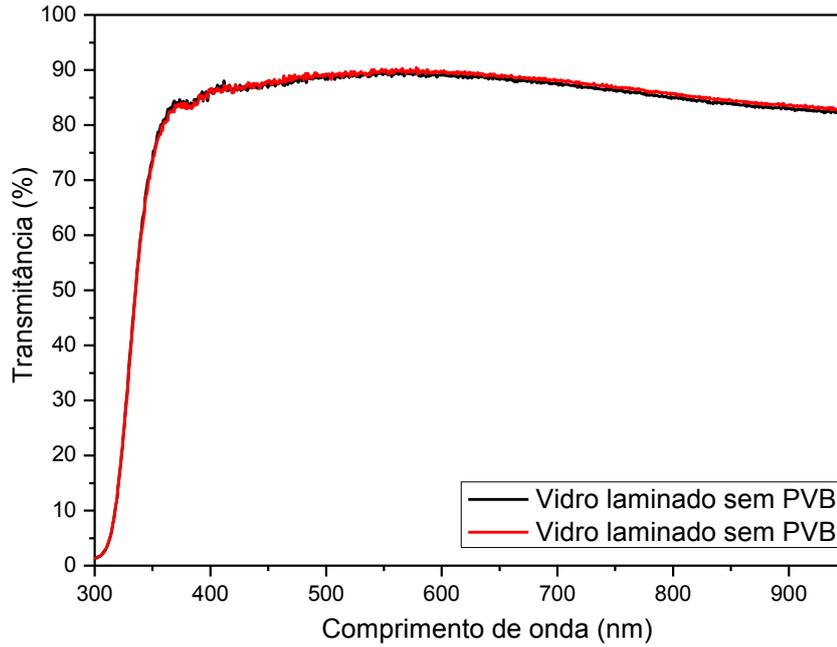


Figura 32 – Transmitância de um vidro laminado comercial (sem PVB).

A figura 33 apresenta o gráfico de transmitância do vidro laminado comercial com o PVB incolor, para comparação. Na região do visível, a transmitância atinge valor máximo de 83%, porém tende a cair na região do infravermelho (fonte de calor) onde transmite de ≈ 50 a 21 %. Esta redução é desejável, pois impede que maior quantidade de calor atravesse o vidro. O vidro ideal deve ter alta transmitância no visível e baixa transmitância no infravermelho [123].

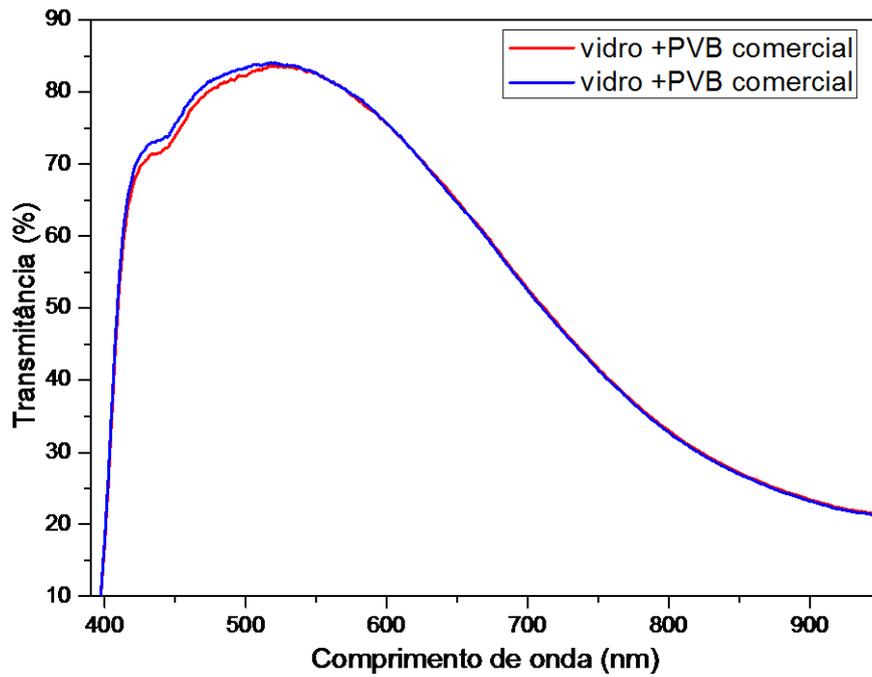


Figura 33 - Transmitância do vidro laminado comercial com a película de PVB.

A figura 34 apresenta o espectro de transmitância do vidro após dissolução em tolueno e álcool etílico. Os espectros apresentados evidenciam uma queda na transmitância, do visível até o infravermelho, de $\approx 65\%$ (valor máximo), o que confirma que a dissolução em álcool etílico e tolueno (condição V) não foi eficiente, pois a presença de resíduos de PVB, evidenciado na figura 15, atrapalha a qualidade óptica do vidro. Porém, ao realizar uma segunda etapa de dissolução em álcool etílico puro (condição VI), a transmitância do vidro aumentou, conforme apresentado na figura 16.

