

Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza

Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo

Tecnologia em Materiais

**MÉTODOS DE RECICLAGEM DE VIDROS
LAMINADOS POR REMOÇÃO QUÍMICA DO PVB**

Carina Luma Milan Pinaço

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho

São Paulo

2021

Carina Luma Milan Pinaço

MÉTODOS DE RECICLAGEM DE VIDROS LAMINADOS POR REMOÇÃO QUÍMICA DO PVB

Monografia apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Tecnólogo em Materiais pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo.

**Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vanessa Duarte
Del Cacho**

São Paulo

2021

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida e todas as oportunidades que Ele me dá todos os dias.

Aos meus pais, Ana Carolina e Edilson Luis, por terem me apoiado em todo percurso desta graduação, e por sempre estarem aqui por mim, me ajudando a crescer.

À Prof. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho pela oportunidade de realizar a pesquisa que gerou esse trabalho e por toda orientação, paciência, disponibilidade e dedicação.

Ao Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva, por todas as dicas, e pela ajuda com parte das caracterizações. Pelas caracterizações agradeço também ao Abrão, que sempre se dispôs a ajudar.

Ao CNPQ pela bolsa concedida para realização da pesquisa, e à FATEC-SP pela infra-estrutura.

Agradeço aos meus amigos da graduação, que são um presente na minha vida. Um dos nossos professores costumava nos chamar de família, e nós parecemos com uma família mesmo. Obrigada Vitória, Fernando, Beatriz, Karina, Bruna e Isabela, pelo afeto de vocês.

Por fim, agradeço a todos os meus professores da graduação. Graças a vocês eu me encantei por esse curso e pude desvendar esse universo dos Materiais. Espero que um dia eu consiga ser igual a vocês.

“Sucesso é o acúmulo de pequenos esforços, repetidos dia a dia”

- Robert Collier

RESUMO

Os vidros laminados são materiais compostos por duas ou mais placas de vidro plano unidas por uma película polimérica, geralmente o poli (vinil butiral), PVB. Esse material é denominado vidro de segurança, pois diante de um impacto o vidro não estilhaça, por ficar preso à película. Apesar de o vidro ser um material 100% reciclável, os vidros laminados são majoritariamente despejados em aterros sanitários porque a presença de fragmentos de PVB contamina o resíduo de vidro, e ainda não há, em larga escala, uma rota que torne economicamente viável a separação entre PVB e vidro, para permitir sua reciclagem. O objetivo do trabalho é buscar uma rota de separação do PVB e do vidro plano, para viabilizar a reciclagem do vidro. Para isso, foram adotados beneficiamentos químicos via úmida em sistema aberto, feitos em chapa aquecedora magnética, a partir da temperatura e agitação como fatores físicos para otimizar os processos. Foram testados dois métodos, o primeiro promovendo a dissolução do PVB em diferentes solventes orgânicos; e o segundo método em duas etapas onde a primeira caracteriza-se como delaminação entre os materiais, a partir de um meio alcalino; e a segunda, a dissolução de partículas de PVB remanescentes no vidro com diferentes solventes orgânicos. Todas as amostras beneficiadas foram caracterizadas com análises de microscopia óptica, transmitância no UV-VIS e termogravimetria. As análises de microscopia óptica permitiram visualizar as superfícies dos vidros e identificar pequenos fragmentos remanescentes de PVB em algumas amostras. As análises termogravimétricas indicaram que ambos os métodos são eficientes, pois não foram detectados resíduos de PVB nas amostras analisadas. Nas análises de transmitância, para o 1º método, as amostras tratadas com dimetilformamida atingiram 83% de transmitância máxima e para o 2º método, as amostras tratadas com acetato de butila atingiram 80,5% de transmitância. A escolha dos melhores reagentes levou em conta, além das caracterizações, fatores como preço, periculosidade e consumo durante o processo. Foram escolhidos como melhores solventes a dimetilformamida para o 1º método, e etanol para o 2º método.

Palavras-Chave: vidro laminado, PVB, reciclagem, beneficiamento químico, delaminação.

SUMÁRIO

1. Introdução	14
2. Revisão Bibliográfica	15
2.1. Vidros Planos	15
2.2. Composição e Estrutura do PVB	17
2.3. Adesão do PVB ao Vidro	20
2.4. Reciclagem de Vidros Laminados	21
2.5. Solventes em PVB	22
3. Metodologia	23
3.1. Beneficiamento Físico	24
3.2. Beneficiamento Químico – 1º Método	24
3.3. Beneficiamento Químico – 2º Método	26
3.4. Técnicas de Caracterização	27
3.4.1. Microscopia Óptica	27
3.4.2. Transmitância no UV-VIS	29
3.4.3. Análise Térmica	31
4. Resultados e Discussões	33
4.1. 1º Método	33
4.1.1. Beneficiamento Químico	33
4.1.2. Análises por Microscopia Óptica	36
4.1.3. Análises de Transmitância no UV-VIS	40
4.1.4. Análise Termogravimétrica	46
4.2. 2º Método	50
4.2.1. Beneficiamento Químico	50
4.2.2. Análises por Microscopia Óptica	51
4.2.3. Análises de Transmitância no UV-VIS	58
4.2.4. Análise Termogravimétrica	66
4.3. Avaliação dos Reagentes	69
5. Conclusões	71
6. Trabalhos Futuros	72
7. Referências Bibliográficas	73

Lista de Siglas

DIL: Análise dilatométrica

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

DTA: Análise térmica diferencial

LPCM: Laboratório de processamento e caracterização de materiais

LSM: Laboratório de síntese de materiais

LTMFO: Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos

PVB: Polivinil butiral

TG: Análise termogravimétrica

TMA: Análise termomecânica

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Solubilidade do PVB comercial em vários solventes [20].	23
Tabela 2 - Condições experimentais do beneficiamento químico das amostras.	33
Tabela 3 - Comparativo das características dos reagentes usados	72

Lista de Figuras

Figura 1 - Método float de fabricação de vidros planos [9].	16
Figura 2 – Estrutura de um vidro laminado: duas lâminas de vidro unidas por uma película de PVB [11].	17
Figura 3 – Fratura em vidro comum, temperado e laminado [13].	17
Figura 4 - Estrutura terpolímera do PVB [16].	18
Figura 5 – TG para película de PVB com plastificante [19].	19
Figura 6 - 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) [2].	22
Figura 7- Preparação das amostras via beneficiamento físico.	24
Figura 8- Equipamentos testados para a etapa de beneficiamento químico.	25
Figura 9 – Fluxograma do procedimento experimental para beneficiamento químico em diferentes solventes do vidro laminado.	26
Figura 10 - Fluxograma do procedimento experimental do 2º método de beneficiamento químico.	27
Figura 11 - Microscópio óptico utilizado para análise dos vidros.	29
Figura 12 - Esquema dos feixes de luz que são observados em uma análise de transmitância ou refletância [28].	30
Figura 13 - Arranjo experimental utilizado para a medida de transmitância.	31
Figura 14 – Diagrama esquemático de um equipamento para TG [34].	32
Figura 15 – Equipamento para análise termogravimétrica utilizado.	33
Figura 16 – Cacos de vidro após beneficiamento com álcool etílico.	34
Figura 17 - Cacos de vidro após beneficiamento com lactato de etila.	35
Figura 18 - Cacos de vidro após beneficiamento com acetato de etila.	35
Figura 19 - Cacos de vidro após beneficiamento com dimetilformamida.	36
Figura 20 - Superfície de vidro plano sem PVB (aumento de 10 vezes).	366

Figura 21- Micrografias da superfície do vidro após tratamento com álcool etílico em diferentes amostras a-d (aumento de 5x).	37
Figura 22 - Micrografias da superfície do vidro após tratamento com lactato de etila em diferentes amostras a-d (aumento de 5x).	38
Figura 23 – Micrografias da superfície do vidro após tratamento com acetato de etila em diferentes amostras a-d (aumento de 5x).	39
Figura 24 - Micrografias da superfície do vidro após tratamento com dimetilformamida em diferentes amostras a-d (aumento de 5x).....	40
Figura 25 - Transmitâncias do vidro laminado comercial sem PVB.	41
Figura 26 - Transmitâncias do vidro laminado comercial com a película de PVB.	42
Figura 27 - Transmitâncias do vidro após dissolução em etanol por 7h40min.	42
Figura 28 - Transmitâncias do vidro após dissolução em lactato de etila por 10h10.	43
Figura 29 - Transmitâncias do vidro após dissolução em acetato de etila por 10h12.	44
Figura 30 - Transmitâncias do vidro após dissolução em dimetilformamida por 4h.	45
Figura 31 – Curva TG do vidro laminado sem beneficiamento químico (referência).	46
Figura 32 – Curva TG do PVB comercial [24].	47
Figura 33 - Curvas TG para vidro beneficiado com etanol e referência.	48
Figura 34 - Curvas TG para vidro beneficiado com dimetilformamida e referência.	49
Figura 35 - Cacos de vidro após delaminação com solução de NaOH, sem lavagem posterior.....	51
Figura 36 – Micrografias das superfícies do vidro (ambas as faces) após delaminação com NaOH _(aq) (aumento de 5x).	52
Figura 37 – Micrografias das superfícies do vidro após delaminação com NaOH _(aq) e posteriormente com etanol por 1h (aumento de 5x).....	53

Figura 38 - Micrografias das superfícies do vidro após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$ e posteriormente com acetato de etila por 1h (aumento de 5x).	54
Figura 39 – Micrografias das superfícies do vidro após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$ e posteriormente com acetato de etila por 2h (aumento de 5x).	55
Figura 40 - Micrografias das superfícies do vidro após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$ e posteriormente lavados com água deionizada (aumento de 5x). ...	56
Figura 41 - Micrografias das superfícies do vidro após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$ e posteriormente com acetato de butila por 1h (onde a e c representam aumentos de 5x e b e d aumentos de 10x).	57
Figura 42 - Micrografias das superfícies do vidro após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$ e posteriormente com dimetilformamida por 2h (aumento de 5x).	58
Figura 43 - Transmitâncias do vidro após a delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$, e sem etapa de lavagem.....	59
Figura 44 - Transmitâncias do vidro após a delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$, e após etapa de lavagem.....	60
Figura 45 - Transmitâncias do vidro tratados com etanol por uma hora após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$	61
Figura 46 - Transmitâncias do vidro tratados com acetato de etila por uma hora após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$	61
Figura 47 - Transmitâncias dos vidros tratados com acetato de etila por duas horas após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$	62
Figura 48 - Transmitâncias dos vidros tratados com acetato de butila por uma hora após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$	63
Figura 49 - Transmitâncias dos vidros tratados com dimetilformamida por uma hora após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$	64
Figura 50 - Transmitâncias dos vidros tratados com dimetilformamida por duas horas após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$	65
Figura 51 - Curvas TG para vidro após delaminação em $\text{NaOH}_{(aq)}$ e referência.	66
Figura 52 - Curvas TG para vidro beneficiado com acetato de butila após delaminação em $\text{NaOH}_{(aq)}$ e referência.	67

Figura 53 - Curvas TG para vidro beneficiado com dimetilformamida após delaminação em NaOH _(aq) e referência.	68
Figura 54 - Curvas TG da película de PVB original e películas após diferentes processos de delaminação na literatura [17].	69

1. Introdução

A presente pesquisa tem como proposta o desenvolvimento de um método de viabilização da reciclagem de vidros automotivos via remoção química da película polimérica que os constituem – o polivinil butiral (PVB). O vidro é um material que tem como características a não biodegradabilidade e ser 100% reciclável. Entretanto, os vidros automotivos no Brasil são hoje majoritariamente depositados em aterros sanitários - cerca de 120.000 unidades por mês [1].

Os vidros automotivos são considerados vidros de segurança por serem do tipo laminado, ou seja, são vidros constituídos de duas ou mais placas de vidro plano unidas por uma película polimérica, sendo a mais usada o PVB. A laminação é feita por tratamento térmico sob pressão e o resultado final é um vidro que, em caso de impacto, não estilhaça porque os cacos de vidro ficam presos na película de PVB [2].

Os vidros automotivos são normalmente depositados em aterros justamente devido à sua estrutura laminada, que os tornam inadequados para os processos convencionais de reciclagem [3]. Pesquisas mostram que a reciclagem que existe hoje para vidros laminados é baseada na tentativa de separação do vidro e do PVB via moagem (beneficiamento mecânico) e disponibilização desses resíduos para uso em aplicações secundárias, uma vez que nem o vidro e nem o PVB beneficiados dessa forma têm as características necessárias para poderem voltar para sua cadeia produtiva de origem [2].

O que foi encontrado de pesquisas nessa área são propostas de utilização desses resíduos para fabricação de outros materiais da indústria como blendas poliméricas de PVB com poliamida-6 [4], argamassas [2], cimentos [5] e vernizes [6], mas carecem pesquisas no sentido de tratar o vidro de maneira que ele possa voltar a ser usado na fabricação de novos vidros planos – sendo esta a proposta desta pesquisa – isto porque a reciclagem de vidros apresenta uma série de vantagens que justificam a preocupação com sua viabilização.

A fabricação de vidros com o uso de matéria-prima reciclada reduz em 22% o consumo de energia, reduz a emissão de gases como CO₂, SO₂ e NO₂, aumenta a vida útil dos fornos de fundição e reduz a necessidade de novas matérias-primas, barateando o processo de produção; além de diminuir a demanda de espaço nos aterros sanitários para um produto que não é biodegradável [1].

Nesse contexto, justifica-se a busca por métodos de beneficiamento diferentes do mecânico por si só, dos resíduos de vidros automotivos, para viabilizar seu retorno à cadeia produtiva de vidros planos. Algumas pesquisas apontam que processos por via úmida parecem ser melhores para a separação do vidro e do PVB, pois o meio aquoso promove a quebra das ligações de hidrogênio com os grupos –OH do PVB. Para isso faz-se necessário o estudo da influência de agentes químicos úmidos na adesão entre vidro e PVB [7].

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Vidros Planos

De acordo com sua utilização, os vidros podem ser classificados em três tipos: planos, ocos e especiais. Os planos têm sua utilização principal nas indústrias automobilística e de construção civil; os ocos são usados para embalagens e utilidades domésticas e os especiais têm utilidades mais específicas como fibras ópticas, vidros oftálmicos, iluminação e cinescópios. Na categoria dos vidros planos encontramos outras classificações, como: temperados, aramados e laminados [8] – que é o caso dos vidros usados nos para-brisas de automóveis.

Há duas técnicas possíveis de produção de vidros planos: o processo Fourcault, por meio do qual o vidro é estirado verticalmente por uma série de roletes; e o processo de flutuação (*float*), empregado atualmente pela grande maioria dos fabricantes, no qual a massa fundente flutua sobre estanho

fundido. No processo *float* o vidro pastoso forma uma camada que sobrenada no estanho e é tracionada por rolos ao longo do reservatório. Este é fechado e opera com atmosfera controlada e aquecimento por resistência elétrica. A combinação da velocidade com a variação da temperatura permite a camada de vidro solidificar-se, formando uma lâmina contínua. Esse processo permite obter produtos com alta qualidade, transparência e brilho, porque o vidro resultante não apresenta ondulações e nem deformações [8]. A figura 1, a seguir, apresenta um esquema do processo *float*.

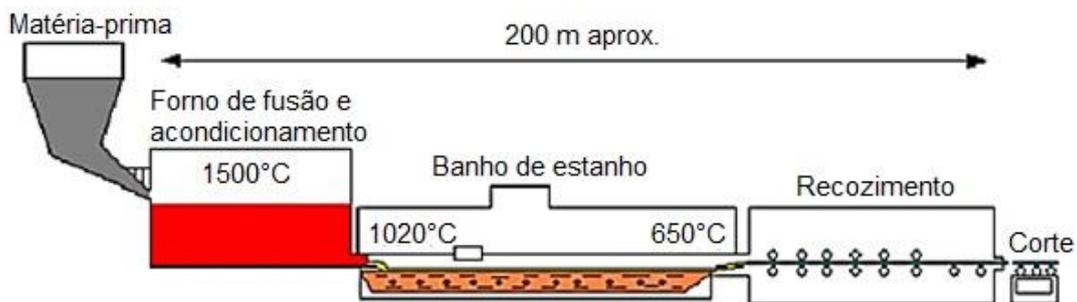


Figura 1 - Método float de fabricação de vidros planos [9].

Nos automóveis o tipo de vidro plano utilizado depende do local em que será empregado, de forma que nos pára-brisas usam-se vidros laminados e nas janelas laterais e traseira usam-se vidros temperados [10].

O vidro laminado, objetivo deste estudo, é formado pelo conjunto vidro-PVB-vidro, sendo as chapas de vidro do tipo soda-cal. Sua fabricação é feita em autoclave, submetendo-se o conjunto a pressões e temperaturas adequadas. Além da confecção de pára-brisas para a indústria automobilística, os vidros laminados também são empregados na construção civil em portas e divisórias de vidro e em janelas sem esquadrias, por fator de segurança [6].

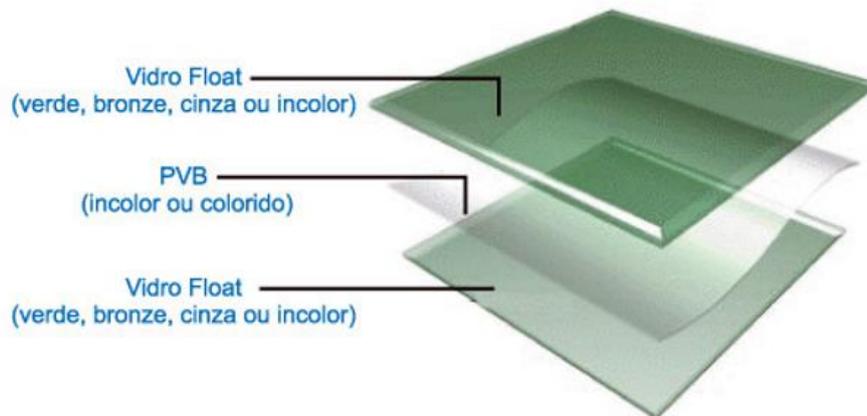


Figura 2 – Estrutura de um vidro laminado: duas lâminas de vidro unidas por uma película de PVB [11].

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 [12], como mostra a figura 3.



Figura 3 – Fratura em vidro comum, temperado e laminado [13].

2.2. Composição e Estrutura do PVB

O polivinil butiral é um copolímero termoplástico composto por grupos butiral e hidroxila, e uma pequena quantidade de unidades de acetato, normalmente nas proporções 76, 22 e 2% respectivamente. Sua síntese se dá por meio da reação de condensação de poli(álcool vinílico) e butiraldeído em meio ácido [14]. Sua principal característica de interesse é que ele possui uma

parte hidrofóbica (vinil butiral) e uma parte hidrofílica (álcool vinílico). A parte hidrofóbica dá ao polímero elasticidade, compatibilidade com diferentes resinas e plastificantes, boa processabilidade termoplástica, e solubilidade em inúmeros solventes. Já a parte hidrofílica é responsável pela boa afinidade e alta adesão ao vidro [15].

O fator que permite a adesão do PVB ao vidro, permitindo o processo de laminação, é a presença de hidroxilas tanto no PVB quanto na superfície do vidro, que formam pontes de hidrogênio [14]. A figura 4, a seguir, mostra a estrutura do PVB.

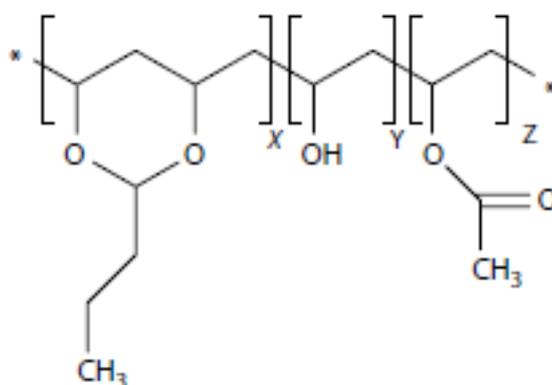


Figura 4 - Estrutura terpolímera do PVB [16].

Um aspecto importante deste polímero é a associação de plastificantes à sua estrutura, de 20 a 25% em peso. Há muitos tipos que podem ser usados conferindo ao polímero diferentes propriedades, sendo o mais usado o dibutilsebacato. A presença dos plastificantes é um dos fatores que dificulta a reciclagem do polímero porque há uma demanda de controle das características do material, que se perde com a presença dos diferentes plastificantes.

Devido às características do polímero, como alta elasticidade e tenacidade, alta adesão a vidros e metais, alto índice de transmitância [17], alta resistência ao impacto, alta absorção da luz UV, estabilidade térmica e resistência à umidade [18], 65% de todo PVB produzido no mundo é usado na indústria automotiva, sendo largamente usado na laminação dos vidros [14].