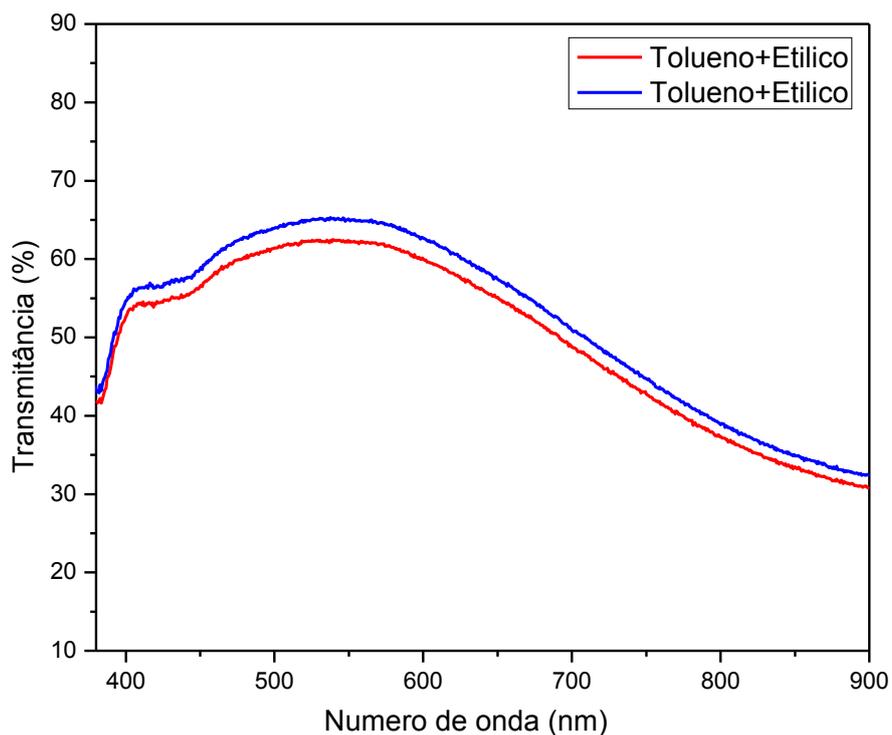


Figura 34 – Transmissância do vidro após dissolução em tolueno e álcool etílico (condição V).

Na figura 35, o vidro após dissolução em álcool etílico (condição VI), apresenta transmissância máxima de 74 %, o que caracteriza um aumento na transmissância com a segunda etapa de dissolução, que permitiu uma maior remoção dos resíduos de PVB, conforme resultado apontado na figura 17.

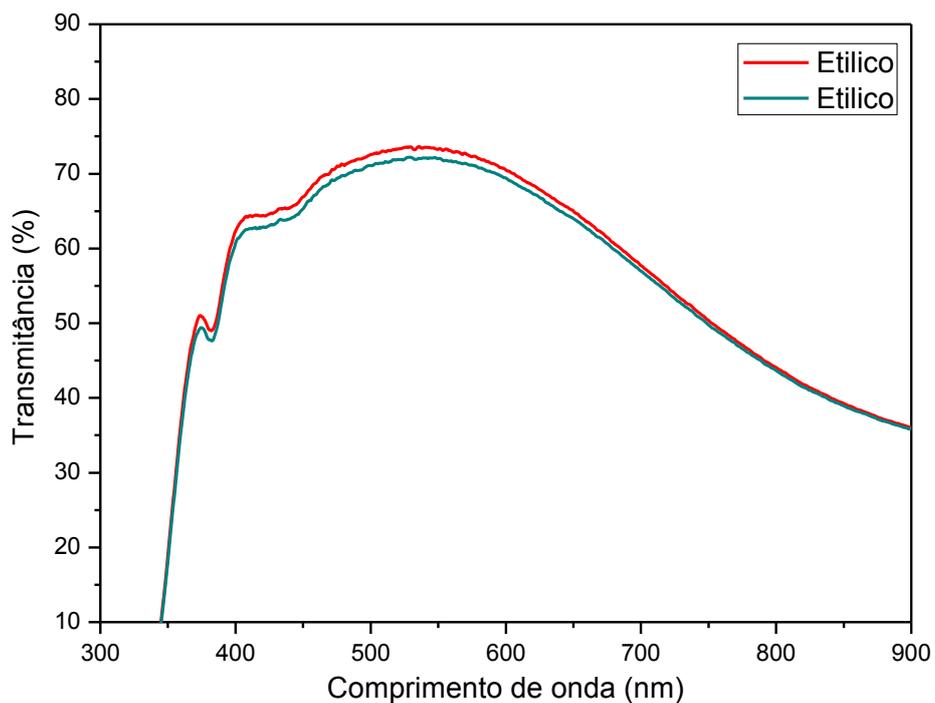


Figura 35 - Transmitância do vidro após dissolução em álcool etílico (condição VI).

A figura 36 apresenta o espectro de transmitância do vidro após dissolução em N,N-Dimetilformamida (condição VII). As transmitâncias máximas variaram de 77 a 79 % na faixa do visível, se aproximando da transmitância do vidro plano comercial.