Considerando o processo de degradação térmica do PVB, são eliminados produtos voláteis como ácido acético (em menor quantidade), e compostos aromáticos como benzeno e tolueno [19]. A figura 5 apresenta um gráfico de análise termogravimétrica (TG) do PVB da literatura, onde se apontam as faixas de temperatura onde há perda de massa por degradação térmica [19].

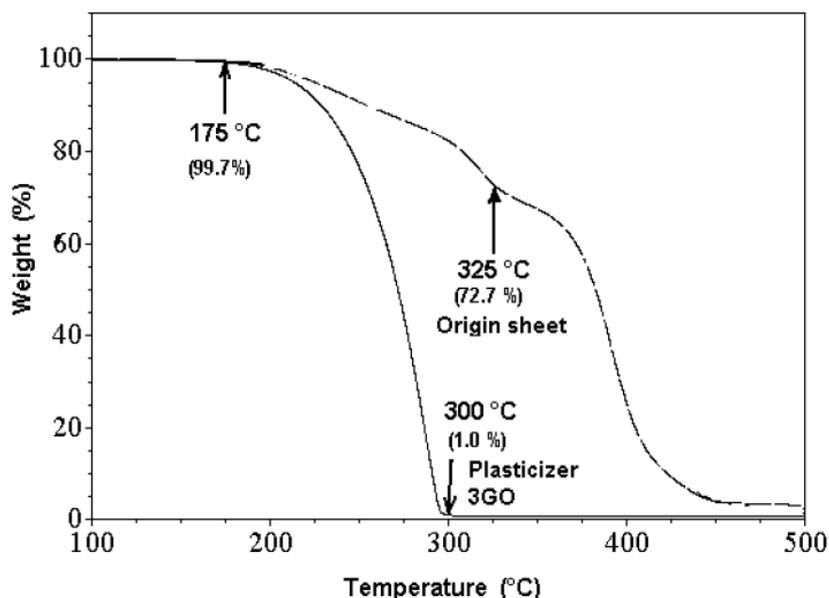


Figura 5 – TG para película de PVB com plastificante [19].

No gráfico, a linha tracejada se refere à TG do PVB com plastificante e a linha contínua se refere ao plastificante puro. Conforme apresentado, existem duas regiões com perda de massa: a primeira entre 175 e 325°C, representando perda de aproximadamente 28% de massa; e a segunda entre 325 e 500°C, com perda de 65 a 70% da massa. Até 260°C existe uma perda entre 10 a 12% de massa, mas análises de espectrometria não detectam os produtos voláteis de degradação do PVB, portanto essa primeira faixa pode ser atribuída à degradação do plastificante. Acima de 260°C passa a ser possível detectar os produtos de degradação do PVB em si. Por fim, acima de 500°C resulta apenas um resíduo marrom, com aproximadamente 5% da massa original [19].

2.3. Adesão do PVB ao Vidro

Os fenômenos envolvidos na adesão do PVB ao vidro são os movimentos difusionais das macromoléculas do PVB estabelecendo ligações com a superfície do vidro e, majoritariamente, ligações de hidrogênio formadas entre os grupos hidroxila presentes tanto no PVB, quanto no vidro. Além disso, para viabilizar essa adesão, é necessária a presença de 0,1 a 2% em teor de água na matriz polimérica (teores maiores diminuem a força de adesão). Dessa forma, a força dessas ligações vai depender das distâncias intermoleculares e da polaridade das moléculas do sistema [20].

A adesão do PVB ao vidro é reversível, sendo que a estabilidade das ligações de hidrogênio depende de fatores como temperatura, solubilidade da molécula e quantidade de íons dissolvidos, que alteram pH e polaridade do sistema. No próprio processo de fabricação do PVB plastificado são usados sais orgânicos de metais alcalinos e alcalino-terrosos (íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+}), para ajustar o grau de adesão [20].

A literatura reportou que compostos com maior alcalinidade tendem a ser mais efetivos na redução de adesão do PVB ao vidro, sendo o composto mais efetivo o hidróxido de sódio, que é uma base forte, e compostos neutros como cloreto de sódio, apesar da presença do metal alcalino, não são efetivos. Essa efetividade está relacionada diretamente com a capacidade do íon dissolvido em estabelecer ligações com as hidroxilas do PVB, inibindo as ligações de hidrogênio. Além da alcalinidade, a quantidade de água no sistema potencializa os resultados, pois o maior teor de água no PVB causa redução acentuada no seu grau de adesão em uma das faces do vidro laminado [20].

Ensaio já feitos para estudar essas condições promoveram o que pode ser chamado de *delaminação* em sistema aquoso, com temperaturas variando entre 20 e 100°C, e com soluções de $\text{NaOH}_{(aq)}$ em concentrações variando de 0 até 2% em peso. Foi visto que a alta temperatura é ideal para acelerar o processo, mas é preciso ter cuidado com a concentração porque teores mais elevados de NaOH acabam acarretando em um processo de saponificação (também chamada de hidrólise alcalina, consiste na reação entre um éster e uma base inorgânica, gerando um sal orgânico) seguida de lixiviação do

plastificante do PVB, o que compromete, por exemplo, tentativas de reciclar essa parte do resíduo. Esse tipo de beneficiamento apresenta uma vantagem ambiental, pois a solução alcalina pode ser reutilizada em processos futuros, sendo apenas necessário controlar sua concentração [17].

2.4. Reciclagem de Vidros Laminados

Sobre a relevância de se reciclar o vidro, destaca-se que a fabricação a partir do caco reciclado apresenta 20% de redução de poluição do ar por diminuir a emissão de CO₂, 50% de redução no consumo de água e 80% de redução no volume de rejeitos de mineração, diminuição da necessidade de recursos naturais como areia, barrilha e calcário, e 4 a 32% de economia de energia, uma vez que o ponto de fusão do material reciclado é menor – o que também prolonga a vida útil dos fornos de fundição [21].

Os resíduos de vidros planos podem ser moídos 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 [6].

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 6. Esse processo é repetido até que as partículas de vidro se desprendam quase que totalmente dessa lâmina [2].



Figura 6 - 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) [2].

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 aumenta. Os custos de coleta, processamento e transporte dos resíduos com os métodos atuais, limitam fortemente a viabilidade econômica da reciclagem dos vidros laminados [24]. Dessa forma, ressalta-se a necessidade de novos métodos de processamento e produtos para melhorar a economia da reciclagem de resíduos de vidro laminado.

2.5. Solventes em PVB

Buscando a proposta de fazer o beneficiamento em via úmida, neste trabalho pesquisaram-se quais solventes são capazes de solubilizar o PVB, e em que condições experimentais. Sabe-se que a maioria dos PVBs industriais tem pesos moleculares médios na faixa de 40.000 a 250.000 g/mol [23] e que o PVB é solúvel nos seguintes solventes: ácido acético, acetona, metanol, etanol, 2-propanol, butanol, 2-butoxietanol, ciclohexanona, álcool benzílico, 1-metoxipropan-2-ol, butil glicol, n-butylacetato, acetato de etila, 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 (das marcas 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 [16].

Tabela 1 – Solubilidade do PVB comercial em vários solventes [20].

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	OS	OS	S
Acetato de etila	S	S	OS	OS	S
Acetato de butila	S	S	OS	OS	S
Ciclohexano	S	S	S	S	S
Acetona	S	S	SW	OS	S
Tolueno	PS	P	OS	OS	PS
Xileno	PS	P	OS	OS	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

Este trabalho é baseado em pesquisas realizadas anteriormente pelo grupo, no qual a separação entre vidro e PVB via úmida foi estudada, com a

utilização de diferentes solventes orgânicos em conjunto com um fator físico - agitação em um moinho de bolas [24, 25]. Como continuidade, nesta pesquisa buscamos incorporar mais um fator físico ao beneficiamento – a temperatura, utilizando diferentes solventes (alguns já testados e outros novos) em busca de um beneficiamento mais eficiente, e buscando melhorias na própria rota.

3.1. *Beneficiamento Físico*

A primeira etapa do processo foi o beneficiamento físico do vidro laminado automotivo doado em trabalhos anteriores. A fragmentação foi realizada usando um martelo e os cacos ficaram envolvidos em um pano de feltro. Após a quebra do vidro com martelo, a película de PVB foi cortada com a tesoura, resultando em pequenos fragmentos a serem usados como amostras. A figura 7, a seguir, apresenta um fluxograma do vidro laminado antes, durante e depois deste beneficiamento.



Figura 7- Preparação das amostras via beneficiamento físico.

3.2. *Beneficiamento Químico – 1º Método*

Para o beneficiamento químico, foi usada como base para todos os testes a massa de 20,0 g de amostra vidro-PVB na proporção 1:4 em massa com os solventes. Todos os procedimentos foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais (LSM) da FATEC-SP. Todas as medições de massa foram feitas em uma balança analítica.

Inicialmente, averiguou-se qual seria o melhor equipamento para garantir as reações com os solventes, testando a chapa aquecedora com agitação magnética e a lavadora ultrassônica. O teste foi feito com álcool etílico por uma hora e, ao final, optou-se pelo uso da chapa aquecedora, que obteve melhores resultados. A figura 8 mostra ambos os processos testados.



Figura 8- Equipamentos testados para a etapa de beneficiamento químico.

A partir daí o procedimento experimental consistiu em medir 20,0 g de amostra vidro-PVB em um béquer, adicionar a quantidade correspondente de solvente e manter o sistema sob aquecimento e agitação pelo tempo necessário até que, a partir de uma avaliação visual, os cacos de vidro parecessem limpos e livres de PVB.

Por tratar-se de um sistema aberto e sob aquecimento, havia perda constante de solvente por evaporação. Então, sempre que o nível de solvente reduzia, era adicionado mais solvente até a marca da proporção em massa inicial 1:4. Esse processamento demandou observação constante, sendo necessário monitorar a agitação, a temperatura e a quantidade de solvente.

Após o beneficiamento, a solução residual era separada dos cacos de vidro com uma peneira comercial de plástico. Os cacos de vidro eram lavados com água deionizada e deixados à temperatura ambiente para secar na capela. O mesmo procedimento de secagem foi realizado na solução até que o

solvente evaporasse e fosse possível coletar uma película de PVB residual. Os solventes testados foram álcool etílico, lactato de etila, acetato de etila e dimetilformamida. A figura 9 apresenta o fluxograma do beneficiamento adotado.



Figura 9 – Fluxograma do procedimento experimental para beneficiamento químico em diferentes solventes do vidro laminado.

3.3. Beneficiamento Químico – 2º Método

Este beneficiamento foi feito em duas etapas: a primeira denominada delaminação, reportada na literatura [17], consistiu na separação entre o PVB e o vidro, com preservação quase total da estrutura de ambos; e a segunda, de tratamento dos cacos de vidro com solventes orgânicos para dissolver partículas remanescentes de PVB.

Para a etapa de delaminação do PVB, o reagente utilizado foi hidróxido de sódio em solução aquosa, na concentração de 0,04 g/mL. Mantivemos o padrão de amostras de vidro laminado de 20g, para reagir com 200 mL de

solução alcalina por 2 horas, na chapa aquecedora e sob agitação. A segunda etapa foi a dissolução em solventes orgânicos, na proporção em massa de 1:4, mesmo padrão do beneficiamento anterior. Nesse método, os solventes utilizados foram: etanol, acetato de etila, acetato de butila e dimetilformamida. Como o PVB remanescente já não era visível a olho nu, o procedimento foi feito durante uma hora. As amostras foram caracterizadas e avaliou-se se havia necessidade de repetir o processo por mais uma hora. A figura 10, a seguir, apresenta o fluxograma do processo.

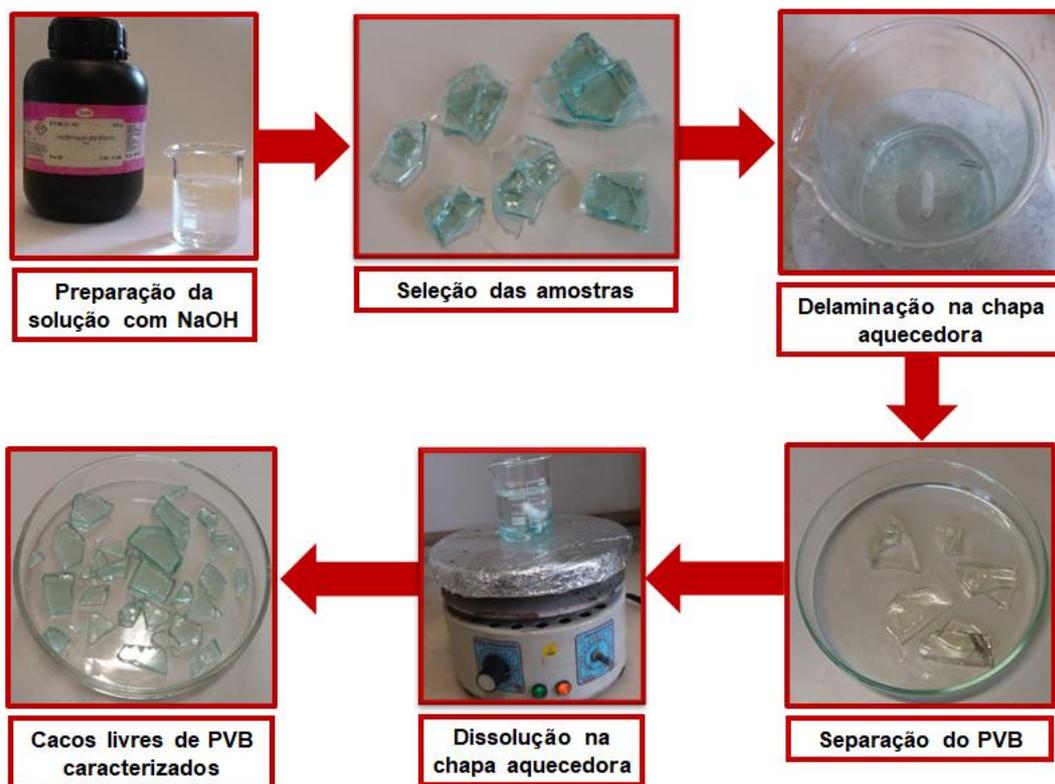


Figura 10 - Fluxograma do procedimento experimental do 2º método de beneficiamento químico.

3.4. Técnicas de Caracterização

3.4.1. Microscopia Óptica

A técnica de caracterização por microscopia óptica foi utilizada para avaliar a superfície das amostras vítreas após remoção do PVB. Para tal foi

usado um microscópio óptico Zeiss, modelo invertido AxioVert A1, do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP.

A microscopia óptica é uma técnica que busca a ampliação e observação de estruturas que, por terem tamanho reduzido, são praticamente (ou completamente) invisíveis a olho nu [26]. O funcionamento do microscópio óptico é resultado da associação entre duas lentes convergentes: a objetiva e a ocular [27].

Um microscópio tem mais uma possibilidade de lente objetiva – o conjunto delas é fixado em um suporte chamado revólver, que é giratório, e permite que se mude a lente, aumentando ou diminuindo a capacidade de ampliação. Essas lentes projetam uma imagem real - ampliada e invertida – do material observado. As objetivas com ampliação de 5x, 10x, 40x e 50x são denominadas secas, porque existe apenas o ar entre sua extremidade e a amostra. Já a lente ocular é constituída de um cilindro com duas ou mais lentes que ampliam a imagem real que foi fornecida pela lente objetiva, formando uma imagem virtual – ampliada e direta – mais próxima dos olhos do observador.

A ampliação da imagem, ou seja, número de vezes que ela é aumentada é um produto da ampliação da lente objetiva pela ampliação da lente ocular. Isso quer dizer que se a ocular tem um aumento de 10x e a objetiva, de 20x, a ampliação total será o produto desses valores (200x). Outro aspecto importante dos microscópios é o poder de resolução – capacidade de discriminar objetos muito próximos. O poder de resolução depende do comprimento de onda da luz utilizada, e o seu valor teórico para um microscópio óptico é de cerca de $0,2\mu\text{m}$ – ou seja, dois objetos têm de estar pelo menos a uma distância um do outro de $0,2\mu\text{m}$ para poderem ser discriminados ao microscópio óptico [26].

A figura 11 apresenta o microscópio óptico do LPCM, utilizado neste trabalho.



Figura 11 - Microscópio óptico utilizado para análise dos vidros.

3.4.2. Transmitância no UV-VIS

A espectroscopia de absorção é uma técnica que consiste em obter dados de absorção óptica de uma amostra por meio de um feixe de luz incidente cujo comprimento de onda varia na faixa do infravermelho até o ultravioleta no espectro eletromagnético.

Essa técnica é aplicada na caracterização de diversas substâncias, pois a absorção da energia que é incidida no material depende do tipo de estrutura eletrônica das moléculas. O sinal produzido pelo espectrofotômetro corresponde à diferença entre o valor da radiação incidente em um material e o da transmitida por ele nos comprimentos de onda selecionados entre 400nm a 900nm (para o equipamento utilizado) [28].

A análise de transmitância se utiliza dos fenômenos que envolvem luz e matéria. Quando a luz incide no material, parte dessa luz será absorvida, parte refletida, parte transmitida e parte sofrerá um fenômeno de espalhamento elástico [29]. A quantidade de luz absorvida por um material corresponde à diferença entre a intensidade da radiação incidente (P_0) e a radiação transmitida (P). A quantidade de luz que é transmitida pode ser avaliada em termos de transmitância (T) ou de absorbância (A) [28].

A transmitância é a fração da radiação incidente que é transmitida pela amostra, e pode ser definida pela equação $T = I / I_0$. A figura 12 apresenta esquematicamente o que acontece em uma amostra sólida ou líquida – que pode ser um vidro, por exemplo – quando sofre a incidência de um feixe de luz. No esquema, I_0 é a luz incidente, I_R a luz refletida e I_T a luz que consegue atravessar o material, ou seja, que é transmitida.

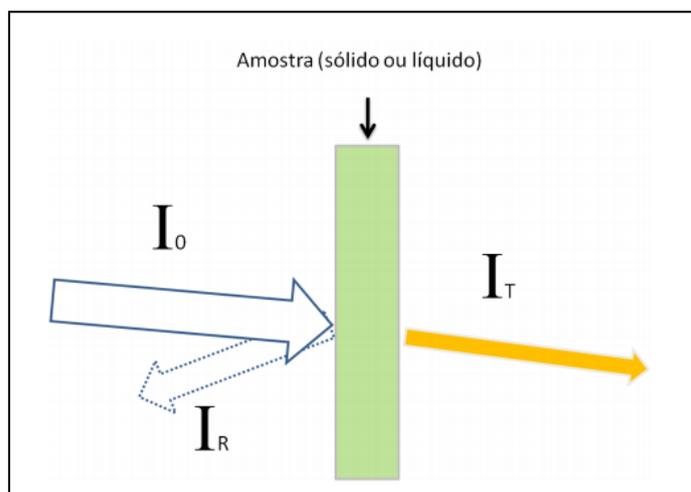


Figura 12 - Esquema dos feixes de luz que são observados em uma análise de transmitância ou refletância [28].

As amostras de vidro que passaram pelo beneficiamento para remoção do PVB foram analisadas em um espectrômetro OceanOptics, mostrado na figura 13, no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da FATEC-SP. Neste arranjo experimental, um feixe de luz passa por uma fibra óptica e 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, gerando um gráfico de transmitância relativa em função do comprimento de onda do espectro.

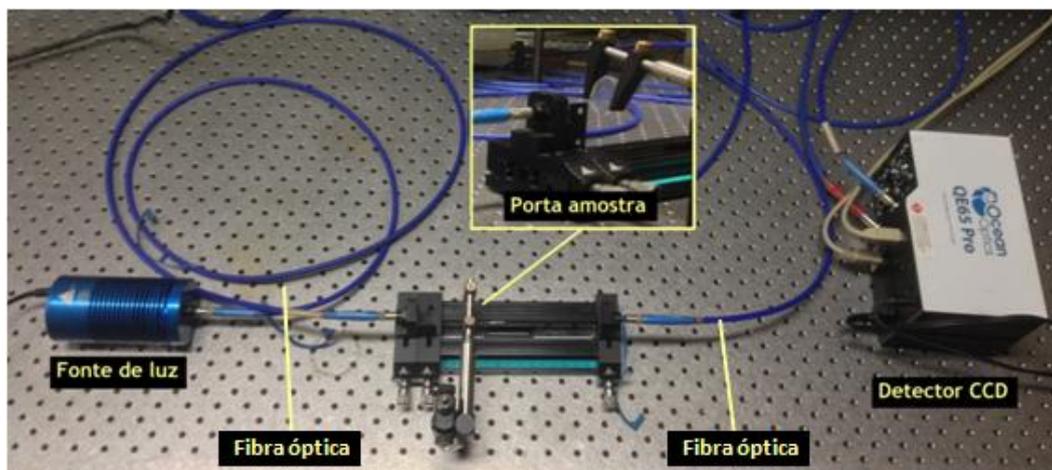


Figura 13 - Arranjo experimental utilizado para a medida de transmitância.