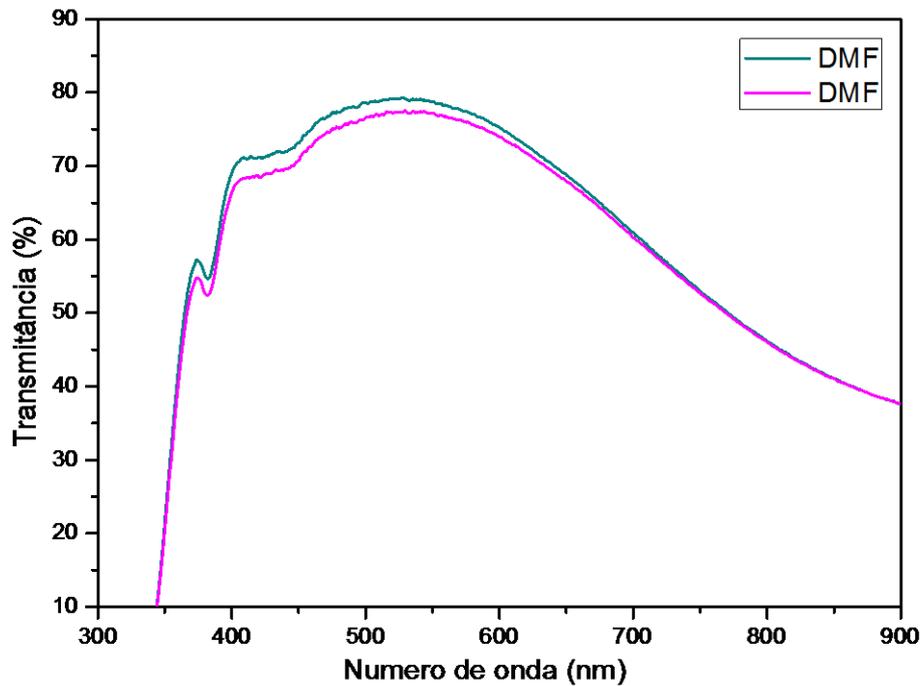


Figura 36 – Transmissão do vidro após dissolução em N,N - dimetilformamida (condição VII).

A dissolução em N,N-Dimetilformamida se mostrou mais eficiente do que as anteriores, já que a transmissão do vidro atingiu o melhor valor (79%) em apenas uma etapa.

4.3 Microscopia Óptica

Para constatar a presença de resíduos de PVB, a superfície das amostras foi analisada usando um microscópio óptico, com um aumento de 10X. As micrografias do vidro que passaram por processo de dissolução estão apresentadas nas figuras 37 a 40, evidenciam a possível presença de resíduos do PVB.

A figura 37 apresenta a superfície de um vidro plano comercial (livre de PVB), no qual é possível observar a presença de bolhas (pontos escuros), principal defeito encontrado em vidros sodo-cálcicos e decorrente do processo de fabricação.

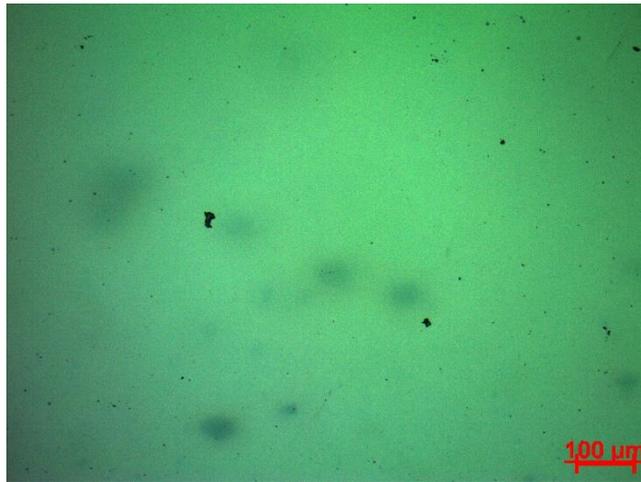


Figura 37 - Superfície de vidro plano sem PVB (aumento de 10 vezes).

A figura 38 mostra a superfície do vidro que passou por dissolução em álcool etílico e tolueno. Na micrografia é possível observar a presença de resíduos do PVB que ficaram aderidos à superfície. Nesta amostra, além das bolhas características, foram observados riscos, não evidenciados na amostra anterior (figura 37), pois surgiram após o processo de dissolução em moinhos de bolas, ou seja, ocasionados pela agitação e atrito entre os cacos de vidro e os elementos moedores utilizados.

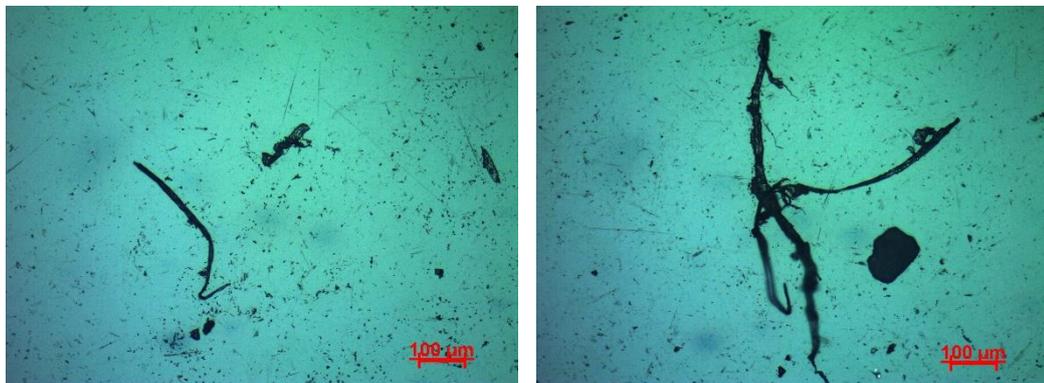


Figura 38 - Superfície de vidro após dissolução em álcool etílico e tolueno (aumento de 10 vezes).

A figura 39 apresenta o vidro anterior após dissolução em álcool etílico puro. Na micrografia apresentada, observamos novamente a presença de

resíduos, mas em tamanho mais reduzido e em menor proporção, quando comparado com a figura 38.

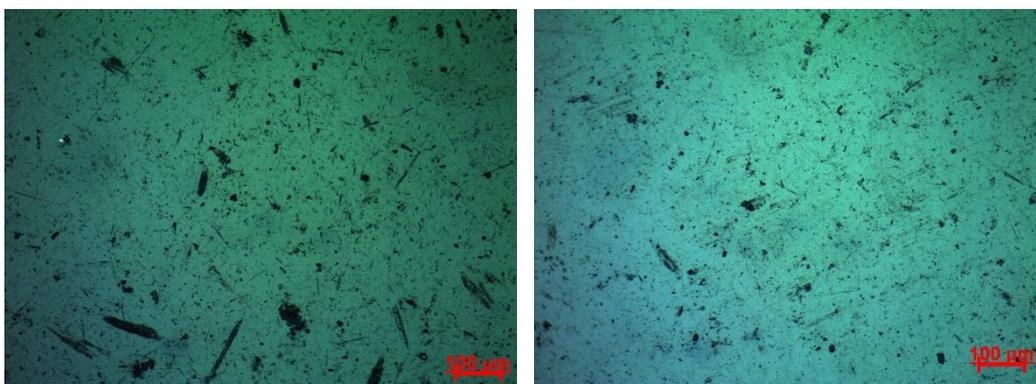


Figura 39 - Superfície de vidro após dissolução em álcool etílico (aumento de 10 vezes).