3.4.3. Análise Térmica

Existem algumas técnicas de caracterização de materiais que relacionam suas propriedades físico-químicas e/ou mecânicas com a temperatura ou o calor, dentre elas: termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termomecânica (TMA) e análise dilatométrica (DIL) [30]. Neste trabalho usou-se a termogravimetria (TG).

A termogravimetria é uma técnica que avalia a perda de massa de um material em função da temperatura ou do tempo [31]. As medições são feitas por uma termobalança – dispositivo altamente sensível (com resoluções até 0,1 μ g) que mede continuamente a massa da amostra em função da temperatura, conforme resfriamento ou aquecimento [32]. Existem três tipos de análises termogravimétricas possíveis: isotérmica, quase isotérmica e dinâmica. A TG dinâmica, usada neste trabalho, consiste no aquecimento linear de uma amostra e registro da curva de variação de massa em função da temperatura [33].

A termobalança é composta pelos seguintes dispositivos: forno, balança registradora, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, controle da atmosfera do forno e sistema registrador, conforme esquematizado na figura 14, a seguir [34]. As amostras são

colocadas no suporte na forma de pó, e esse suporte é geralmente de porcelana ou platina. O suporte fica suspenso na balança de alta precisão, na zona quente do forno [31].

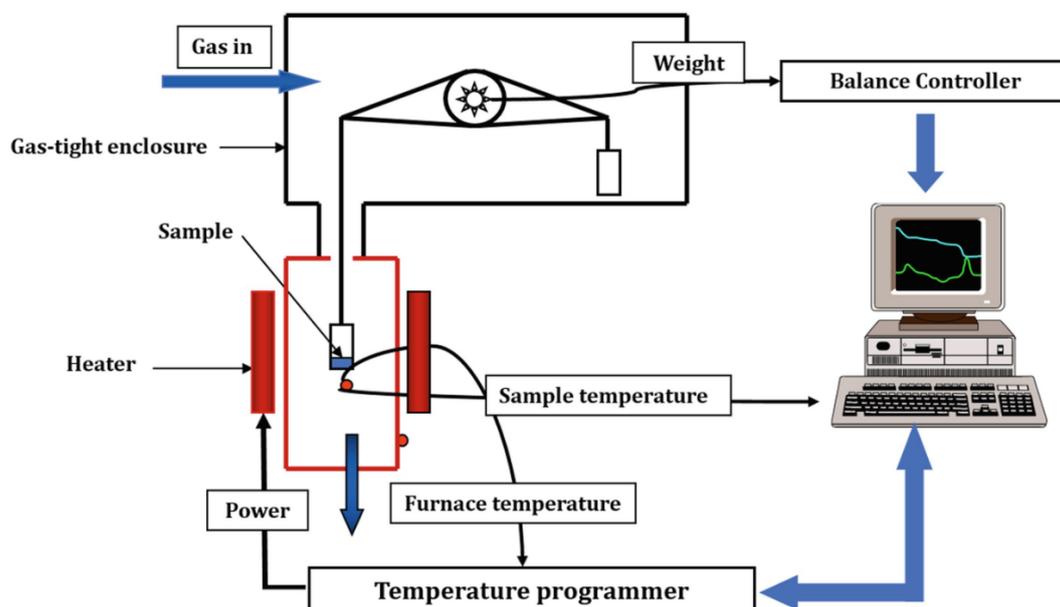


Figura 14 – Diagrama esquemático de um equipamento para TG [34].

Existem alguns fatores que afetam a natureza, a precisão e a exatidão das medidas termogravimétricas, Esses fatores são principalmente instrumentais e das características da amostra, sendo destacados: atmosfera do forno, composição do suporte da amostra, razão de aquecimento do forno, velocidade do registrador, sensibilidade do mecanismo de detecção, quantidade de amostra, granulometria da amostra calor de reação e condutividade térmica da amostra [33].

Para as análises feitas nesse trabalho, utilizaram-se amostras de aproximadamente 120mg em um cadinho de alumina. Foi feito aquecimento partindo-se da temperatura inicial de 40°C até 600°C, em uma taxa de 30°C/min. O equipamento utilizado foi o analisador térmico da Setaram, modelo Labsys EVO, presente no LPCM da FATEC-SP, mostrado na figura 15.



Figura 15 – Equipamento para análise termogravimétrica utilizado.

4. Resultados e Discussões

4.1. 1º Método

4.1.1. Beneficiamento Químico

Nesta primeira etapa da pesquisa, o processo de dissolução utilizando a chapa aquecedora foi realizado para diferentes reagentes durante o tempo necessário para que visualmente as amostras apresentassem transparência. Por se tratar de um sistema aberto, houve perda de solvente, sendo necessária a reposição dos reagentes em ciclos. A tabela 2 mostra o tempo que levou cada dissolução, quanto de reagente foi gasto e qual a temperatura média do sistema em cada processo.

Tabela 2 – Condições experimentais do beneficiamento químico das amostras.

Solvente	Tempo de processo	Volume gasto	Temp. média
Etanol	7h40min	370 mL	74°C
Lactato de etila	10h10min	520 mL	100°C
Acetato de etila	10h12min	1,75 L	65°C
Dimetilformamida	4h	240 mL	103 °C

Analisando o volume de solvente gasto e a temperatura média de processo, pontuam-se as justificativas para a perda dos reagentes: sistema aberto para solventes que (com exceção do lactato de etila) são bastante voláteis e dissolução sendo feita na capela com parte dos solventes atingindo por vezes seus pontos de ebulição. Os pontos de ebulição (PE) dos solventes utilizados são: etanol - 78,3°C [35], lactato de etila - 154°C [36], acetato de etila - 77°C [37] e dimetilformamida - 153 °C [38].

Com base apenas nas condições experimentais da tabela 2 apresentada, e antes da caracterização prévia das amostras, constatou-se qualitativamente que, a dimetilformamida foi o solvente com melhor desempenho por ter deixado o vidro aparentemente limpo com menor tempo e menor volume de consumo de solvente no processo.

A figura 16 mostra como ficaram os cacos de vidro tratados com etanol após a dissolução do PVB por 7h40.



Figura 16 – Cacos de vidro após beneficiamento com álcool etílico.

A figura 17 mostra como ficaram os cacos de vidro tratados com lactato de etila após a dissolução do PVB por 10h10.



Figura 17 - Cacos de vidro após beneficiamento com lactato de etila.

A figura 18 mostra como ficaram os cacos de vidro tratados com acetato de etila após a dissolução do PVB por 10h12.

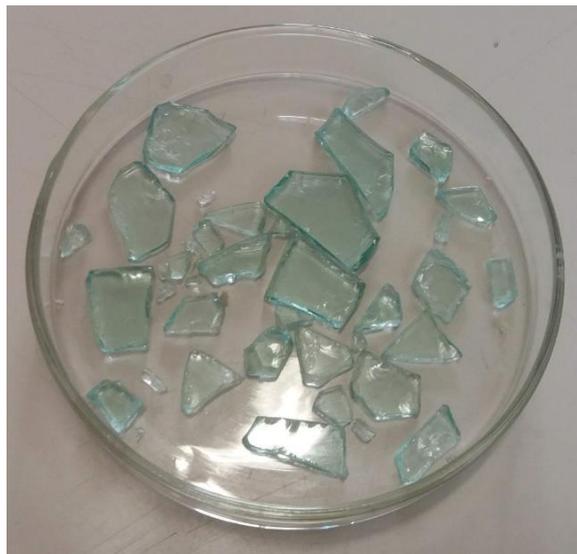


Figura 18 - Cacos de vidro após beneficiamento com acetato de etila.

A figura 19 mostra os cacos de vidro tratados com dimetilformamida após a dissolução do PVB por quatro horas.



Figura 19 - Cacos de vidro após beneficiamento com dimetilformamida.

4.1.2. Análises por Microscopia Óptica

Nessa análise é possível comparar as imagens de superfície das amostras beneficiadas com um vidro plano comercial sem PVB (usado como referência), apresentado na figura 20. A superfície da amostra apresentou uma quantidade mínima de impurezas. Essa ausência de impurezas é característica importante para conferir um alto grau de transmitância ao material.

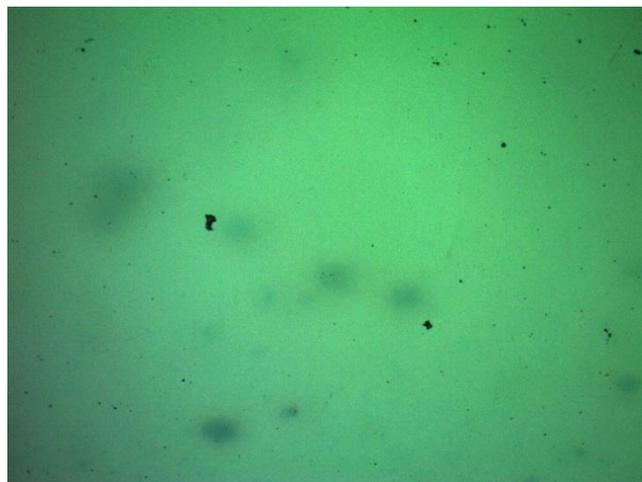


Figura 20 - Superfície de vidro plano sem PVB (aumento de 10 vezes).

Nas imagens apresentadas para o vidro beneficiado com álcool etílico, na figura 21, é possível observar que estão presentes alguns resíduos de PVB observados nas imagens 21a e 21c. As amostras 21b e 21d apresentaram

superfícies mais limpas, apenas com alguns riscos, que são inerentes do processo de beneficiamento escolhido, uma vez que a quebra do vidro em cacos e a agitação no processo de dissolução, podem provocar estes danos superficiais, o que em um reprocessamento do vidro não afetaria sua qualidade final.

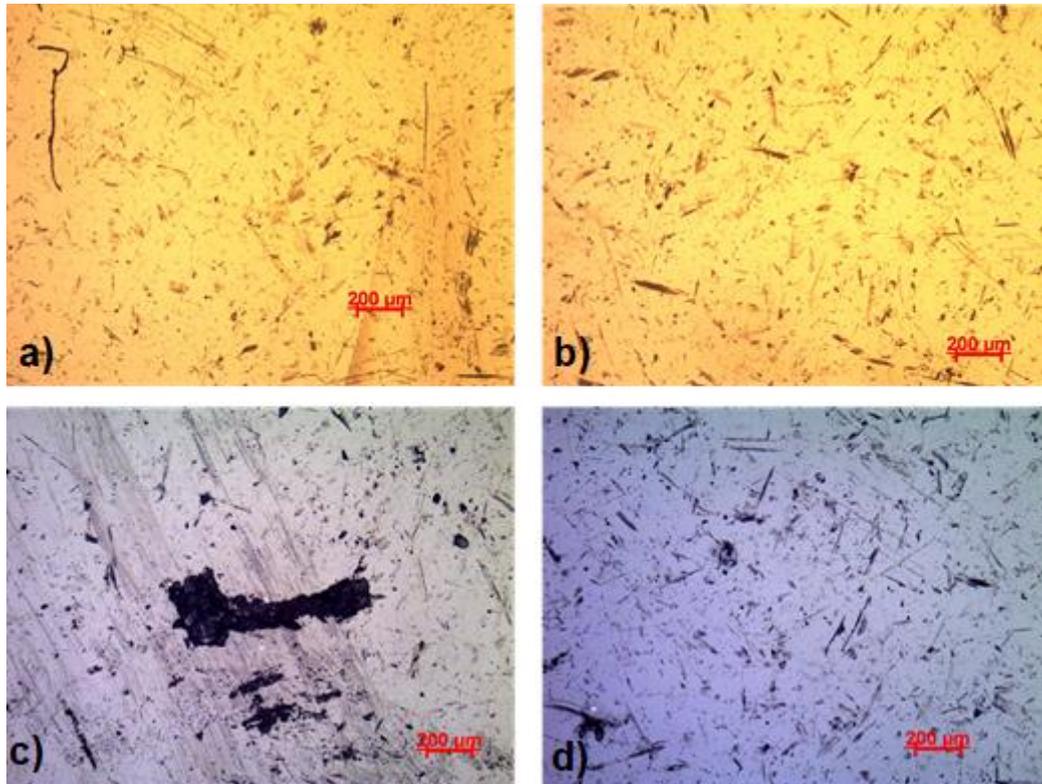


Figura 21- Micrografias da superfície do vidro após tratamento com álcool etílico em diferentes amostras a-d (aumento de 5x).

A figura 22 apresenta as imagens de microscopia para o vidro tratado com lactato de etila. Percebe-se que, assim como as amostras beneficiadas com álcool etílico, estas apresentam riscos e também alguns resíduos de PVB, como nas figuras 22a e 22c.

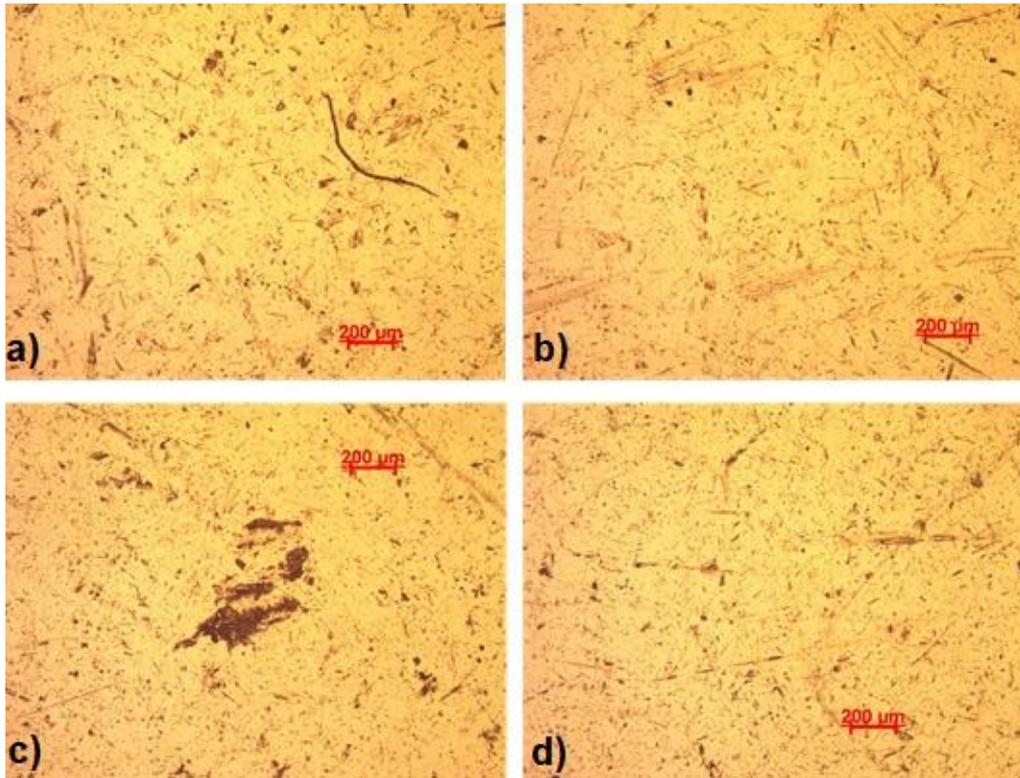


Figura 22 - Micrografias da superfície do vidro após tratamento com lactato de etila em diferentes amostras a-d (aumento de 5x).

A figura 23 apresenta as micrografias do vidro tratado com acetato de etila. Assim como para os tratamentos anteriores, é possível verificar regiões com partículas residuais de PVB. Nas figuras 23b e 23c é possível visualizar também a presença de manchas residuais possivelmente de PVB.

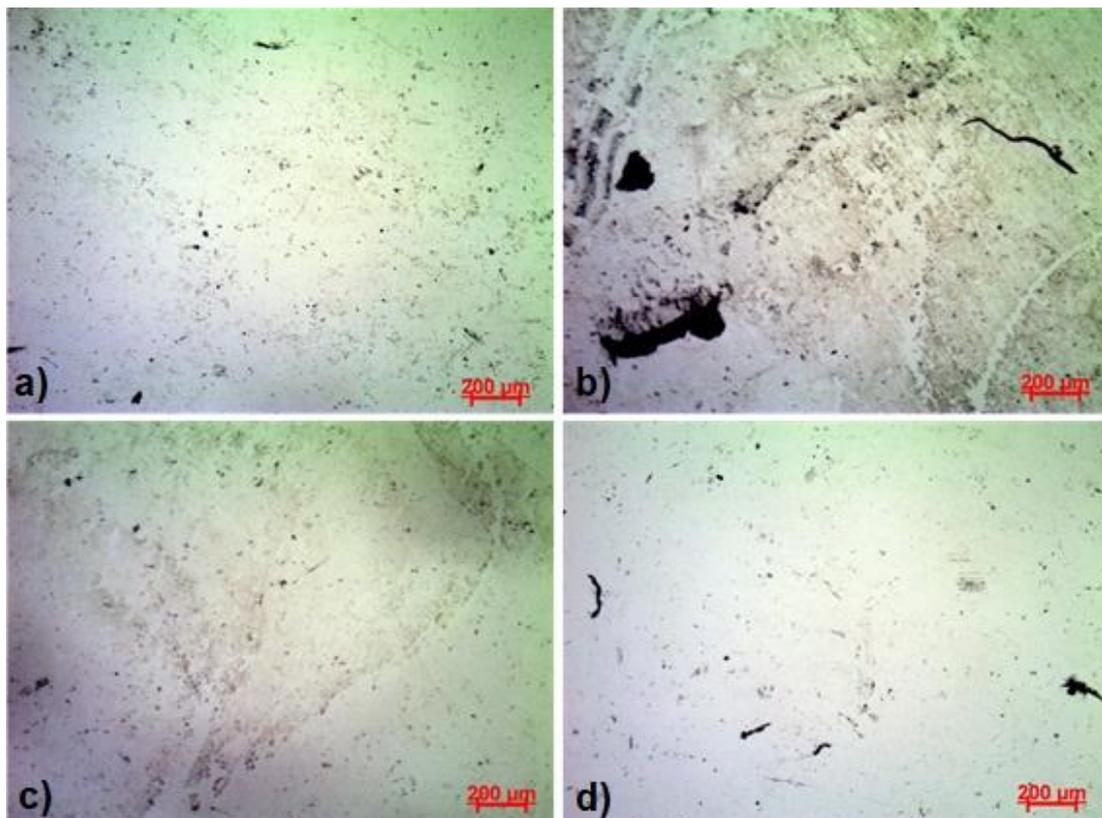


Figura 23 – Micrografias da superfície do vidro após tratamento com acetato de etila em diferentes amostras a-d (aumento de 5x).

A figura 24 apresenta as micrografias do vidro tratado com dimetilformamida. Da mesma forma que os outros beneficiamentos, a superfície dos vidros tratados apresenta regiões limpas, apenas com riscos consequentes do próprio processo como visto na figura 24d e manchas que indicam ainda a presença de PVB residual, como se vê na figura 25c.

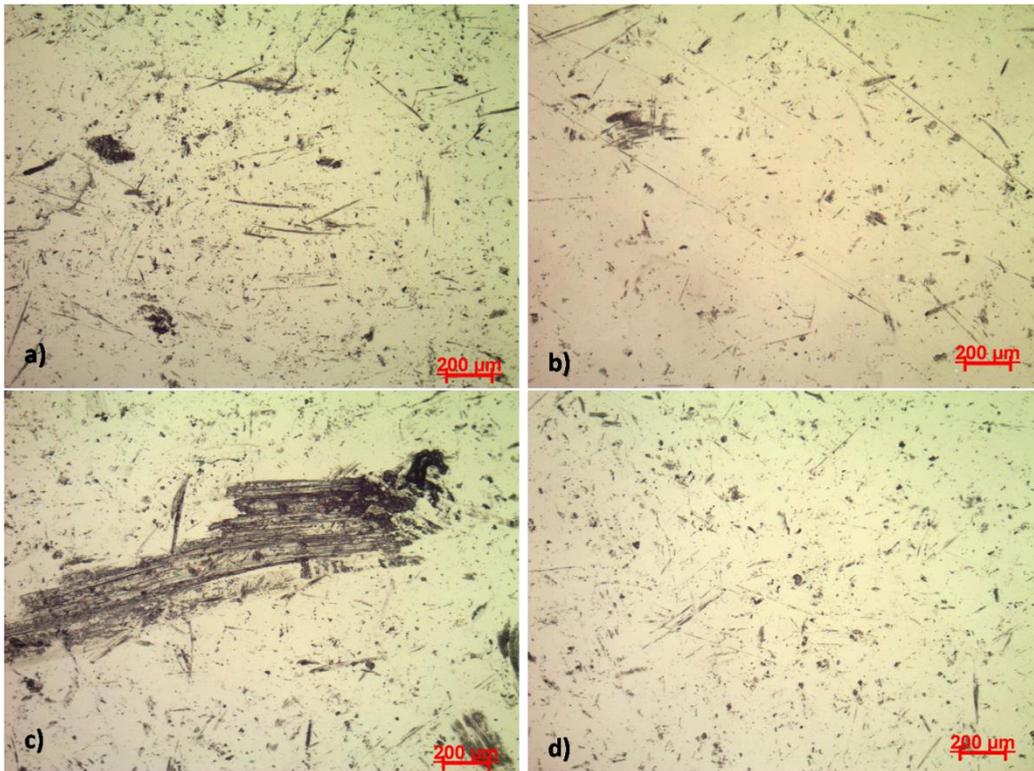


Figura 24 - Micrografias da superfície do vidro após tratamento com dimetilformamida em diferentes amostras a-d (aumento de 5x).

4.1.3. Análises de Transmitância no UV-VIS

Para as amostras cujos resultados serão apresentados a seguir, foram analisados de 7 a 15 fragmentos de vidro para cada beneficiamento feito. Aqui serão apresentados até 6 espectros para facilitar a discussão.

Na figura 25, apresentamos o espectro de transmitância de um vidro plano comercial sem PVB (2 medições na mesma amostra). É possível observar que o vidro comercial sem PVB transmite de ≈ 78 a 83% , na faixa do visível entre 450 e 600 nm, conforme reportado na literatura [39]. Também verifica-se que a região de infravermelho detectada pelo aparelho (700 a 900nm) apresenta valores que variam de 60 a 40% em transmitância.

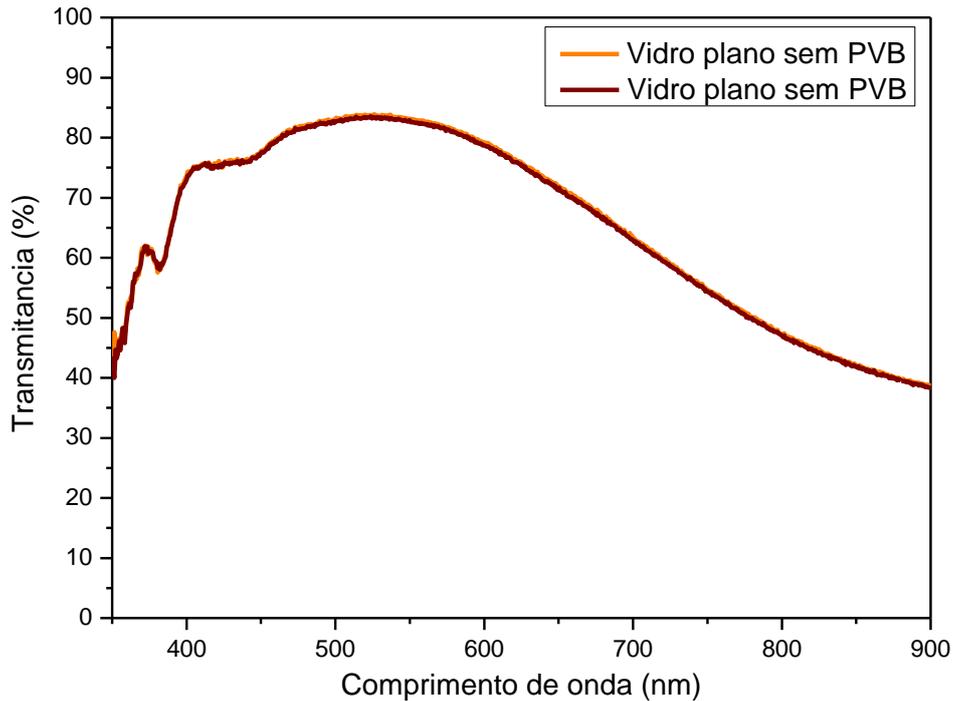


Figura 25 - Transmitâncias do vidro laminado comercial sem PVB.

Na figura 26 apresentamos o gráfico de transmitância do vidro laminado comercial com o PVB incolor (2 medições na mesma amostra), para comparação. Na região do visível, a transmitância atinge valor máximo de $\approx 83\%$, 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 [39].

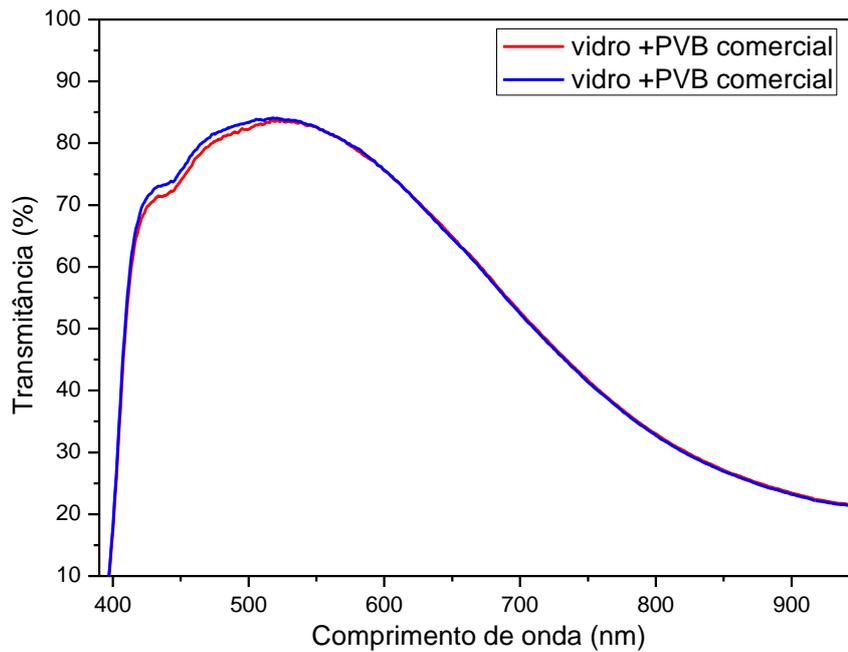


Figura 26- Transmitâncias do vidro laminado comercial com a película de PVB.

A figura 27 apresenta o gráfico de transmitância por comprimento de onda para as amostras beneficiadas com álcool etílico (medições em diferentes amostras). Tendo a amostra 2 (de cor azul, indicada no gráfico) como curva média, a transmitância máxima obtida foi de aproximadamente 78% em 526 nm.

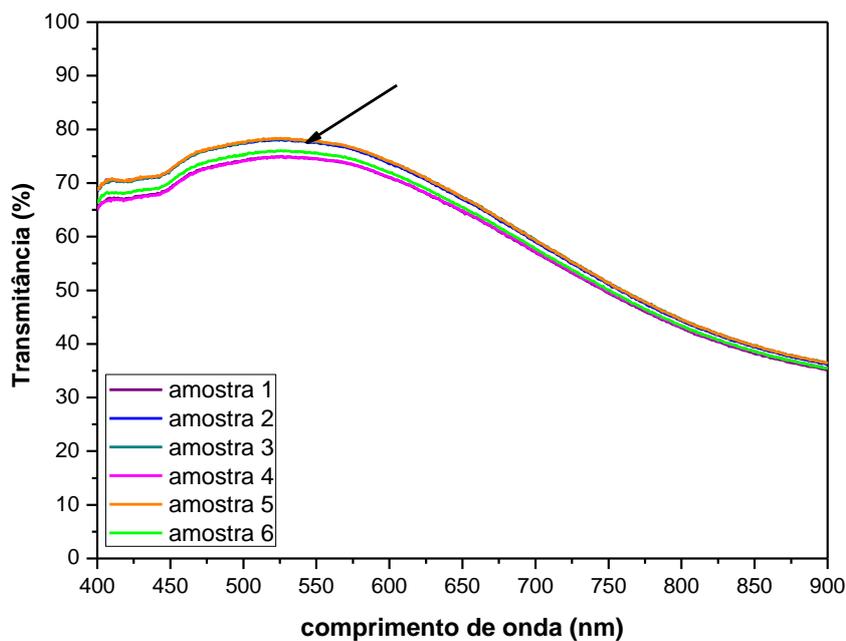


Figura 27 - Transmitâncias do vidro após dissolução em etanol por 7h40min.

O gráfico de transmitância por comprimento de onda para as amostras beneficiadas com lactato de etila da figura 28, apresenta uma transmitância máxima de $\approx 75\%$ para amostra 6 (de cor verde, indicada na figura) em 530 nm.

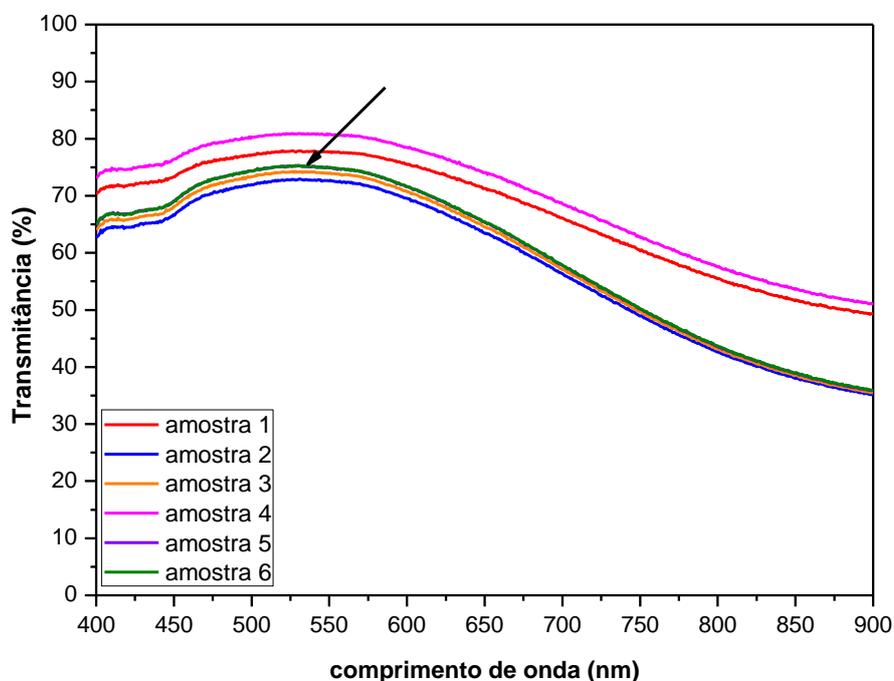


Figura 28 - Transmitâncias do vidro após dissolução em lactato de etila por 10h10.

A figura 29 apresenta o espectro de transmitância das amostras beneficiadas com acetato de etila (medições em diferentes amostras). Tendo a amostra 5 como curva média (cor azul claro), foi obtido valor de transmitância máxima de 80% em 520 nm.

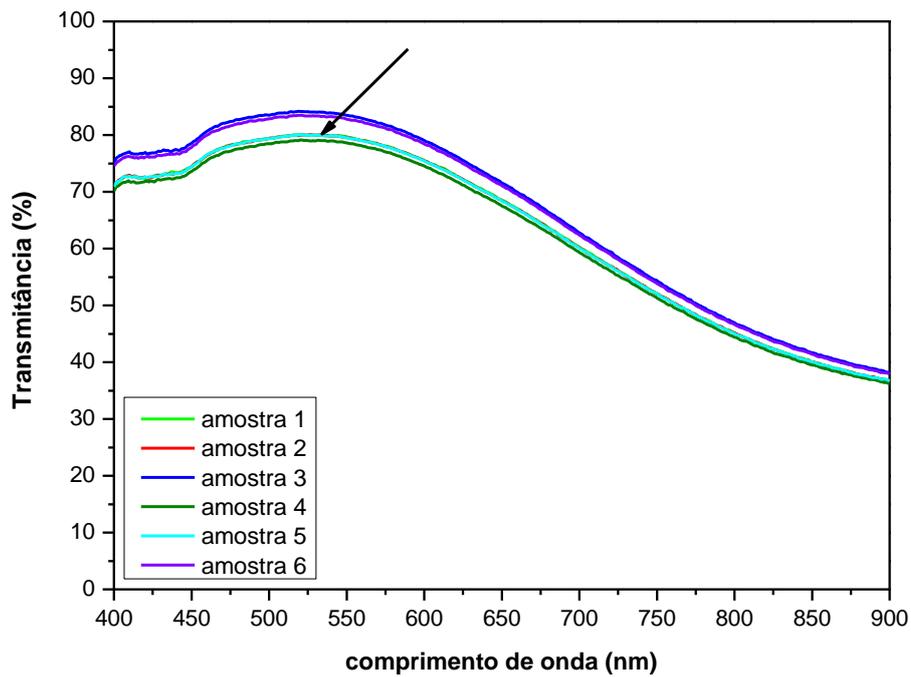


Figura 29 - Transmitâncias do vidro após dissolução em acetato de etila por 10h12.

A figura 30 apresenta o espectro de transmitância das amostras beneficiadas com dimetilformamida. Para uma curva média (amostra 2, de cor roxa, indicada no gráfico), foi obtido valor de transmitância máxima de 83% em 521 nm.

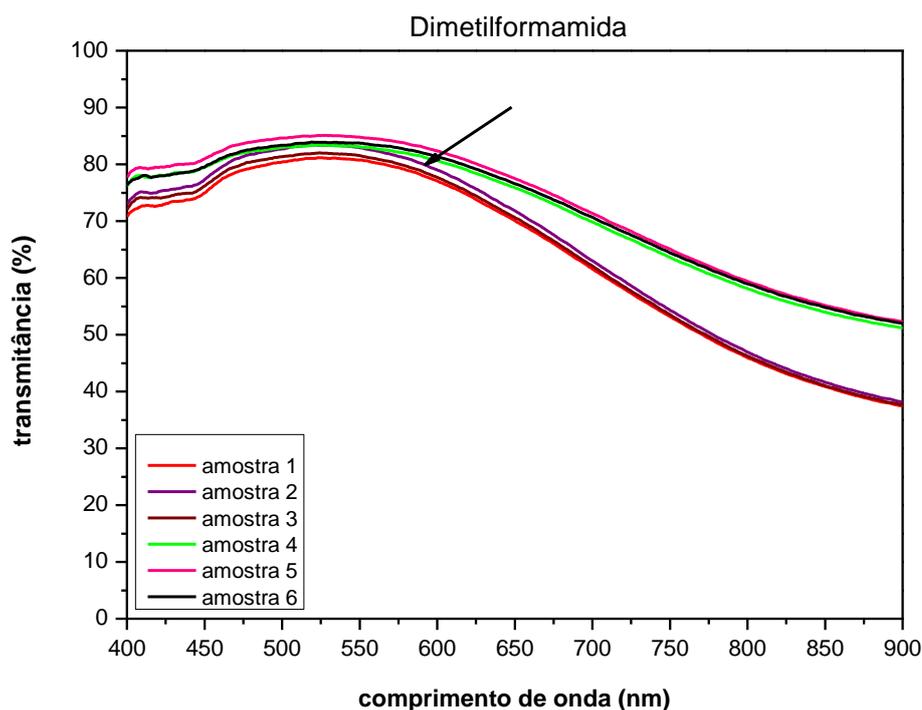


Figura 30 - Transmitâncias do vidro após dissolução em dimetilformamida por 4h.

Dos resultados apresentados nas figuras 27 a 30, o lactato de etila se mostrou o solvente menos promissor, porque o valor máximo de transmitância está abaixo do valor mínimo para os vidros planos. Já os vidros beneficiados com dimetilformamida foram os mais promissores, apresentando transmitância igual aos valores de literatura (83%) com menor tempo de processo.

Entretanto, esses valores não podem ser considerados de forma absoluta na análise, porque não é só a presença de PVB residual que acarreta na diminuição da transmitância. Outros fatores, como a ocorrência de riscos e defeitos superficiais gerados no vidro pelo desgaste e atrito durante o beneficiamento, provocam diminuição nos valores de transmitância, mas não comprometem a reciclabilidade do vidro. Dessa forma, outras caracterizações complementares precisam ser feitas para uma melhor avaliação do processo.

4.1.4. Análise Termogravimétrica

A imagem 31, a seguir, apresenta o gráfico de TG obtido para o vidro laminado sem beneficiamento químico, usado como referência para avaliar as perdas de massa do polímero em função do aumento de temperatura. Para essa amostra foi selecionado um pedaço pequeno de vidro laminado com PVB. Ressalta-se que nesta amostra o teor de vidro é muito maior que o do polímero, cujo resíduo pretendíamos analisar.

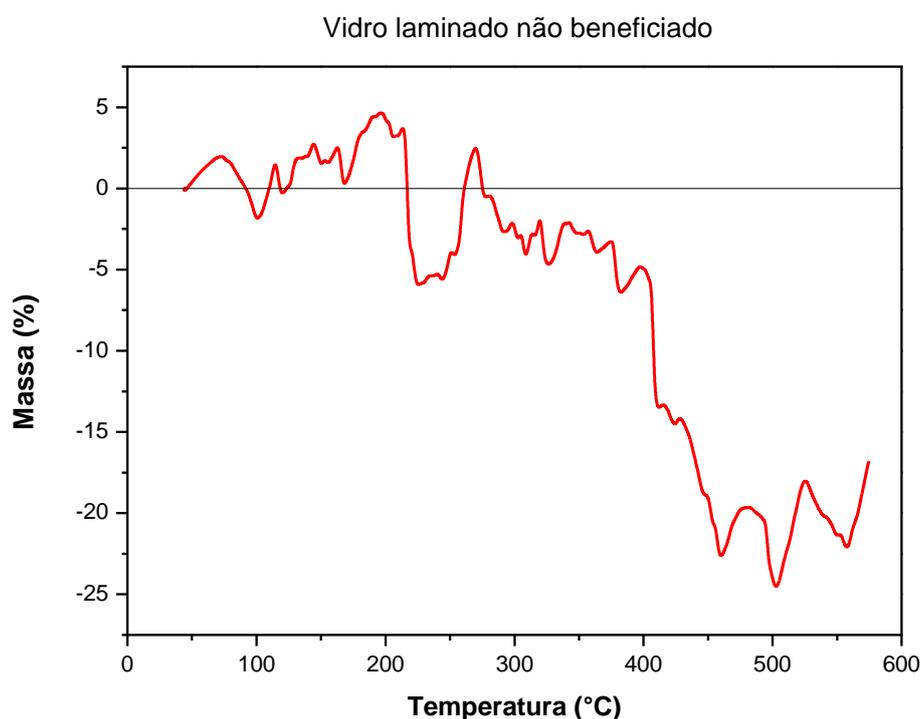


Figura 31 – Curva TG do vidro laminado sem beneficiamento químico (referência).

Pode-se observar que gráfico da figura 31 apresenta bastante ruído. Esses ruídos podem ser atribuídos a três fatores: as condições do laboratório onde o equipamento de análise se encontra, porque a termobalança é muito sensível, então qualquer perturbação no ambiente pode gerar ruídos nas medidas; o fato de estarmos investigando a presença de um elemento que se apresenta em pouca quantidade em relação à massa total da amostra; e devido a rápida taxa de aquecimento adotada, que resulta em amplitudes de ruídos maiores se há qualquer perturbação na análise. Mesmo assim, usaremos tais resultados para avaliar a remoção do polímero nas amostras analisadas.

A figura 32 apresenta a análise termogravimétrica feita em trabalho anterior do grupo no mesmo equipamento, apenas na amostra de PVB puro. Isso reforça que possivelmente o segundo fator apontado foi o mais determinante. As setas indicam o eixo y para cada curva, onde a curva vermelha representa a perda de massa da amostra durante o ensaio, e a curva azul refere-se à derivada primeira da variação da massa.