A figura 40 apresenta a superfície do vidro após dissolução em N,N-Dimetilformamida (DMF). Ao comparar a micrografia da figura 40 com as anteriores (figuras 37 a 39) foi possível verificar que a dissolução em DMF resultou em menos resíduos na superfície da amostra, confirmando o melhor resultado obtido pela transmissão óptica.

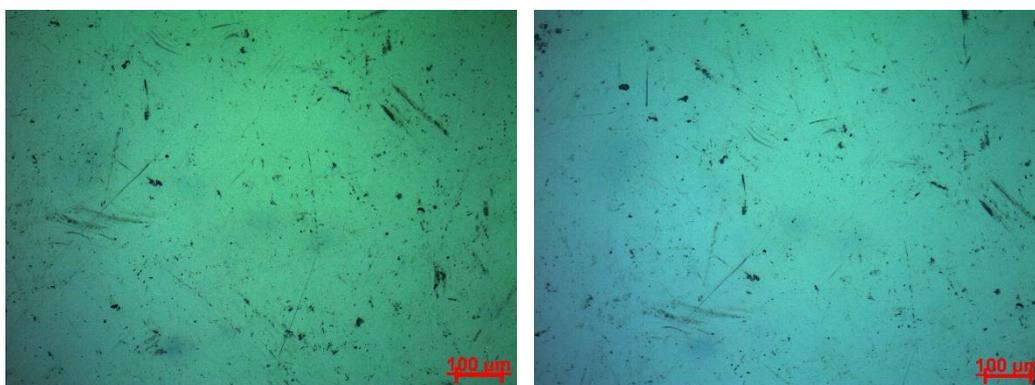


Figura 40 - Superfície de vidro após dissolução em N,N-Dimetilformamida (aumento de 10 vezes).

5. Conclusão

Neste trabalho, foi apresentada uma metodologia de dissolução do PVB (polivinil butiral), utilizado em vidro laminado aplicado na construção civil e veículos automotivos, com o objetivo de viabilizar o reaproveitamento e reciclagem deste vidro, devido à dificuldade de remoção do PVB. Foram realizadas etapas de dissolução do PVB através de meios alcoólicos combinados com sal alcalino (Na_2CO_3) e hidróxido (NaOH), para reduzir a adesão do PVB. Para avaliar o PVB residual após o tratamento químico foi utilizada a técnica de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier).

Analisando os espectros de FTIR dos resíduos de PVB após dissolução, nas diferentes soluções propostas, constatamos uma redução na intensidade das bandas do PVB, para as amostras que reagiram em álcool etílico. Portanto concluiu-se que o álcool etílico é mais efetivo do que o álcool isopropílico para a degradação dos grupos funcionais do PVB, e conseqüentemente para a dissolução do polímero.

Ao avaliar o desempenho do sal alcalino no processo de dissolução do PVB, observou-se que a mistura de álcool etílico e solução aquosa o Na_2CO_3 foi a mais efetiva e com maior potencial de dissolução do PVB. Porém sua reprodução com o vidro e o PVB não se mostrou eficiente.

Também foram realizadas etapas de dissolução do vidro com PVB em novas combinações de solventes, como álcool etílico, tolueno e N,N-dimetilformamida. Para avaliar a remoção do PVB na superfície dos vidros foram utilizadas a técnica de Transmitância (no visível e infravermelho) e Microscopia óptica.

Os espectros de transmitância mostraram que a dissolução usando tolueno e álcool etílico (condição V), álcool etílico (condição VI), e N,N-dimetilformamida (condição VII), resultaram na transmissão máxima de aproximadamente 65%, 74% e 77%, respectivamente. Estes valores são inferiores ao vidro comercial sem PVB, que transmite de $\approx 83\%$, pois, de acordo com as micrografias obtidas por microscopia óptica, há a presença de resíduos de PVB na superfície dos vidros, que causa a redução na transmitância por espalhamento da luz.

Comparando os resultados obtidos, o solvente N,N-dimetilformamida se mostrou o mais eficaz na remoção do PVB, pois atingiu melhor transmissão óptica com apenas uma etapa de dissolução e apresentou menos resíduos na microscopia óptica.

Analisando os espectros de FTIR dos resíduos de PVB após dissolução, nas diferentes soluções propostas, constatamos uma redução na intensidade das bandas do PVB, para as amostras que reagiram em álcool etílico. Portanto concluiu-se que o álcool etílico é mais efetivo do que o álcool isopropílico para a degradação dos grupos funcionais do PVB, e conseqüentemente para a dissolução do polímero.

6. Trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, podemos citar:

- Realizar a fusão dos cacos para avaliar a qualidade do vidro após remoção do PVB e seu potencial de reaproveitamento;
- Análise por Microscopia de Força Atômica (AFM) da superfície do vidro laminado após a remoção do PVB;
- Análise por Difração de raios X dos vidros após a dissolução do PVB;
- Estudar o resíduo formado no processo de reciclagem, procurando formar um processo integral de reciclagem.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Tupy, M., Mokrejs, P., et. al. Windshield Recycling Focused on Effective Separation of PVB Sheet, J. Appl. Polym. Sci., vol. 131, n. 4, 2014.
- [2] DHALIWAL, A.K., Hay, J.N., "The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis." Thermochemica Acta, vol. 391, 245-255, 2002.
- [3] IOCA, The International Organization of Motor Vehicle Manufacturers. Displayed in: <http://www.oica.net/category/production-statistics/2018-statistics/> [available: 16/07/2019], 2018.
- [4] Tupy, M.; Merinska, D.; Svoboda, P.; Zvonicek, J. J. Appl. Pol. Sci., vol. 118, 2010.
- [5] Gorokhovskiy, A. V.; Escapante-Garcia, J. I.; Gashnikova, G. Y.; Nikulina, L. P.; Artemenko, S. E. Waste Manag., vol. 25, 733, 2005.
- [6] Tupy, M.; Merinska, D.; Svoboda, P.; Kalendova, A.; Klasek, A.; Zvonicek, J. J. Appl. Pol. Sci., vol. 127, 3474, 2013.
- [7] ABIVIDRO - Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro. ANUÁRIO ABIVIDRO 2008.
- [8] Vidro Laminado. Disponível em: <<http://vidrominas.com.br/produtos.asp?link=39>> Acesso em 25 de julho de 2019.
- [9] SAUER, A. S. "Estudo do potencial de aplicação do resíduo de vidro laminado em argamassas de recuperação estrutural". Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.
- [10] SICHIERI, E. P.; CARAM, R.; SANTOS, J. C. P. dos. Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. 1 ed. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON, v. 1, p. 655-691, 2007.
- [11] SANTOS, A. A. T.; "Estudo da incorporação de vidro de para-brisas em massa de porcelana silicosa e aluminosa", Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2012.

- [12] Abravidro, O mercado vidreiro em números, panorama 2017. Disponível em <<https://pdf.magtab.com/leitor/136/edicao/17526>>. Acesso em: 26 março 2018.
- [13] MME - Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Anuário Estatístico do Setor Transformação de Não Metálicos, Brasília, 2012.
- [14] MALAIŠKIENĖ, J., et. al. "Possibilities to recycle auto glass waste in building ceramics". Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. Volume 22, p. 21-29, 2014.
- [15] GOROKHOVSKY, A.V. et.al. "Composite materials based on wastes of flat glass processing". Waste Management vol. 25, p. 733-736, 2005.
- [16] Patent Application Publication, "Products made from laminated-glass waste", by Michael Joseph Haun, Santa Rosa, CA (US).
- [17] SOSHKO, A.I., SHKARAPATA, Ya. E., BOLYUK, I.M., "Influence of polymer containing compositions on the effectiveness of the mechanical treatment of glass". Glass Ceramics, vol. 65, 15-16, 1989.
- [18] Nabil, M.S.E.D., Magdy W.S., "Thermal degradation of poly(vinyl butyral) laminated safety glass". Polymer Degradation and Stability, vol. 47, n. 2, Pag. 283-288, 1995.
- [19] Santos, W.J., "Caracterização de vidros planos transparentes comerciais". Scientia Plena, vol. 5, n. 2, 2009.
- [20] Sita, C.; Burns, M.; Hassler, R.; Focke, W. W. J. Appl. Polym. Sci., vol. 101, 1751. 2006.
- [21] Pereira, V.B. "VIABILIZAÇÃO DO REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE VIDRO LAMINADO AUTOMOTIVO". Monografia (FATEC-SP), São Paulo, SP, 2017, 68p.
- [22] ABIVIDRO - Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro. ANUÁRIO ABIVIDRO 2008.

[23] Vidro Laminado. Disponível em: <[http://www.bsgglass.com/TH/FunctionalGlass Laminated.php](http://www.bsgglass.com/TH/FunctionalGlassLaminated.php)> Acesso em 06 de junho de 2016

[24] - SICHIERI, E. P.; CARAM, R.; SANTOS, J. C. P. dos. Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. 1 ed. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON, v. 1, p. 655-691, 2007.

[25] - SANTOS, A. A. T.; “ Estudo da incorporação de vidro de para-brisas em massa de porcelana silicosa e aluminosa”, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2012

[26] Fratura em vidros comum, temperado e laminado. Disponível em: <<https://www.scvidros.com/vidro?lightbox=dataltm-j3q713hf1>>. Acesso em: 26 março 2018.

[27] CALDAS, T. C. C.; “RECICLAGEM DE RESÍDUO DE VIDRO PLANO EM CERÂMICA VERMELHA”, Dissertação de mestrado, Universidade federal do Norte Fluminense, 2012.

[28] CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA (CNI), Oportunidades de eficiência energética para a Indústria, Relatório Setorial Setor Vidreiro, 2010.

[29] CACHO, V. D., Notas de aula: Conformação de Materiais Vítreos. Disciplina Tecnologia do Vidro, curso de Tecnologia em Materiais, 2017.

[30] ABRAVIDRO – Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidros Planos (2011). Disponível em: <http://www.andiv.com.br/fiquepordentro_vbrasilhoje.asp>. Acesso em: 06 de Abril de 2011

[31] Reciclagem de vidro. Disponível em: <<http://meioambiente.culturamix.com/reciclagem/reciclagem-de-vidros>>. Acesso em: 28 março 2018.

[32] VARGAS, I. M.; WIEBECK, H. “Reciclagem de vidro laminado: utilização dos vidros de baixa granulometria como carga abrasiva na formulação de vernizes de alto tráfego para pisos de madeira” Polimeros. Vol.17, No. 2. São Carlos-SP. 2007.