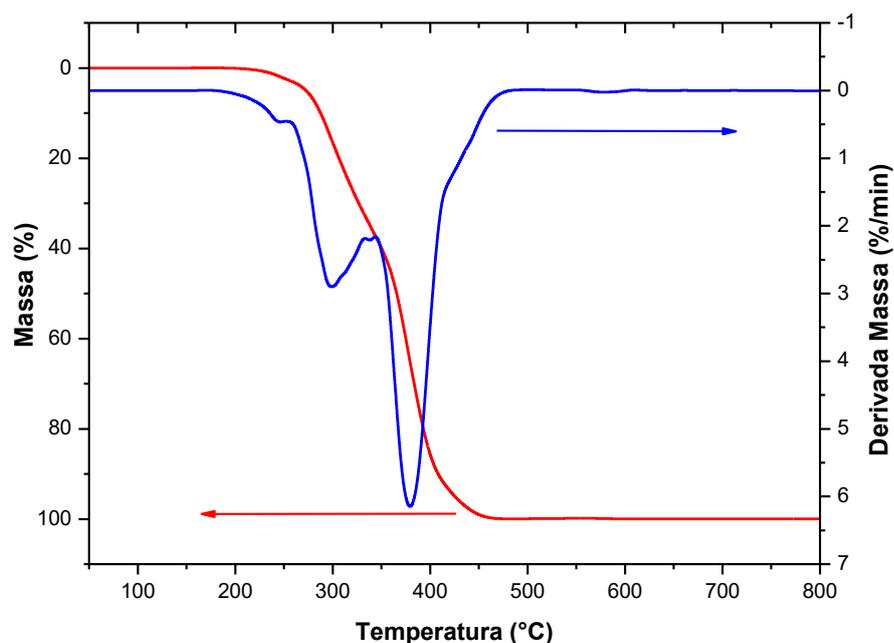


Figura 32 – Curva TG do PVB comercial [24].

Os gráficos apresentados nas figuras 31 e 32 apresentam similaridade apesar da presença de ruído da amostra do vidro laminado.

Na TG apresentada para o vidro laminado da figura 31, é possível observar que há uma perda inicial de massa em torno dos 260°C, chegando a uma perda de aproximadamente 4% em 308°C, e uma segunda região a partir dos 375°C, chegando à perda de 22,5% em 460°C. Esse último valor indica a proporção em massa de PVB que havia nessa amostra.

O comportamento das curvas vistas para degradação do PVB é consonante com a literatura, que indica início da perda de massa em 260°C até aproximadamente 500°C [19].

O pico em aproximadamente 260°C está relacionado com a perda do plastificante. Em 277°C os grupos OH se separam da estrutura na forma de

água. O grupo butiral é degradado a 390°C como também, o grupo acetato que é liberado a uma temperatura superior a 380°C [40].

Segundo a literatura, os principais produtos voláteis são observados a temperaturas acima de 260°C, onde inicialmente butiraldeído e buteno são produzidos pela decomposição do grupo butiral, seguida pela decomposição do grupo acetato [19].

Ainda segundo artigos consultados, o primeiro pico da curva TG, em cerca de 260°C e 340°C, também corresponde à evaporação de parte do plastificante. O segundo pico pode ser atribuído à degradação total do PVB, iniciando-se em aproximadamente 350°C até 500°C[14].

As curvas de TG das amostras beneficiadas com álcool etílico e com dimetilformamida são apresentadas nas figuras 33 e 34.

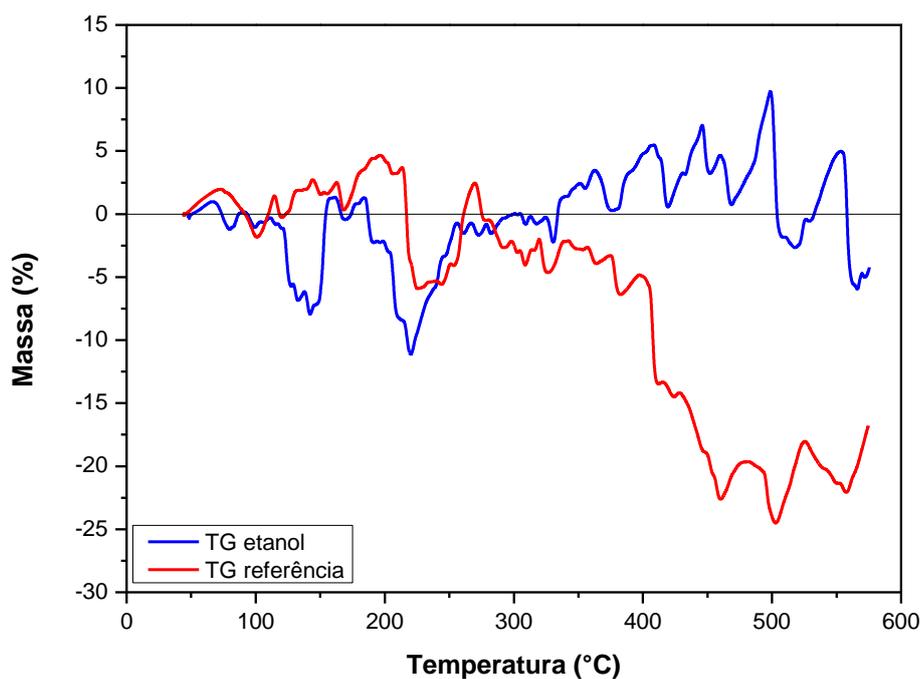


Figura 33 - Curvas TG para vidro beneficiado com etanol e referência.

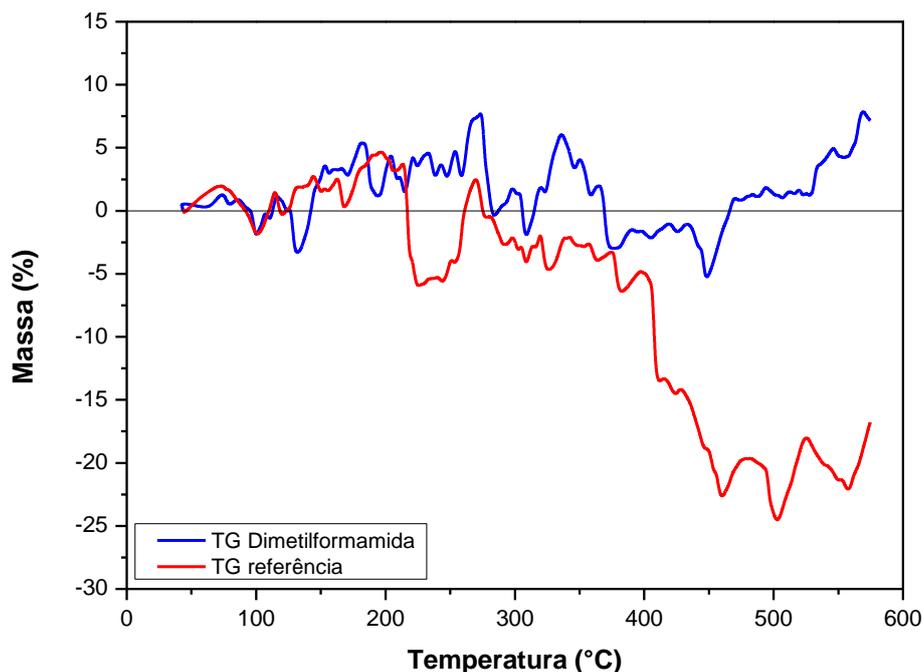


Figura 34 - Curvas TG para vidro beneficiado com dimetilformamida e referência.

Nas figuras 33 e 34, as curvas indicam variações de massa de até 10% (superior e inferior) que podem ser entendidas apenas como ruído, porque as curvas fazem esse desvio, mas voltam para a linha do 0%. Em nenhuma das duas regiões, onde há perda de massa por degradação do PVB na curva de referência, o comportamento é observado nas curvas dos vidros beneficiados. Como as curvas de ambas as amostras estão próximo de 0% para as temperaturas 460°C (para dimetilformamida) e 500°C (para o etanol), isso indica que não houve perda de massa detectável, e que provavelmente não há PVB residual nas amostras.

O objetivo das análises termogravimétricas foi detectar se havia PVB residual nas amostras de vidros beneficiadas pelos diferentes solventes, para avaliar a efetividade do procedimento adotado. Conforme mencionado na metodologia, as amostras analisadas continham cerca de 120mg e o limite de detecção do aparelho disponível no LPCM é de 10 µg. Portanto, seria necessária a presença de teores residuais superiores a 0,0083% para que o aparelho os detectasse. Sendo assim, a ausência de perda de massa entre 260°C até 500°C para os solventes analisados, indicam que se havia alguma

parcela residual de PVB nas amostras, o teor era inferior ao detectável pelo aparelho.

As análises termogravimétricas para as amostras beneficiadas com lactato de etila e acetato de etila também foram feitas, mas optou-se por não apresentar os gráficos plotados, devido à presença de ruídos com magnitudes muito superiores às dos ruídos na amostra de referência. Contudo, o comportamento da curva na linha próximo de 0% de perda de massa em temperaturas entre 450-500°C também foi observado, permitindo deduzir que os resultados obtidos com esses beneficiamentos foram satisfatórios.

4.2. 2º Método

4.2.1. Beneficiamento Químico

Na primeira tentativa de delaminação com solução alcalina, foram inicialmente usados 20 g de amostra e 200 mL de solução de NaOH 0,04 g/mL, na chapa aquecedora, sob agitação. A temperatura era frequentemente medida, apresentando valor próximo de 90°C. Depois de uma hora já foi possível observar os fragmentos de PVB se desprendendo dos cacos de vidro. Após aproximadamente uma hora, também foi necessário adicionar mais solução (100 mL) devido às perdas do sistema aberto. Ao final de duas horas, com todos os fragmentos já separados, o vidro foi coletado, transferido para uma placa de Petri e deixado na capela. Como não foi feita nenhuma lavagem prévia, ocorreu o ataque químico na superfície do vidro. A figura 35 apresenta imagens do vidro após a secagem.



Figura 35 - Cacos de vidro após delaminação com solução de NaOH, sem lavagem posterior.

A figura 35 à esquerda, evidencia como a transparência do vidro está comprometida. À direita é possível verificar áreas brancas, que são atribuídas a depósito de NaOH residual. Foram feitos beneficiamentos posteriores com etanol e acetato de etila com o vidro dessa maneira. Também foram testados o acetato de butila e a dimetilformamida, em novas amostras, e neste caso, logo após a delaminação estas foram lavadas com água deionizada, o que reduziu os efeitos do ataque químico nos cacos.

Avaliando visualmente a aparência dos cacos, para todos os beneficiamentos com delaminação prévia, os resultados foram semelhantes e os cacos pareciam livres de qualquer partícula de PVB.

4.2.2. Análises por Microscopia Óptica

Todas as amostras que sofreram este processo de delaminação apresentaram o mesmo padrão nas análises nas imagens obtidas por microscopia óptica. O lado do vidro em que a película estava anteriormente aderida apresentou melhor visualização, com pequenos resíduos escuros em algumas amostras, possivelmente indícios de resíduos de PVB. Já o lado oposto do vidro apresentou muitas manchas, que podem ser atribuídas ao ataque químico provocado pela solução alcalina. Contudo, para fins de reprocessamento e reciclagem da amostra, o ataque alcalino não representa

prejuízos para o vidro. A figura 36 mostra as micrografias das amostras após a etapa de delaminação, sem lavagem posterior. As imagens das figuras 36c e 36d são das faces dos vidros onde havia o PVB, pois percebe-se que a visualização é melhor.

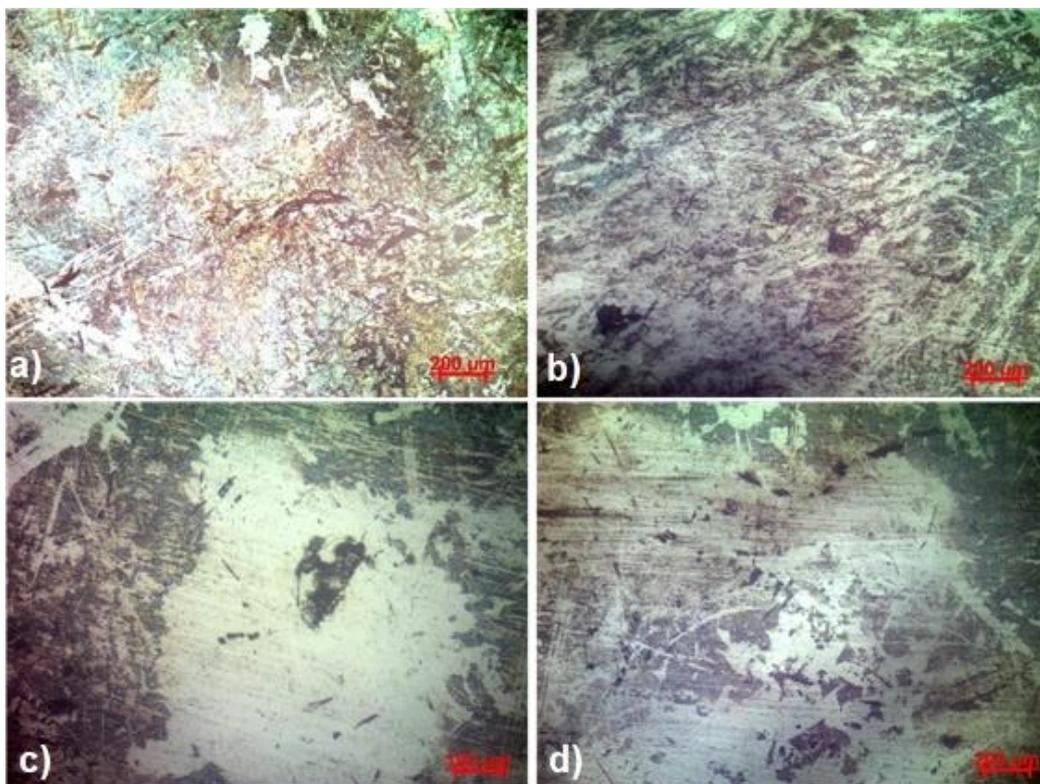


Figura 36 – Micrografias das superfícies do vidro (ambas as faces) após delaminação com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (aumento de 5x).

As micrografias apresentadas na figura 37 são referentes às amostras após beneficiamento com etanol, por uma hora. A figura 37c corresponde à superfície do lado oposto ao PVB, e é possível verificar como o ataque alcalino foi mais significativo. Comparando com as micrografias das amostras beneficiadas apenas com etanol, sem a delaminação, vê-se que ainda há uma quantidade significativa de resíduos, indicando a necessidade de mais tempo de dissolução. Nessa primeira hora foi gasto 450 mL de etanol, mas foi feita uma tentativa de usar um béquer maior, o que implicou em mais perda por volatilização. A temperatura média do processo foi de $78,5^{\circ}\text{C}$.

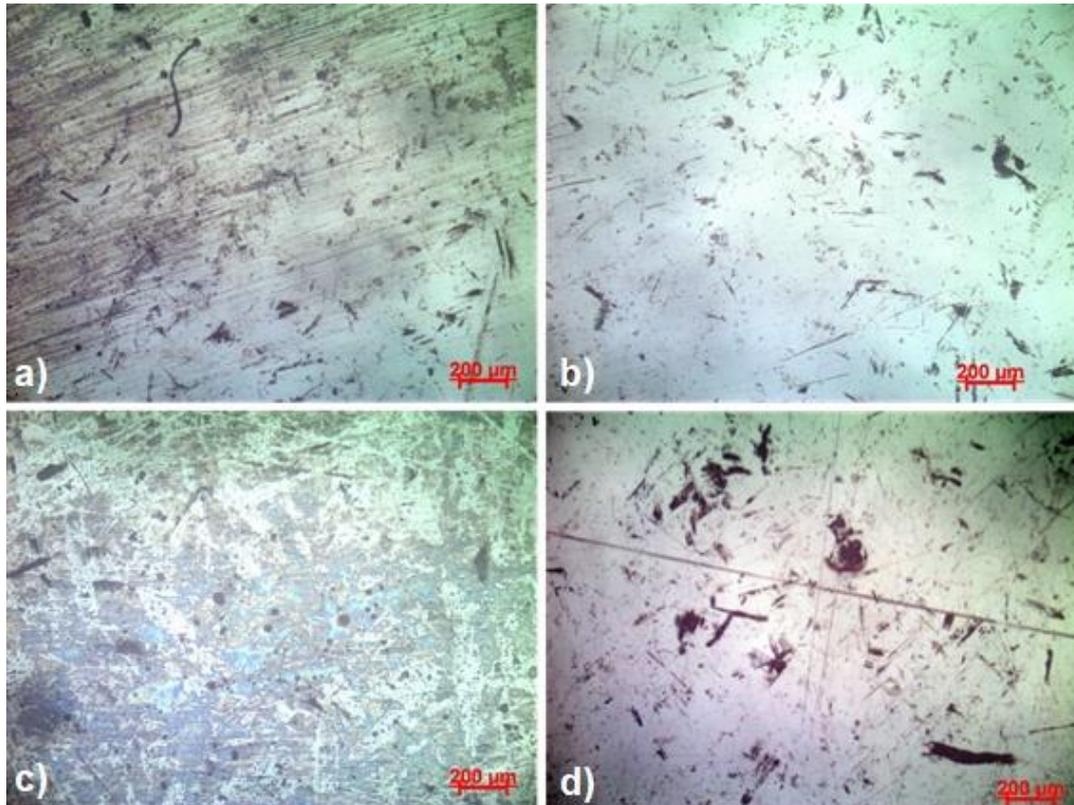


Figura 37 – Micrografias das superfícies do vidro após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$ e posteriormente com etanol por 1h (aumento de 5x).

A seguir, na figura 38, são apresentadas as micrografias das amostras beneficiadas com acetato de etila por uma hora. Foi gasto 220 mL de solvente e a temperatura média de processo foi 62°C . A figura 38d corresponde a amostra com maior área de ataque alcalino.

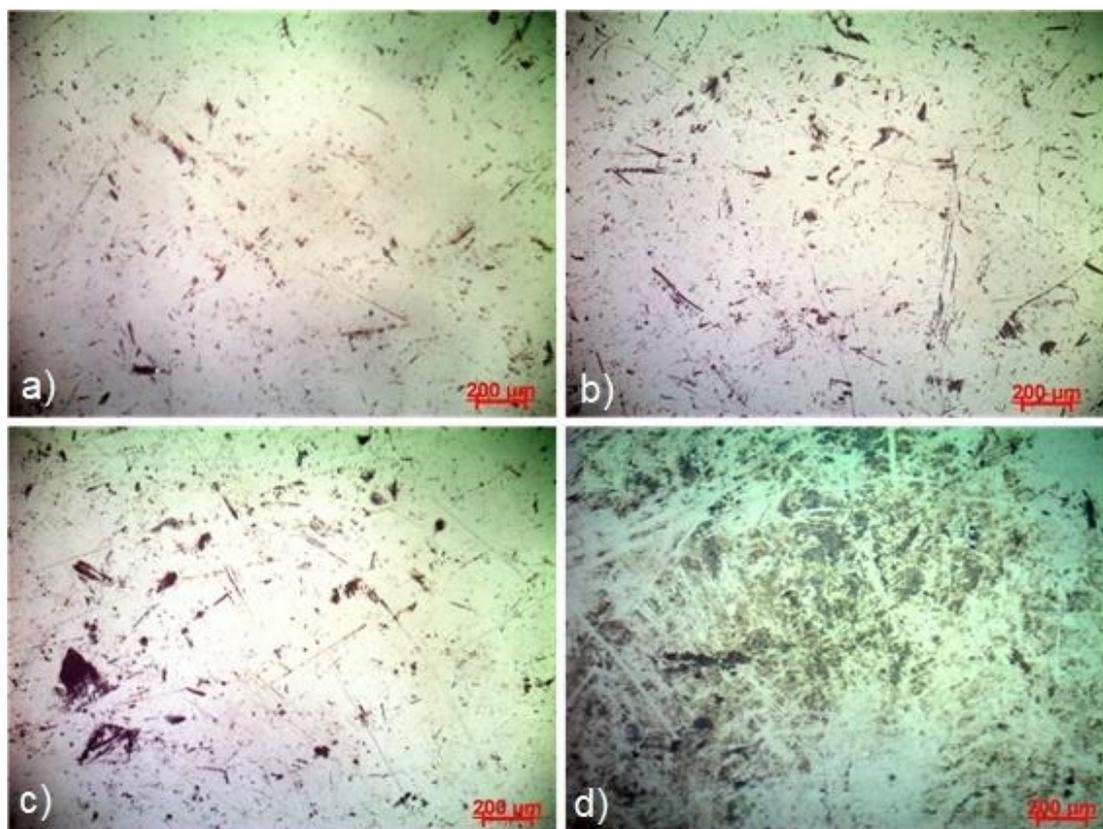


Figura 38 - Micrografias das superfícies do vidro após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$ e posteriormente com acetato de etila por 1h (aumento de 5x).

As amostras tratadas com acetato de etila apresentavam regiões mais limpas, mas ainda com resíduos de PVB aparentes. Então decidiu-se repetir o processo por mais uma hora. O resultado se apresenta na figura 39. A temperatura média de processo foi de $62,6^{\circ}\text{C}$ e o volume gasto foi de 235 mL.

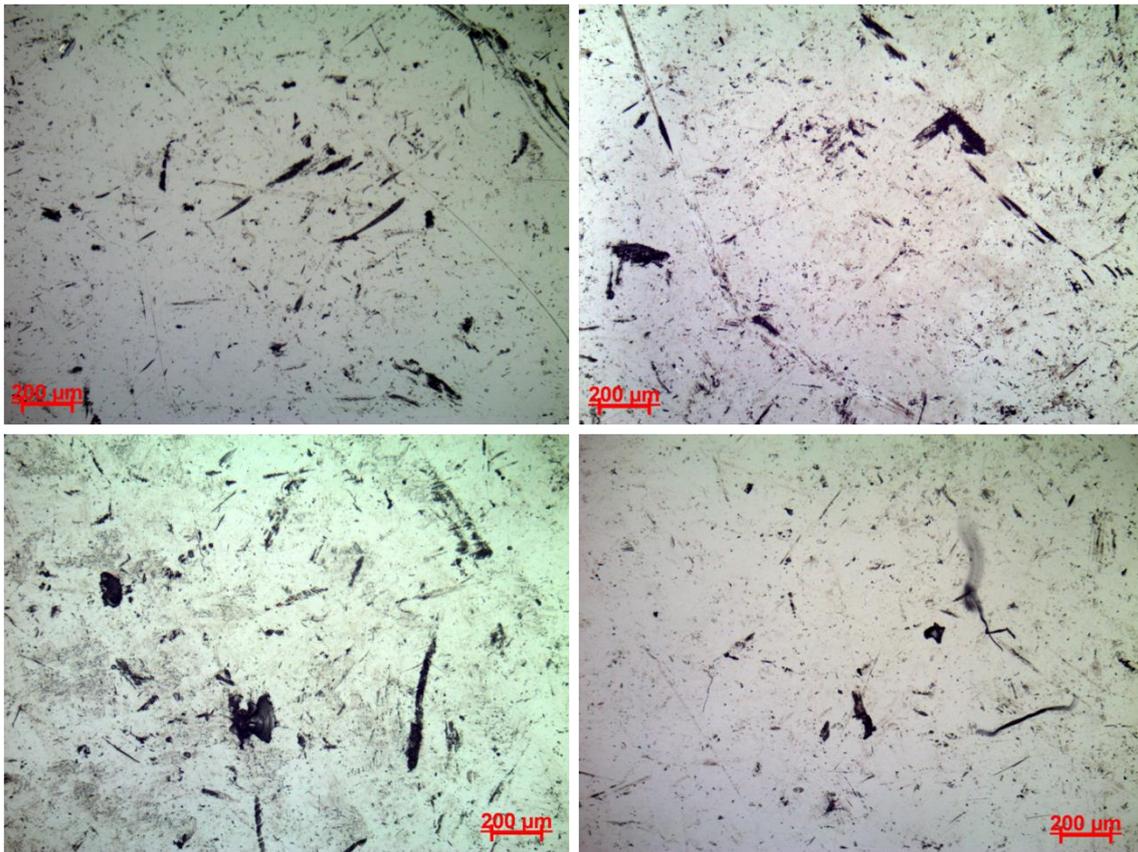


Figura 39 – Micrografias das superfícies do vidro após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$ e posteriormente com acetato de etila por 2h (aumento de 5x).

O teste seguinte teve como alteração a lavagem dos vidros assim que a delaminação foi finalizada, a fim de tentar diminuir a quantidade de manchas, ocasionada pelo ataque em meio alcalino do vidro. A figura 40 apresenta as micrografias dessas amostras, antes da dissolução em solvente.

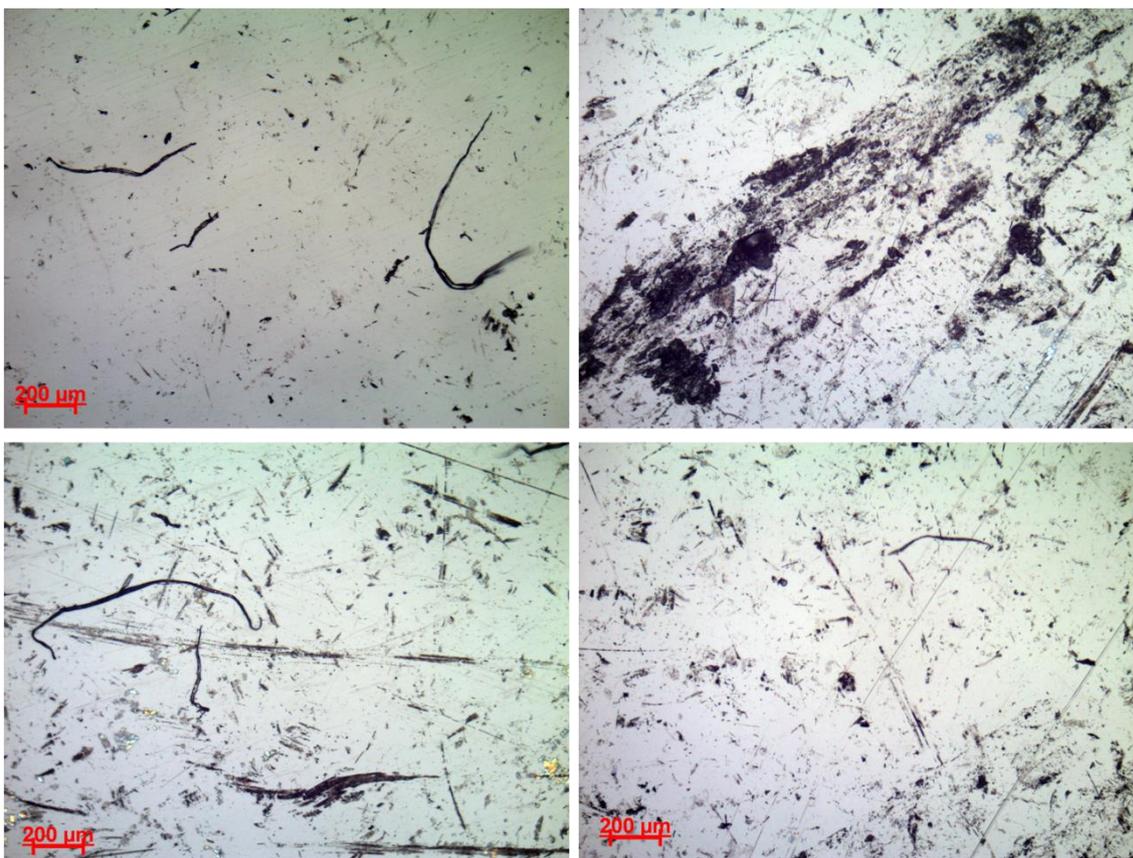


Figura 40 - Micrografias das superfícies do vidro após delaminação com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ e posteriormente lavados com água deionizada (aumento de 5x).

A figura 40 evidencia como a quantidade de manchas foi significativamente reduzida com a lavagem, mas a quantidade de particulados escuros indicando presença de resíduos remanescentes de PVB aponta a necessidade de beneficiamento posterior, a fim de dissolver essas partículas, o que é feito com os solventes orgânicos. Para amostras que passaram por lavagem após a delaminação foram usados o acetato de butila e a dimetilformamida.

Foi feito um primeiro beneficiamento no acetato de butila por uma hora, e em seguida, os testes de caracterização (microscopia e transmitância) para checar se o tempo foi suficiente ou se haveria necessidade de repetir o processo. A quantidade de reagente utilizada foi aproximadamente 200 mL e a temperatura média de processo foi 98°C. A figura 41 apresenta as micrografias desse processo, onde as figuras 41a e 41c estão com aumento de 10 vezes, e

figuras 41b e 41d, 5 vezes. As figuras 41b e 41c mostram como ainda há resíduos de PVB nas amostras.

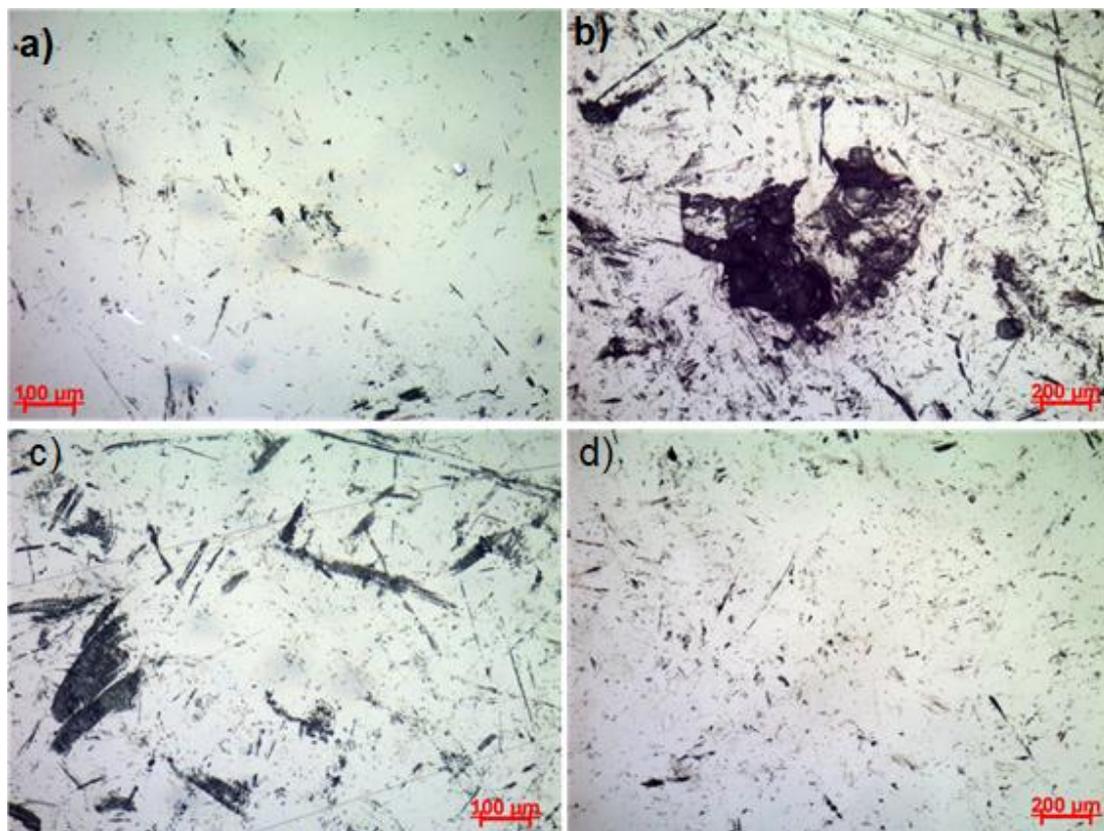


Figura 41 - Micrografias das superfícies do vidro após delaminação com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ e posteriormente com acetato de butila por 1h (onde a e c representam aumentos de 5x e b e d aumentos de 10x).

O tratamento com dimetilformamida foi feito por uma hora. Após este tempo de dissolução, algumas amostras foram separadas para serem submetidas a um processo adicional por mais uma hora. No total foram gastos aproximadamente 135 mL de reagente, e a temperatura média do processo foi aproximadamente 100°C . A figura 42 mostra as micrografias dos vidros após duas horas de beneficiamento. A figura 42d apresenta a micrografia da face do vidro mais atacada pelo reagente alcalino, com mais manchas e riscos. Outras amostras analisadas evidenciaram superfícies mais limpas, apenas com pequenos particulados escuros indicando resíduos remanescentes de PVB.

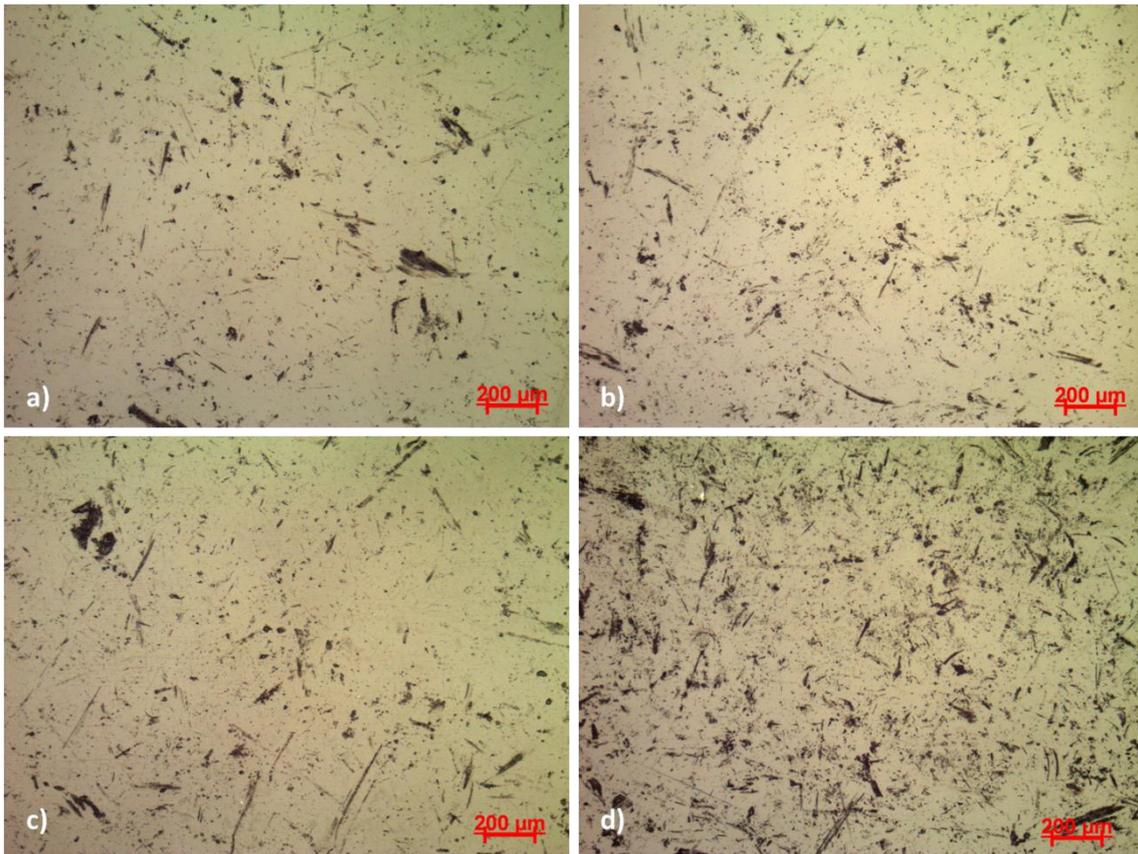


Figura 42 - Micrografias das superfícies do vidro após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$ e posteriormente com dimetilformamida por 2h (aumento de 5x).

As imagens das figuras 37a 43 evidenciaram que as amostras do vidro após delaminação apresentaram suas superfícies limpas, mas ainda apresentou resíduos de PVB. No entanto, considerando a área analisada em relação ao teor de resíduo, podemos considerar que o processo foi eficiente. Além disso, os resíduos encontrados podem estar depositados sobre a superfície sem apresentar a aderência inicial.

4.2.3. Análises de Transmitância no UV-VIS

Para as amostras cujos resultados serão apresentados a seguir, foram analisados de 7 a 15 fragmentos de vidro para cada beneficiamento feito. Conforme mencionado anteriormente, serão apresentados até 6 espectros nos gráficos para facilitar a análise. Os espectros a serem apresentados a seguir são das análises de transmitância das amostras beneficiadas após delaminação.

A figura 43 representa o gráfico de transmitância por comprimento de onda das amostras após a delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$, sem etapa de lavagem.

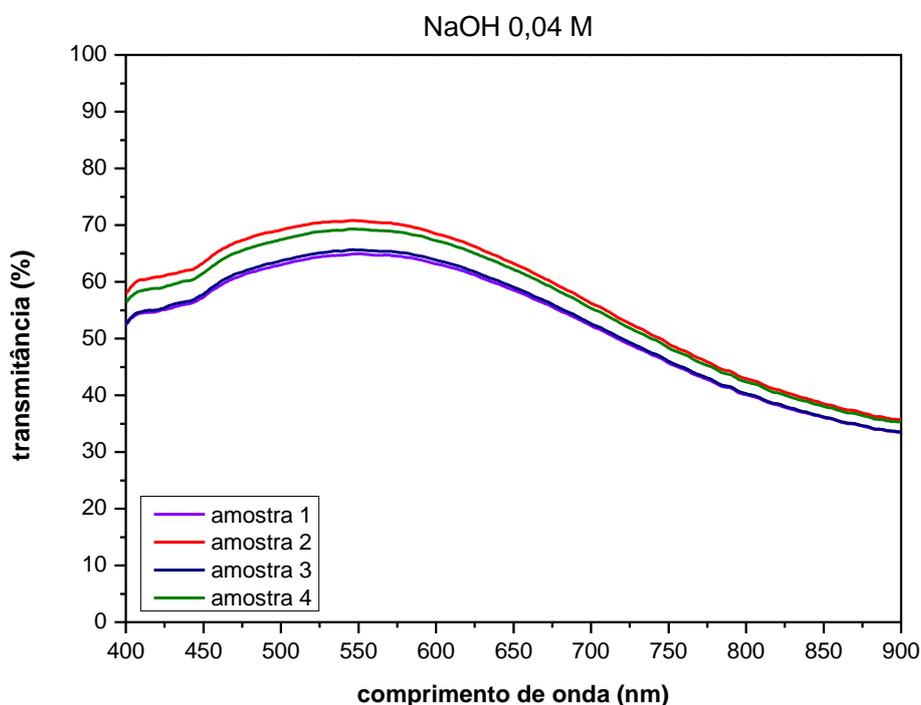


Figura 43 – Transmitâncias do vidro após a delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$, e sem etapa de lavagem.

As amostras analisadas na figura 43 apresentaram uma transmitância máxima em $\approx 65,6\%$, valor bem abaixo do mínimo necessário aos vidros planos, evidenciando a necessidade do beneficiamento posterior com os solventes orgânicos.

Os gráficos da figura 44 representam os espectros das amostras delaminadas com $\text{NaOH}_{(aq)}$ e lavadas em seguida. A amostra 4 (curva média de cor verde indicada no gráfico) apresenta transmitância máxima de $\approx 77\%$. Esse aumento de transmitância era um resultado esperado, uma vez que as manchas provocadas pelo ataque alcalino acabam influenciando na transparência do vidro.

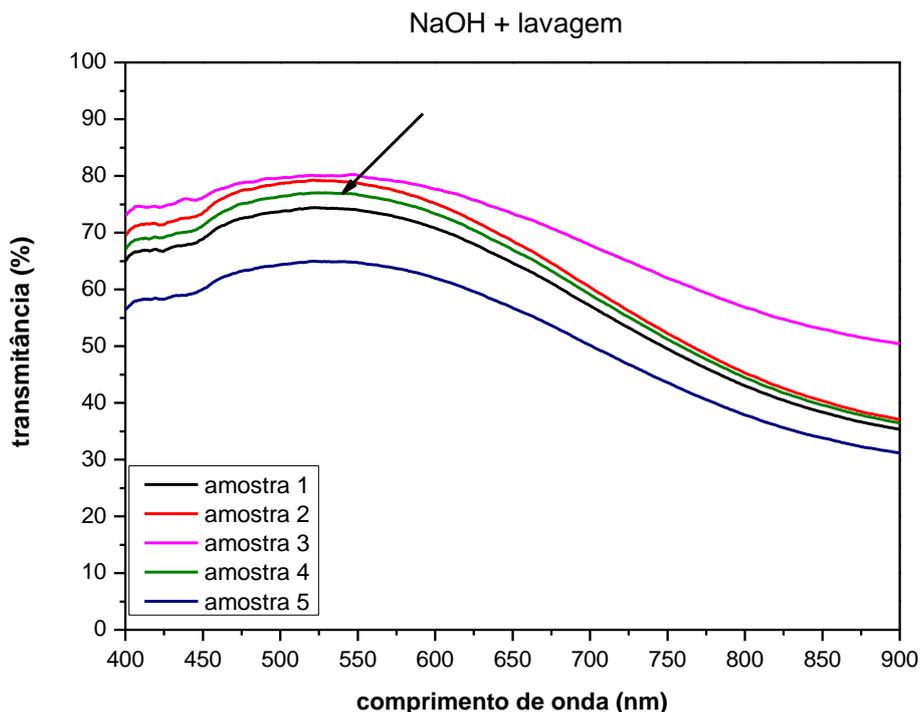


Figura 44 - Transmitâncias do vidro após a delaminação com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$, e após etapa de lavagem.

A figura 45 apresenta o espectro de transmitância das amostras beneficiadas com etanol por uma hora após delaminação com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$. Admitindo-se a amostra 4 (de cor roxa, indicada no gráfico) como curva média, temos como transmitância máxima $\approx 79\%$. Este valor obtido está dentro do esperado e evidencia que houve remoção significativa do PVB. Comparando-se com o beneficiamento realizado apenas com solvente, os resultados são positivos, pois com apenas três horas de processo (duas de delaminação somado a uma hora de dissolução) foi atingido um resultado melhor que o processo anterior (sem delaminação com NaOH e somente solventes orgânicos), que além disso, necessitavam de tempos mais longos (superiores a 7h40).