- [33] Patent Application Publication, “Products made from laminated-glass waste”, by Michael Joseph Haun, Santa Rosa, CA (US).
- [34] VARGAS, I. M.; WIEBECK, H. “Reciclagem de vidro laminado: utilização dos vidros de baixa granulometria como carga abrasiva na formulação de vernizes de alto tráfego para pisos de madeira” Polimeros. Vol.17, No. 2. São Carlos-SP. 2007.
- [35] SAUER, A. S. “Estudo do potencial de aplicação do resíduo de vidro laminado em argamassas de recuperação estrutural”. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.
- [36] Reciclagem de vidro. Disponível em: <<http://meioambiente.culturamix.com/reciclagem/reciclagem-de-vidros>>. Acesso em: 28 março 2018.
- [37] FOWKES, F. M. J. “Role of acid-base interfacial bonding in adhesion”. Adhes. Sci. Technol. 1987, 1, 7
- [38] LIFE09 ENV/ES000501. RECYCLED-PVB – Design and development of a demonstrative pilot plant for the recycling of polyvinyl butyral (PVB). Vol. 2015. <http://www.recycled-pvb.eu/descripcion_en.php> (accessed 18.08.15).
- [39] Tupý, Michael, et al., 2012. PVB sheet recycling and degradation. In: Achilias Dr.,Dimitris (Ed.), Material Recycling: Trends and Perspectives. InTech, Europe,University Campus STeP Ri, Slavka Krautzeka 83/A, 51000 Rijeka, Croatia.
- [40] Recycling of waste automotive laminated glass and valorization of polyvinyl butyral through mechanochemical separation
- [41] Al-Salem, S.M., et al., 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. Waste Manag. 29, 2625–2643.
- [42] Hu, B., et al., 2013. Recycling-oriented characterization of polyolefin packaging waste. Waste Manag. 33, 574–584.
- [43] Li, Y., et al., 2014. Polybrominated diphenyl ethers in e-waste: Level and transfer in a typical e-waste recycling site in Shanghai, Eastern China. Waste Manag. 34,1059–1065.

- [44] Luda, M.P., et al., 2005. WEEE recycling: pyrolysis of fire retardant model polymers. *Waste Manag.* 25, 203–208.
- [45] Mitchell, J., et al., 2014. Recycling disposable cups into paper plastic composites. *Waste Manag.* 34, 2113–2119
- [46] Palmieri, R., et al., 2014. Recycling-oriented characterization of plastic frames and printed circuit boards from mobile phones by electronic and chemical imaging. *Waste Manag.* 34, 2120–2130.
- [47] Wang, C.-q., et al., 2015. Flotation separation of waste plastics for recycling— a review. *Waste Manag.* 41, 28 – 38.
- [48] Wang, R., Xu, Z., 2014. Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): a review. *Waste Manag.* 34, 1455–1469.
- [49] RODRIGUES, A. C. M., et al., “RECICLAGEM DE VDROS NO BRASIL: UM PANORAMA GERAL”, Universidade Federal de São Carlos, 1999.
- [50] CESAR, A. P., et al., “IMPORTÂNCIA DA RECICLAGEM DO VIDRO”, Universidade Federal do Vale da Paraíba.
- [51] Remade-Scotland. Glass recycling handbook. Glasgow: Assessment of available technologies; 2003.
- [52] Herrmann, W. O. and Haehnel, W. 1927. Uber den Poly-vinylalkohol. *Ber Deut Chem Ges (A and B Ser)* 60, 1658–1663.
- [53] Wade, B. 2004. Vinyl acetal polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd Ed., Vol. 8, ed. H. F. Mark, 381–399. New York: John Wiley & Sons.
- [54] Perkins, G. A. 1940. Process for making polyvinyl acetal resins. U.S. Patent 2,194,613 A.
- [55] Patent Application Publication, “Products made from laminated-glass waste”, by Michael Joseph Haun, Santa Rosa, CA (US).
- [56] SOSHKO, A.I., SHKARAPATA, Ya. E., BOLYUK, I.M., "Influence of polymer containing compositions on the effectiveness of the mechanical treatment of glass". *Glass Ceramics*, vol. 65, 15-16, 1989.

- [57] Pereira, V.B. “VIABILIZAÇÃO DO REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE VIDRO LAMINADO AUTOMOTIVO”. Monografia (FATEC-SP), São Paulo, SP, 2017, 68p.
- [58] OLABISI, Olagoke; ADEWALE, Kalapo (Org.). The handbook of Termoplastics. 1. ed. Estados Unidos: CRC Press, 2016. 1003 p. v. 1.
- [59]. Takahashi, Y. 1961. Viscoelastic properties of the phenolic resin-polyvinyl butyral system. J Appl Polym Sci 5, 468–477
- [60]. Striegel, A. M. 2002. Determining the vinyl alcohol distribution in poly (vinyl butyral) using normalphase gradient polymer elution chromatography. J Chromatogr A 971, 151–158.
- [61]. Corroyer, E., Brochier-Salon, M.-C., Chaussy, D., Wery, S. and Belgacem, M. N. 2013. Characterization of commercial polyvinylbutyrals. Int J Polym Anal Charact 18, 346–357.
- [62] Sita, C.; Burns, M.; Hassler, R.; Focke, W. W. J. Appl. Polym. Sci., vol. 101, 1751. 2006.
- [63] VARGAS, I. M.; WIEBECK, H. “Reciclagem de vidro laminado: utilização dos vidros de baixa granulometria como carga abrasiva na formulação de vernizes de alto tráfego para pisos de madeira” Polimeros. Vol.17, No. 2. São Carlos-SP. 2007.
- [64] FOWKES, F. M. J. “Role of acid-base interfacial bonding in adhesion”. Adhes. Sci. Technol. 1987, 1, 7.
- [65] MEŘINSKÁ, D.; TUPÝ, M.; KAŠPÁRKOVÁ, V.; POPELKOVÁ, J.; ZVONÍČEK, J.; PIŠTĚK, D.; SVOBODA, P. “Degradation of Plasticized PVB During Reprocessing by Kneading”. Macromolecular Symposia, 2009, 286, 107.
- [66] Polyvinyl Compounds, Others HALLENSLEBEN, M.L. In: Ullmann`S Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5.ed. Weinheim: VCH, 1992. V.a21, p. 743-758.
- [67] Poly(vinil acetal), poly(vinil butiral). MARK, H.F.; et al. Ed., Encyclopedia of Polymer.