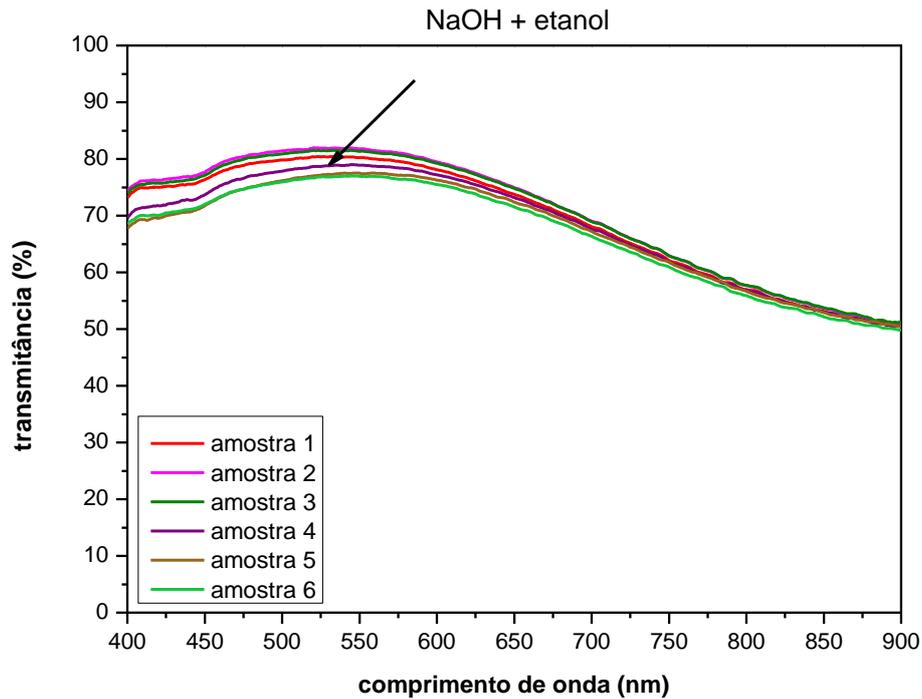


Figura 45 - Transmitâncias do vidro tratados com etanol por uma hora após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$.

A figura 46 apresenta o espectro de transmitância das amostras beneficiadas com acetato de etila por uma hora após delaminação com NaOH .

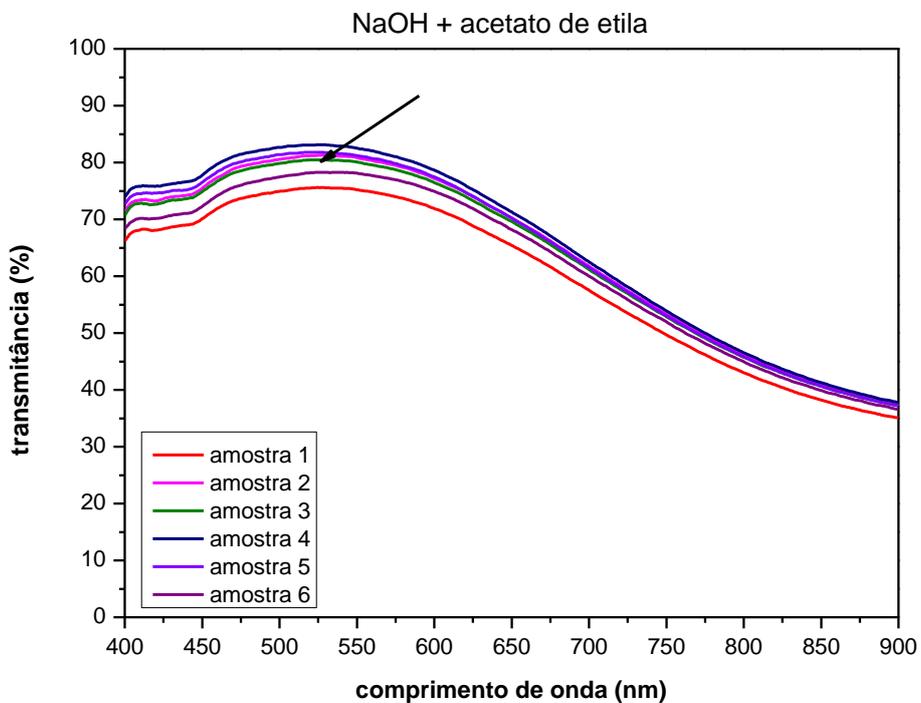


Figura 46 - Transmitâncias do vidro tratados com acetato de etila por uma hora após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$.

Vê-se que a transmitância da amostra 3 (de cor verde, indicada no gráfico) teve valor máximo de $\approx 80,3\%$. Verifica-se também pequeno aumento do valor máximo com relação ao beneficiamento feito apenas com o solvente, além da significativa diminuição no tempo de processo e volume gasto de reagentes. Para esse solvente, foi testado um processo adicional por mais uma hora a fim de comparar os resultados. A figura 47 mostra o gráfico após beneficiamento por duas horas.

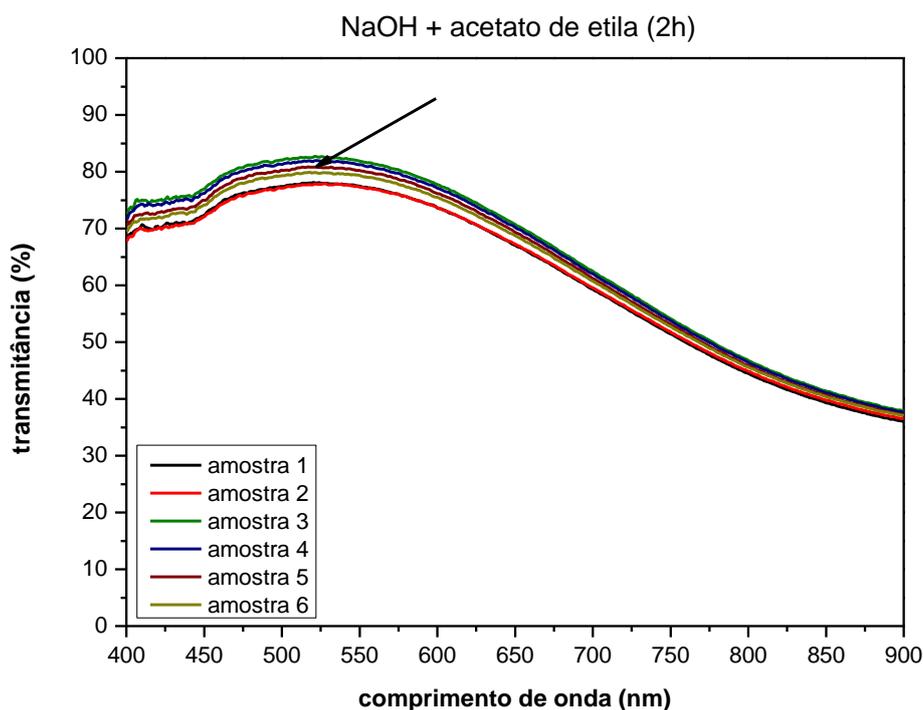


Figura 47 – Transmitâncias dos vidros tratados com acetato de etila por duas horas após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$.

Tendo a amostra 5 (de cor vinho, indicada no gráfico) como curva média, a transmitância máxima atingida foi de $80,8\%$ em aproximadamente 517 nm , apontando para uma pequena, porém existente, melhoria do resultado.

A figura 48 mostra o gráfico de transmitância gerado pelo beneficiamento com acetato de butila por uma hora. Tendo a amostra 6 (cor azul ciano, indicada no gráfico) como curva média, sua transmitância máxima foi de $80,5\%$ em 542 nm .

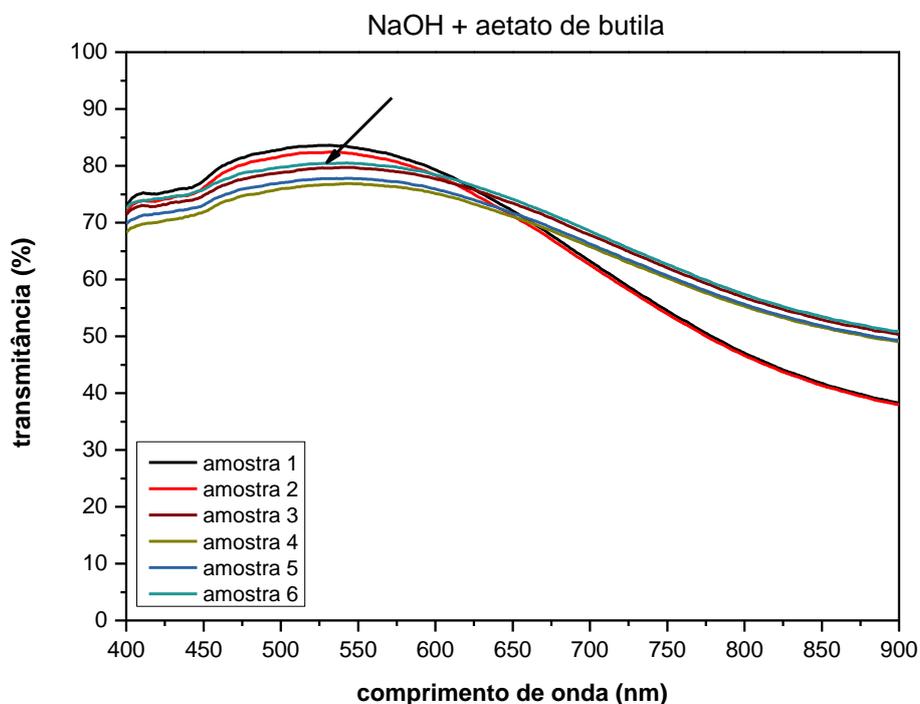


Figura 48 - Transmitâncias dos vidros tratados com acetato de butila por uma hora após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$.

A figura 49 apresenta o espectro de transmitância das amostras beneficiadas com dimetilformamida por uma hora após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$. A amostra 6 (de cor laranja, indicada no gráfico) obteve transmitância máxima de aproximadamente 74% em 544nm – o menor valor para os beneficiamentos feitos com essa rota.

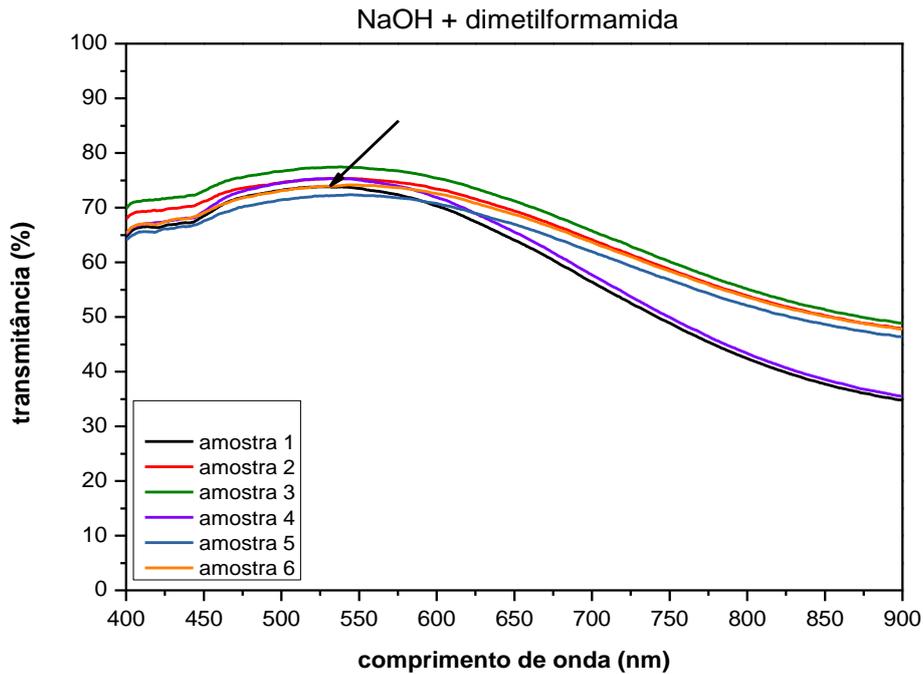


Figura 49 - Transmitâncias dos vidros tratados com dimetilformamida por uma hora após delaminação com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$.

Por fim, para esse reagente também foi feita a tentativa de repetir o processo por mais uma hora, para avaliar uma possível otimização dos resultados. A figura 50 apresenta o espectro de transmitância das amostras beneficiadas com dimetilformamida por duas horas após delaminação com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$. Tendo a amostra 5 (cor amarelo escuro, indicada no gráfico) como curva média, a transmitância máxima obtida foi de aproximadamente 76,5% em 533 nm.

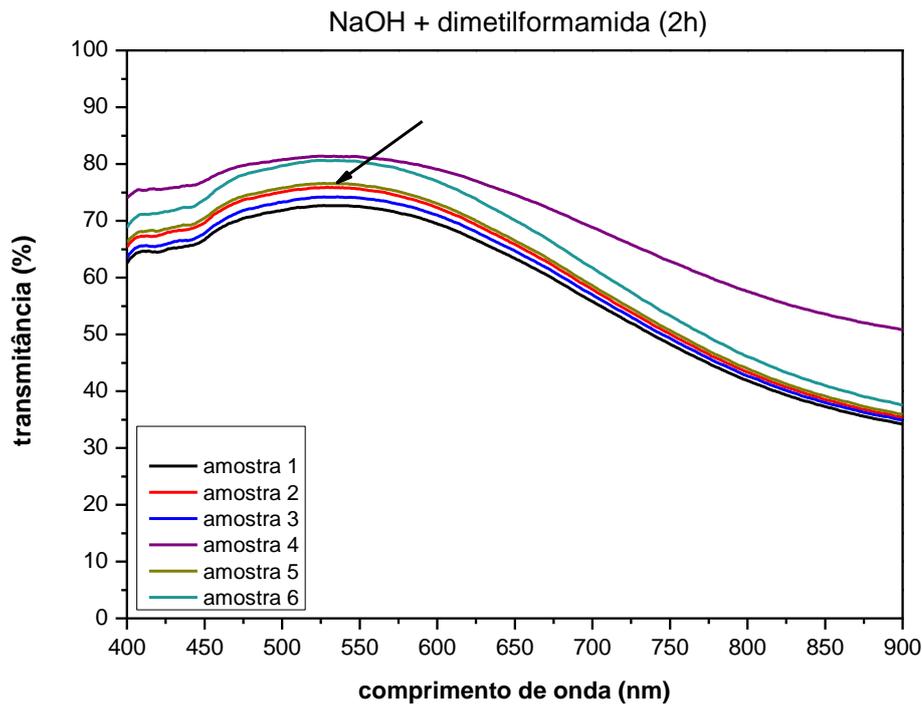


Figura 50 - Transmitâncias dos vidros tratados com dimetilformamida por duas horas após delaminação com $\text{NaOH}_{(aq)}$.

Evidencia-se um aumento na transmitância após a repetição do tratamento, mas comparativamente com as amostras já analisadas, a dissolução com dimetilformamida por duas horas apresentou uma redução na transmitância máxima para aproximadamente 76,5%, sendo que pelo primeiro método esse foi o reagente com melhor desempenho, com transmitância máxima de 83%.

Conforme já citado anteriormente, os resultados obtidos nessa análise não podem ser avaliados de forma isolada, porque há outros fatores além da presença de PVB residual que diminuem a transmitância do material. Particularmente para este segundo método, o ataque alcalino contribuiu para remoção em menor tempo do PVB, mas resulta no ataque químico da superfície do vidro. No entanto, na continuidade do processo e reciclagem das amostras, na etapa de refusão possivelmente não haverá prejuízos ao vidro reciclado.

4.2.4. Análise Termogravimétrica

A figura 51, a seguir, corresponde à curva de TG das amostras que passaram apenas pelo processo de delaminação (solução alcalina) e lavagem, sem posterior beneficiamento em solvente orgânico.

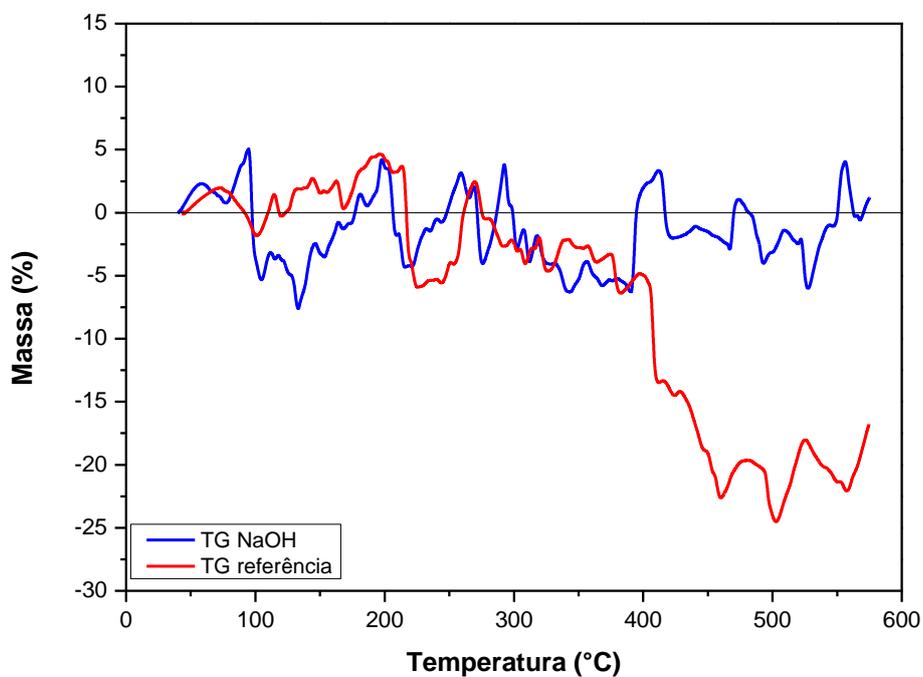


Figura 51 - Curvas TG para vidro após delaminação em $\text{NaOH}_{(aq)}$ e referência.

Na figura 51 identificamos a presença de ruídos na mesma magnitude da amostra de referência. No entanto, na temperatura de aproximadamente 500°C , na qual todo polímero já teria sido degradado caso estivesse presente, a curva azul se mantém na marca de 0% de perda de massa, indicando que a delaminação (mesmo sem beneficiamento posterior), foi efetiva para a retirada do polímero.

A análise termogravimétrica foi realizada para quatro solventes analisados. Mas, optamos por não apresentar os gráficos para as amostras tratadas com etanol e acetato de etila devido aos ruídos já mencionados anteriormente.

A figura 52, a seguir, mostra o gráfico de TG do vidro beneficiado com acetato de butila após delaminação em $\text{NaOH}_{(aq)}$.

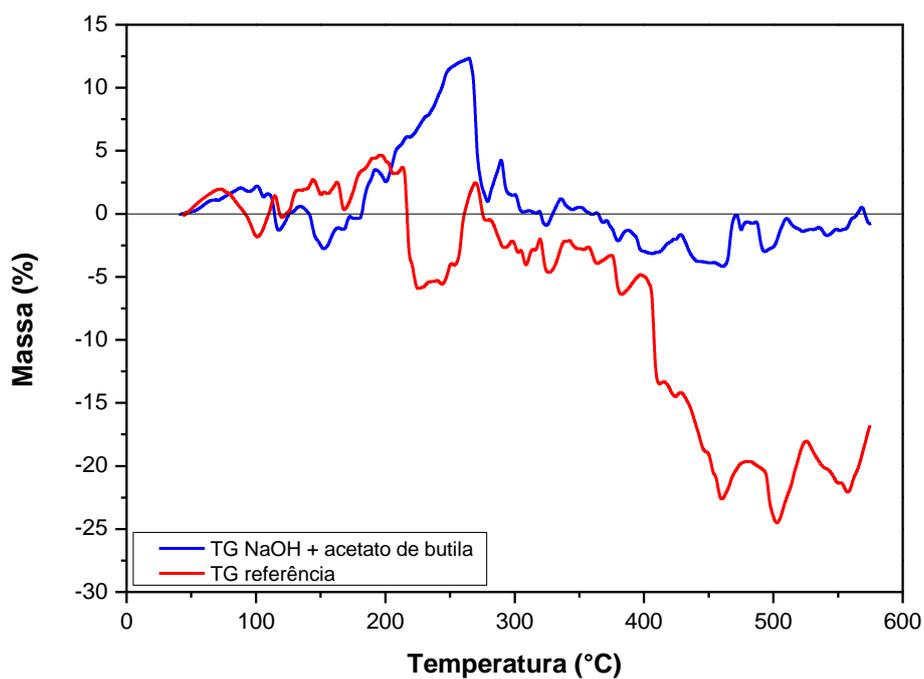


Figura 52 - Curvas TG para vidro beneficiado com acetato de butila após delaminação em $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ e referência.