- [68] JEONG, H.K.; ROONEY, M.; DAVID, D.J.; MACKNIGHT, W.J.; KARASZ, F.E.; KAJIYAMA, T. "Miscibility of poly(vinyl butyral)/Nylon6". *Polymer*, v.41, p. 6003-6013, 2000.
- [69] STRIEGEL, A.M. "Determining the Vinyl Alcohol Distribution in Poly(vinyl butyral) Using Normal-phase Gradient Polymer Elution Chromatography". *Journal of Chromatography A*, v. 971, p. 151-158, 2002.
- [70] MORAIS, D. "Avaliação da tensão superficial do PVB e da PA-6" . Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Engenharia de Materiais, São Paulo, 2008.
- [71] VALERA, T. S. Reaproveitamento de Vidros Laminados Provenientes de Rejeitos Industriais e Pós-consumo. 2005. Tese (Doutorado). 139 p. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- [72] EI-DIN, N.M.S.; SABAA, M.W. Thermal Degradation of Poly(vinyl butyral) Laminated Safety Glass. *Polymer degradation and Stability*, vol. 47, p. 283-288, 1995.
- [73] Patent Application Publication, "Products made from laminated-glass waste", by Michael Joseph Haun, Santa Rosa, CA (US).
- [74] VARGAS, I. M.; WIEBECK, H. "Reciclagem de vidro laminado: utilização dos vidros de baixa granulometria como carga abrasiva na formulação de vernizes de alto tráfego para pisos de madeira" *Polimeros*. Vol.17, No. 2. São Carlos-SP. 2007.
- [75] SOSHKO, A.I., SHKARAPATA, Ya. E., BOLYUK, I.M., "Influence of polymer containing compositions on the effectiveness of the mechanical treatment of glass". *Glass Ceramics*, vol. 65, 15-16, 1989.
- [76] CHA, J-Y.; LEE, C-H.; CHOE, S. Morphology and Mechanical Properties of Nylon6 Toughened with Waste Poly(vinyl butyral) Film. *Journal of Applied Polymer Science*, vinil butiral) v.67, p. 1531-1540, 1998.
- [77] Santos, W.J., "Caracterização de vidros planos transparentes comerciais". *Scientia Plena*, vol. 5, n. 2, 2009.

- [78] SICHIERI, E. P.; CARAM, R.; SANTOS, J. C. P. dos. *Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. 1 ed. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON, v. 1, p. 655-691, 2007.
- [79] Abravidro, O mercado vidreiro em números, panorama 2017. Disponível em <<https://pdf.magtab.com/leitor/136/edicao/17526>>. Acesso em: 26 março 2018.
- [80] Sita, C.; Burns, M.; Hassler, R.; Focke, W. W. J. *Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, 1751. 2006.
- [81] SEO, J. J.; KUK, S. T.; KIM, K. J.” Thermal decomposition of PVB (polyvinyl butyral) binder in the matrix and electrolyte of molten carbonate fuel cells”. *Power Sources* 1997, 69, 61.
- [82] IWASAKI, R., SATO, C., (2006), “The influence of strain rate on the interfacial fracture toughness between PVB and laminated glass”, *Journal de Physique IV*, Vol.134, pp. 1153-1158.
- [83] IVANOV, I. V. “Analysis, modelling, and optimization of laminated glasses as plane beam”. *Int. J. Solids Struct.* 2006, 43, 6887.
- [84] NGHUEN, F. N.; BERG, J. C. J. “The effect of vinyl alcohol content on adhesion performance in poly(vinyl butyral)/glass systems”. *Adhes. Sci. Technol.* 2004, 18, 1011.
- [85] SVOBODA, J.; BALÁZŠ, M.; SEDLÁČEK, J. *Glass Union Concern: Research and Developing Institute of Industrial Glass in Teplice, Teplice, 1988; Series C, No.1.*
- [86] CALDAS, T. C. C.; “RECICLAGEM DE RESÍDUO DE VIDRO PLANO EM CERÂMICA VERMELHA”, *Dissertação de mestrado, Universidade federal do Norte Fluminense*, 2012.
- [87] Tupy, M., Merinska, D., Svoboda, P., Kalendova, A., Klasek, A. and Zvonicek, J. 2012. Effect of water and acid—Base reactants on adhesive properties of various plasticized poly (vinyl butyral) sheets. *J Appl Polym Sci* 127, 3474–3484.