A curva da figura 52 apresenta um leve comportamento de descida entre 360 e 460 °C, indicando uma possível perda. Porém, não podemos afirmar de forma quantitativa essa perda devido à magnitude dos ruídos.

Na figura 53, temos a curva TG para o vidro beneficiado com dimetilformamida após delaminação com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$.

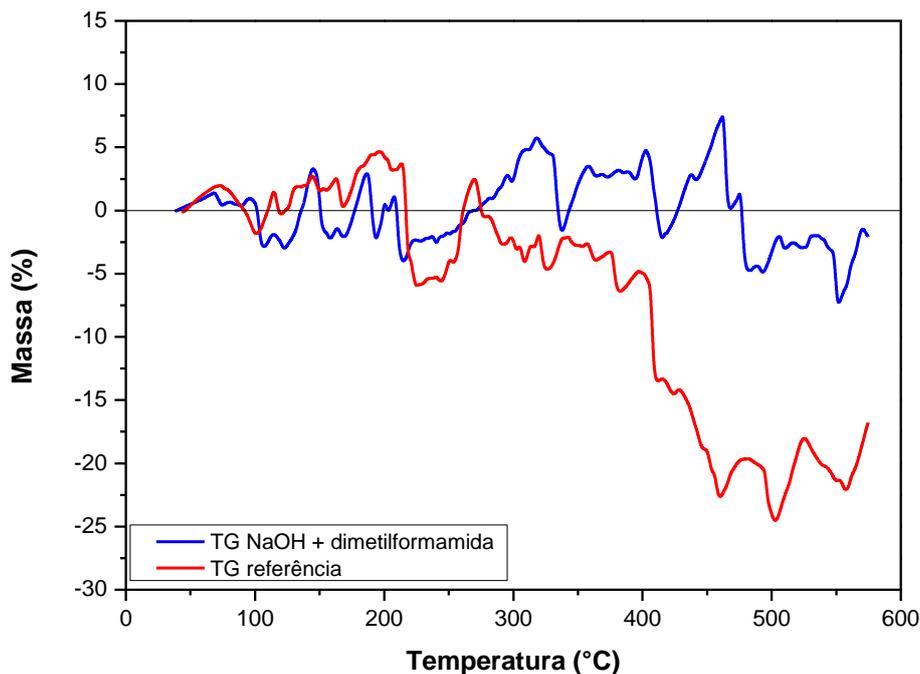


Figura 53 - Curvas TG para vidro beneficiado com dimetilformamida após delaminação em $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ e referência.

A curva da figura 53 apresenta apenas uma queda na porcentagem de massa que se inicia em 450°C . Porém, assim como nas amostras anteriores, não podemos afirmar de forma quantitativa essa perda devido à magnitude dos ruídos.

Se as análises térmicas realizadas neste trabalho pudessem ser avaliadas pela quantidade de perda de massa, poderíamos comparar com valores reportados na literatura, conforme mostraremos a seguir. Neste caso, a análise foi feita no PVB, diferente deste trabalho, que avaliou o vidro após remoção do PVB.

A figura 54 mostra um comparativo entre curvas TG para película de PVB original e películas de PVB que passaram por delaminação em diferentes concentrações de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ [17].

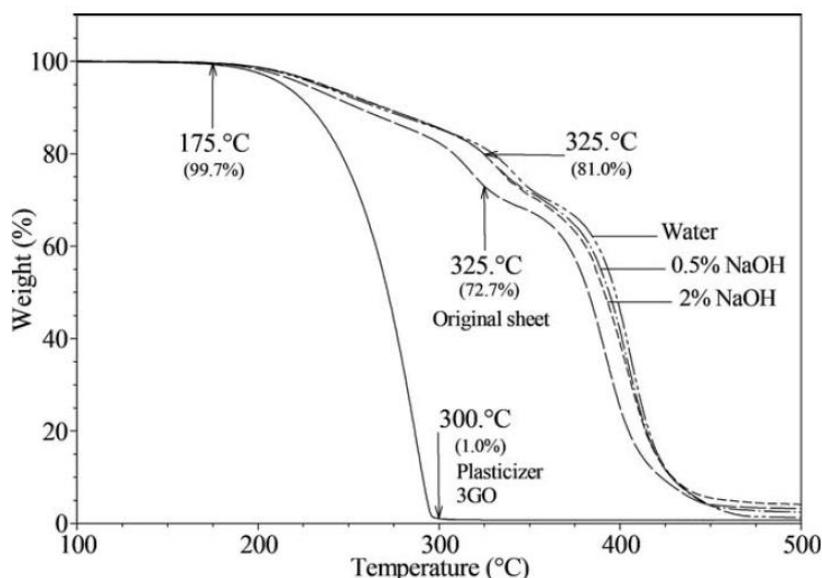


Figura 54 - Curvas TG da película de PVB original e películas após diferentes processos de delaminação na literatura [17].

A análise térmica da figura 54 confirma que o ambiente alcalino da etapa de delaminação tem influência sobre a perda de conteúdo de plastificante na folha de PVB. Na curva, observamos que o plastificante puro sofreu completa degradação térmica a 300°C. Para as amostras de PVB expostas ao processo de delaminação, a curva de degradação acontece em valores de temperatura superiores a 325°C. Significa que um conteúdo maior de plastificante causa uma perda mais rápida do PVB, ou seja, a diminuição na estabilidade térmica é atribuída ao aumento no teor de plastificante no polímero [17].

4.3. Avaliação dos Reagentes

Devido à relativa proximidade dos resultados obtidos em todas as análises de caracterização feitas, torna-se conveniente levar em consideração não só os resultados das análises, mas também algumas características dos reagentes selecionados como: preço, periculosidade, além das perdas por evaporação já citadas no trabalho. A seguir, a tabela 3, apresenta um comparativo entre preço, periculosidade e consumo de todos os reagentes usados neste trabalho:

Tabela 3 – Comparativo das características dos reagentes usados.

Reagente	Preço	Periculosidade	Consumo
Hidróxido de sódio	R\$ 30,00/Kg ^[41]	Reatividade: 3 Inflamabilidade: 0 Saúde: 2 ^[47]	12 g
Etanol	R\$ 10,38/L ^[42]	Reatividade: 0 Inflamabilidade: 3 Saúde: 0 ^[35]	1º método: 370 mL 2º método: -
Lactato de etila	R\$ 200,00/L ^[43]	Reatividade: 0 Inflamabilidade: 2 Saúde: 2 ^[36]	520 mL
Acetato de etila	R\$ 36,36/L ^[44]	Reatividade: 0 Inflamabilidade: 3 Saúde: 1 ^[37]	1º método: 1,75 L 2º método: 455 mL
Acetato de butila	R\$ 131,06/L ^[45]	Reatividade: 0 Inflamabilidade: 3 Saúde: 1 ^[48]	200 mL
Dimetilformamida	R\$ 42,86/L ^[46]	Reatividade: 0 Inflamabilidade: 2 Saúde: 1 ^[38]	1º método: 240 mL 2º método: 135 mL

A principal característica do hidróxido de sódio com relação a periculosidade é o fato de este ser corrosivo. Além disso, para que o descarte da solução aquosa desse reagente seja feito corretamente, é preciso neutralizar a solução [47]. Uma vantagem de usar esse reagente e fazer a etapa de delaminação antes da dissolução é que a solução alcalina pode ser reaproveitada em processos de delaminação posteriores [17]. O etanol apresenta como vantagens o preço, por ser o mais barato dentre os solventes utilizados no trabalho, e é o que menos apresenta riscos à saúde. A dimetilformamida se destacou pelo consumo reduzido nos processos, e por apresentar o beneficiamento mais rápido para o 1º método.

5. Conclusões

O presente trabalho teve o objetivo de encontrar a melhor rota para a separação efetiva do PVB e do vidro plano, a fim de viabilizar a reciclagem do vidro. Optou-se pelo beneficiamento químico, tendo temperatura e agitação como fatores físicos a contribuírem no processo, e buscou-se na literatura os solventes mais adequados para a dissolução do PVB.

O trabalho começou com um método de dissolução no qual o tempo era determinado a partir da análise visual dos cacos de vidro, e depois foi testado um método em duas etapas, primeiro com a delaminação (separação da película polimérica sem alterar sua estrutura) e depois a dissolução das partículas remanescentes. Os solventes testados no primeiro método foram: etanol, lactato de etila, acetato de etila e dimetilformamida; e no segundo método foram repetidos os testes com etanol, acetato de etila, acetato de butila e dimetilformamida. O lactato de etila foi descartado por apresentar os resultados menos promissores – tanto no beneficiamento em si, com alto consumo do reagente e tempo prolongado de processo; quanto na análise de transmitância.

Em todos os beneficiamentos feitos, as análises de microscopia apresentavam manchas escuras nas superfícies dos vidros, evidenciando a presença de possíveis resquícios microscópicos de PVB nas amostras. Já nas análises de transmitância, com o primeiro método alcançou-se transmitância máxima de 75% para o lactato de etila, 78% para etanol, 79% para acetato de etila e 83% para dimetilformamida. Com o segundo método, os resultados máximos obtidos foram 79% com etanol, 80,8% com acetato de etila, 80,5% com acetato de butila e 76,5% com dimetilformamida.

Já as análises termogravimétricas indicaram resultados promissores para todos os métodos, não havendo quantidade de PVB detectável pelo aparelho em nenhuma das amostras analisadas. O conjunto das análises de caracterização feitas aponta para a efetividade da rota, sendo, portanto, o beneficiamento químico um método viável de remoção do PVB.

A fim de eleger os solventes mais adequados dentre os selecionados para a pesquisa, com os resultados obtidos e as análises feitas, conclui-se que para o primeiro método o solvente mais adequado é a dimetilformamida – não é um solvente caro, o consumo é o mais reduzido de todos os processos e também resultou no beneficiamento mais rápido dentre os testados. Além disso, não se trata de um solvente de alto risco para a saúde nem alta inflamabilidade. Já para o segundo método, apesar do beneficiamento por uma hora com acetato de butila ter apresentado o maior resultado, o resultado obtido com o beneficiamento com etanol foi bem próximo, e esse solvente tem a vantagem de ser o mais barato dentre todos, e também o que oferece menor periculosidade. Dessa forma, pode-se concluir que, para o segundo método, o conjunto hidróxido de sódio + etanol se mostrou o mais adequado

Por fim, comparando-se os dois métodos aqui experimentados, é possível afirmar que o segundo método é vantajoso porque possibilita reduções nos dois principais fatores do processo que são tempo e quantidade de reagente gasto, com resultados favoráveis em relação ao beneficiamento apenas com a dissolução para dois dos três solventes testados nas duas rotas. Outra vantagem é a preservação da estrutura do PVB, que dá margem para pesquisas futuras acerca da reciclagem dessa parte do produto.

6. Trabalhos Futuros

A seguir, apresentamos sugestões para a continuidade do trabalho:

- Análises turbidimétrica e de DRX das amostras beneficiadas nos diferentes solventes, a fim de obter resultados mais precisos com relação a qual o melhor solvente para a técnica;
- Reproduzir os beneficiamentos com volumes maiores de amostras, a fim de averiguar a reprodutibilidade do método em escalas maiores;

- Refundir o vidro beneficiado para que se possa fazer a caracterização do vidro reciclado.
- Análises térmicas e de DRX dos resíduos dos beneficiamentos que são poliméricos.

7. Referências Bibliográficas

[1] MUNHOZ JR, A. H. et. al. Recycling of automotive laminated waste glass in ceramic. Materials Science Forum Vols. 798-799. pp 588-593, 2014.

[2] SAUER, A. S. Estudo do potencial de aplicação do resíduo de vidro laminado em argamassas de recuperação estrutural. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2013.

[3] SUNDHOLM, R. L.; MILLER, K. I.; CLARK, Y. Glass Panel. U.S. PatentApplication n. 11/621,100, 2008.

[4] VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N. R. Polymer toughening using residue of recycled windshields: PVB film as impact modifier. European Polymer Journal, v. 44, n. 3, p. 755-768, 2008.

[5] CUNHA, A. I. T. Estudo da possibilidade de utilização de resíduos em materiais cimentícios. 2013.

[6] 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. Polímeros, v. 17, n. 2, p. 137-144, 2007.

[7] M., Mokrejs, P., et. al. Windshield Recycling Focused on Effective Separation of PVB Sheet, J. Appl. Polym. Sci., vol. 131, n. 4, 2014.

- [8] ROSA, S. E. S., COSENZA, J. P. e BARROSO, D. V. Considerações sobre a indústria do vidro no Brasil. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 26, p. 101-138, 2007.
- [9] NOVOA, J. D. Estudio Del templado químico por intercambio iónico de vidrios sódico-cálcicos comerciales. 383 f. Tese (Doutorado). Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2010.
- [10] DYER, T. D. Glass recycling. In: Handbook of Recycling. Elsevier, 2014. p. 191-209.
- [11] SAIBA MAIS SOBRE A LAMINAÇÃO DO PVB. Anavidro. Publicado em 22 fev 2013. Disponível em: <<https://www.anavidro.com.br/saiba-mais-sobre-a-laminacao-com-pvb/>> Acesso em 20 de mar de 2020.
- [12] 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
- [13] FRATURA EM VIDROS COMUM, TEMPERADO E LAMINADO. Scvidros. Disponível em: <<https://www.scvidros.com/vidro?lightbox=datattem-j3q713hf1>>. Acesso em: 26 de marde 2018.
- [14] DHALIWAL, A. K.; HAY, J. N. The characterization of polyvinylbutyral by thermal analysis. Thermochimica Acta, v. 391, n. 1-2, p. 245-255, 2002.
- [15] VALERA, T. S.; TOFFOLI, S. M.; DEMARQUETTE, N. R. Reciclagem de Pára-Brisas: Desenvolvimento do Processo de Separação e do Uso dos Componentes Derivados Desse Processo. Congresso brasileiro de ciência e tecnologia em resíduos e desenvolvimento sustentável, ICTR, Florianópolis, 2004.
- [16] OLABISI, O.; ADEWALE, K. (Org.). The handbook of Termoplastics. 1. ed. Estados Unidos: CRC Press, 2016. 1003 p. v. 1.

- [17] TUPY, M. et al. Windshield recycling focused on effective separation of PVB sheet. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 4, 2014.
- [18] CONSORTIUM FOR AUTOMOTIVE RECYCLING, *Glass Recycling, Na Automotive Perspective*, February 1999.
- [19] TUPÝ, M.; MĚŘÍNSKÁ, D.; KAŠPÁRKOVÁ, V. PVB sheet recycling and degradation. *Material Recycling—Trends and Perspectives*, 2012.
- [20] TUPY, M et al. Effect of water and acid—Base reactants on adhesive properties of various plasticized poly (vinyl butyral) sheets. *J ApplPolymSci* 127, 3474–3484, 2021.
- [21] FERNANDES, D. M. P. Avanços no Design de Produtos a base de Resíduos de Vidro Reciclado. 1º Simpósio Paranaense de Design Sustentável, p. 59.
- [22] RECICLAGEM DE VIDRO. Culturamix.com. Disponível em: <<http://meioambiente.culturamix.com/reciclagem/reciclagem-de-vidros>>. Acesso em: 28 de jun de 2021.
- [23] Kuraray. 2013. Polyvinylbutyral of Superior Quality. Hattersheim am Main, Germany: Kuraray Europe GmbH.
- [24] PEREIRA, V. B. Viabilização do Reaproveitamento de Resíduos de Vidro Laminado Automotivo. Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdade de Tecnologia de São Paulo. 2017.
- [25] SOUZA, B. C. Desenvolvimento de uma Metodologia de Reciclagem de Vidros Laminados por Remoção Química do PVB (Polivinil Butiral). Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdade de Tecnologia de São Paulo. 2019.
- [26] MOREIRA, C. Microscópio ótico. *Revista de Ciência Elementar*. vol 1. 2013.
- [27] PANTANO F. R; PANTANO, P. M. MICROSCOPIA Óptica: Determinação De Tamanho De Grãos. INTELLECTUS. *Revista do Grupo Polis Educacional*., p. 62.

- [28] MURAKAMI, N. S. et al. Processamento e caracterização do gel Magic-f com raios-x, espectroscopia por RMN e EPR e espectrofotometria UV/Vis. 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- [29] DA SILVA, T. G. Introdução as Espectroscopias-Luminescência e Absorção Óptica. Departamento de Física, UFP, 2014.
- [30] DUMONT, M. R. Síntese e caracterização de alumina- γ nanoestruturada dopada com céria e zircônia, obtida por rota sol-gel, para uso em washcoat de catalisadores automotivos. Dissertação de Mestrado. UFMG, 2012.
- [31] SPEYER, R. F. Thermal Analysis of Materials. CRC press, 1993.
- [32] DENARI, G.B. Princípios e aplicações de análise térmica. Material de apoio em curso teórico e prático, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- [33] AQUINO, F. M. Síntese, caracterização e cinética da decomposição térmica dos materiais cerâmicos PrMO_3 (M = Ni ou Co). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.
- [34] AKASH, M. S. H., REHMAN, K. Essentials of pharmaceutical analysis. Ed. Springer, 2020.
- [35] FICHA DE INFORMAÇÃO DE PRODUTO QUÍMICO. CETESB. Disponível em:<https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C3%81LCOOL%20ET%C3%8DLICO.> Acesso em 20 de mar de 2020.
- [36] FICHA DE INFORMAÇÃO DE PRODUTO QUÍMICO. CETESB. Disponível em:<https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=LACTATO%20DE%20ETILA.> Acesso em 20 de mar de 2020.
- [37] FICHA DE INFORMAÇÃO DE PRODUTO QUÍMICO. CETESB. Disponível em:<https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ACETATO%20DE%20ETILA.> Acesso em de 20 mar de 2020.
- [38] FICHA DE INFORMAÇÃO DE PRODUTO QUÍMICO. CETESB. Disponível em:<https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=DIMETILFORMAMIDA.> Acesso em 17 de jun de 2021.

[39] 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.

[40] HAJIAN, M. et al. Preparation and characterization of polyvinylbutyral/graphene nanocomposite. Journal of Polymer Research, v. 19, n. 10, p. 1-7, 2012.

[41] HIDRÓXIDO DE SÓDIO MICRO PÉROLAS PA 1 KG DINÂMICA. Laderquimica. Disponível em:<<https://www.laderquimica.com.br/hidroxido-de-sodio-micro-perolas-pa-1kg->> Acesso em 27 de jun de 2021.

[42] ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO 96°. Casa dos Químicos. Disponível em:<<https://www.casadosquimicos.com.br/materia-prima/alcool-de-etilico-96-5000ml->> Acesso em 27 de jun de 2021.

[43] LACTATO DE ETILA PA 1L. DidáticaSP. Disponível em:<<https://www.didaticasp.com.br/lactato-de-etila-pa-1l>>Acesso em 27 de jun de 2021.

[44] ACETATO DE ETILA PA ACS 1000ML- QUÍMICA MODERNA FORMULA $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ (CONTROLADO PELA POLÍCIA FEDERAL).MetaQuímica. Disponível em: <<https://www.metaquimica.com/acetato-de-etila-pa-acs-1000ml-quimica-moderna-formula-ch3cooch2ch3.html>> Acesso em 27 de jun de 2021.

[45] ACETATO DE BUTILA NORMAL PA ACS 1000ML - QUIMICA MODERNA (ACETATO DE N-BUTILA) FORMULA $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$. MetaQuímica. Disponível em: <<https://www.metaquimica.com/acetato-de-butila-normal-pa-acs-1000ml-quimica-moderna-acetato-de-n-butila-controlado-policia-federal-formula-ch3coo-ch2-3ch3.html>> Acesso em 27 de jun de 2021.

[46] DIMETILFORMAMIDA N,N PA ACS 1000ML - QUÍMICA MODERNA FORMULA $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. MetaQuímica. Disponível em: <<https://www.metaquimica.com/dimetilformamida-n-n-pa-acs-1000ml-quimica-moderna-formula-hcon-ch3-2.html>> Acesso em 27 de jun de 2021.

[47] FICHA DE INFORMAÇÃO DE PRODUTO QUÍMICO. CETESB. Disponível em: <https://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=HIDR%D3XIDO%20DE%20S%D3DIO> Acesso em 26 de jun de 2021.

[48] FICHA DE INFORMAÇÃO DE PRODUTO QUÍMICO. CETESB. Disponível em: <https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ACETATO%20DE%20n-BUTILA> Acesso em 26 de junho de 2021.