- [88] TUPÝ, M.; ZVONÍČEK, J., et al, (2008), Problems of recycling PVB sheet used for production laminated safety glass, Tomas Bata University, Faculty of Technology: Plastics and Rubbers, Vol.45, pp. 208-211.
- [89] Nguyen, F. N. and Berg, J. C. 2004. The effect of vinyl alcohol content on adhesion performance in poly (vinyl butyral)/glass systems. *J Adhes Sci Technol* 18, 1011–1026.
- [90] OLABISI, Olagoke; ADEWALE, Kalapo (Org.). The handbook of Termoplastics. 1. ed. Estados Unidos: CRC Press, 2016. 1003 p. v. 1.
- [91] Marani, D., H. J. W. M. 2013. Use of intrinsic viscosity for evaluation of polymer-solvent affinity. *Ann T Nord Rheol Soc* 21, 255–261.
- [92] Microscópio óptico. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/MO.pdf>> Acesso em: setembro de 2018.
- [93] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- [94] MORGANO, M. A.; FARIA, C. G.; FERRÃO, M. F. *et al.* Determination of protein in raw coffee for NIR spectroscopy and regression PLS. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.25, n.1, p.25-31, 2005.
- [95] WEBSTER, L.; SIMPSON, P.; SHANKS, A. M. *et al.* The authentication of olive oil on the basis of hydrocarbon concentration and composition. *Analyst*, London, v.125, p.97-104, 2000.
- [96] COLTHUP, B. DALY, H. WIBERLEY, E. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. 3.ed. Boston: Academic, 1990.
- [97] SMITH, L. Applied infrared spectroscopy - Fundamentals, techniques and analytical problem-solving. v. 54, New York: John Wiley and Sons, 1979.

- [98] OLABISI, Olagoke; ADEWALE, Kalapo (Org.). The handbook of Termoplastics. 1. ed. Estados Unidos: CRC Press, 2016. 1003 p. v. 1.
- [99] Pereira, V.B. “VIABILIZAÇÃO DO REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE VIDRO LAMINADO AUTOMOTIVO”. Monografia (FATEC-SP), São Paulo, SP, 2017, 68p.
- [100] Pereira, V.B. “VIABILIZAÇÃO DO REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE VIDRO LAMINADO AUTOMOTIVO”. Monografia (FATEC-SP), São Paulo, SP, 2017.
- [101] ZHANG, Y.; DING, Y.; LI, Y.; GAO, J.; YANG, J. “Synthesis and characterization of polyvinyl butyral–Al(NO₃)₃ composite sol used for alumina based fibers”. J Sol-Gel Sci Technol (2009) 49:385–390.
- [102] Saikia, B. J.; Parthasarathy, G. “Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India”. J. Mod. Phys., 2010, 1, 206-210
- [103] Vlachos, N.; Skopelitis, Y; et.al. “Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils” Analytica Chimica Acta 573–574 (2006) 459–465.
- [104] HUSUNG, R. D.; DOREMUS, R. H. “Infrared transmission spectra of four silicate glasses”. J. Mater. Res., Vol. 5, No. 10, Oct 1990.
- [105] E. M. A. KHALIL et al. Physica B 405 (2010), 1294 – 1300.
- [106] Mi – tang Wang et al. Physica B 406 (2011), 187 – 191.
- [107] CONLEY, R.T. (1966) “Infrared spectroscopy”. Allyn & Bacon, Boston.
- [108] Nakanishi K, Solomon PH (1977) “Infrared absorption spectroscopy”. Holden-day, San Francisco.
- [109] MORAIS, D. “Avaliação da tensão superficial do PVB e da PA-6” . Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Engenharia de Materiais, São Paulo, 2008.
- [110] Wang, G.; Chen, T.; et. Al. “The Synthesis and Characterization of the Graphene Oxide-Polyamine Composites using for the Recovery of Heavy Metal Ions”. Advanced Materials Research, v. 518-523, p. 2935-2938, 2012.

- [111] Gil, M.; Ji, X.; et. al. "Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications". *Journal of Membrane Science*, v.234, p.75–81, 2004.
- [112] EI-DIN, N.M.S.; SABAA, M.W. Thermal Degradation of Poly(vinyl butyral) Laminated Safety Glass. *Polymer degradation and Stability*, vol. 47, p. 283-288, 1995.
- [113] Gadsen JA. In: *Infra-red spectra of minerals and related inorganic compounds*, London: Butterworth, 1975, p. 65
- [114] JEONG, H.K.; ROONEY, M.; DAVID, D.J.; MACKNIGHT, W.J.; KARASZ, F.E.; KAJIYAMA, T. Miscibility of poly(vinyl butyral)/Nylon6. *Polymer*, v.41, p. 6003-6013, 2000.
- [115] NGUYEN, FELIX N., BERG, JOHN C., The effect of vinyl alcohol content on adhesion performance in poly(vinyl butyral)/glass systems, *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 18, No. 9, pp. 1011–1026, 2004.
- [116] Uwe Keller, Hans Mortelmans, *Adhesion in Laminated Safety Glass – What makes it work?*, Glass Processing Days, 1999.
- [117] ZHANG, Y.; DING, Y.; LI, Y.; GAO, J.; YANG, J. "Synthesis and characterization of polyvinyl butyral–Al(NO₃)₃ composite sol used for alumina based fibers". *J Sol-Gel Sci Technol* (2009) 49:385–390.
- [118] Saikia, B. J.; Parthasarathy, G. "Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India". *J. Mod. Phys.*, 2010, 1, 206-210
- [119] Vlachos, N.; Skopelitis, Y; et.al. "Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils" *Analytica Chimica Acta* 573–574 (2006) 459–465.
- [120] CONLEY, R.T. (1966) "Infrared spectroscopy". Allyn & Bacon, Boston.
- [121] Nakanishi K, Solomon PH (1977) "Infrared absorption spectroscopy". Holden-day, San Francisco.
- [122] MORAIS, D. "Avaliação da tensão superficial do PVB e da PA-6" . Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Engenharia de Materiais, São Paulo, 2008.

[123] Castro, A.P.A.S., “Desempenho térmico de vidros utilizados na construção civil: estudo em células-teste”. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.