

Universidade do Minho
Escola de Ciências

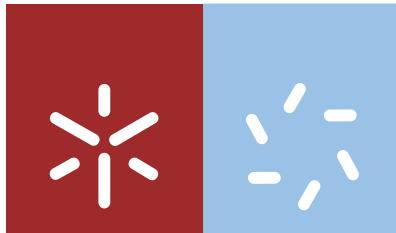
Paula Maria Dias de Castro Almeida

Reciclagem de Polímeros – Uma Abordagem em Contexto Escolar

Paula Maria Dias de Castro Almeida
**Reciclagem de Polímeros – Uma
Abordagem em Contexto Escolar**

UMinho|2012

Dezembro de 2012



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Paula Maria Dias de Castro Almeida

Reciclagem de Polímeros – Uma Abordagem em Contexto Escolar

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Ciências – Formação Contínua de Professores
Área de Especialização em Física e Química

Trabalho realizado sob a orientação da
**Professora Doutora Maria Gabriela Coutinho
Soares Lema Botelho**
e da
**Professora Doutora Maria Manuela da Silva
Pires da Silva**

Dezembro de 2012

DECLARAÇÃO

Nome: Paula Maria Dias de Castro Almeida

Endereço eletrónico: pg21034@alunos.uminho.pt

Telefone: 965 658 078

Número do Bilhete de Identidade: 11494961

Título da Tese de Mestrado: Reciclagem de Polímeros – Uma Abordagem em Contexto Escolar

Orientadores: Professora Doutora Maria Gabriela Coutinho Soares Lema Botelho e Professora Doutora Maria Manuela da Silva Pires da Silva

Ano de conclusão: Dezembro de 2012

Designação do Mestrado: Dissertação de Mestrado em Ciências – Formação Contínua de Professores, Área de Especialização em Física e Química

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho ___/___/_____

Assinatura: _____

Aos meus filhos
Guilherme, Margarida e Xavier

“Bear in mind that the wonderful things you learn in your schools are the work of many generations. All this is put in your hands as your inheritance in order that you may receive it, honor it, add to it, and one day faithfully hand it on to your children.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

A vida é um entrelaçado de imprevistos e escolhas. Realizar o mestrado foi uma escolha por um crescimento científico, por isso, muito obrigada a todos os que tomaram a minha escolha como sua.

Agradeço de uma forma especial às minhas orientadoras, Professora Doutora Maria Gabriela Coutinho Soares Lema Botelho e Professora Doutora Maria Manuela da Silva Pires da Silva pelo acompanhamento constante em todas as etapas, pelo entusiasmo transmitido e saber partilhado, pela competência científica e sensibilidade revelada desde o primeiro momento.

Uma palavra de apreço à Escola Secundária de Ponte de Lima, no nome da sua Diretora Ana Paula Gonçalves, pela abertura a novas ideias e projetos, tendo-me proporcionado todas as condições para os desenvolver. Agradeço o inestimável apoio dos alunos das turmas A e B do 12.º Ano de Química e da turma do 2.º Ano do Curso Profissional Técnico de Instalações Elétricas, os quais se empenharam e colaboraram nas atividades, permitindo a aplicação deste trabalho em contexto escolar.

Um agradecimento especial à minha colega Ângela Barros por me ter impulsionado nesta escolha e por me ter ajudado a desbravar o início do caminho. Agradeço ainda à colega e amiga Alice Carvalho que me acompanhou lado a lado em todo o percurso.

Agradeço aos meus sogros que neste momento importante souberam estar presentes com a generosidade que os caracteriza. À minha irmã um sentido agradecimento pela ajuda e apoio incondicionais. Alguém dizia que ser pai ou mãe é para toda a vida: agradeço especialmente aos meus pais, que na forma humilde de entrega, tornaram-se neste período muitas vezes pais dos meus filhos, assegurando que eu tivesse o tempo e a concentração necessários, não descurando o incentivo constante.

Ao meu marido e aos meus filhos, muito obrigada, pelo apoio, compreensão e presença, pois com isso deram-me a serenidade imprescindível para realizar esta etapa. Principalmente ao Xavier que nasceu e cresceu neste percurso, partilhando com este projeto a minha dedicação e atenção.

RESUMO

O volume de embalagens e produtos descartáveis aumentou significativamente nas últimas décadas. Se por um lado estas embalagens facilitam o transporte e asseguram as condições de conservação e higiene dos produtos, por outro, provocam problemas com a qualidade e quantidade de resíduos produzidos, uma vez que estes na sua maioria não são biodegradáveis e são de difícil destruição.

Na sequência desta problemática surge a reciclagem como tentativa de minimizar os malefícios ambientais que surgiram com o uso massivo de embalagens.

Com o presente trabalho pretendeu-se identificar quais os principais polímeros que constituem os resíduos/embalagens mais consumidos numa escola, estudar as condições que a Escola Secundária de Ponte de Lima oferece para a reciclagem, avaliar a sensibilidade dos alunos face ao tema e compreender a importância do trabalho experimental na aquisição de conhecimentos. Todos estes parâmetros têm como objetivo comum dar um contributo na abordagem da Unidade 3: *Plásticos, Vidros e Novos Materiais* do programa da disciplina de Química 12^º ano, lecionado atualmente. Nesse sentido procedeu-se à recolha de resíduos/embalagens de ecopontos amarelo da escola (embalagens de iogurte sólido, iogurte líquido, mousse de chocolate, garrafa de água, creme das mãos, isolante de fio condutor e palhinha de sumo) os quais foram posteriormente avaliados através de testes físico-químicos, espectroscopia de infravermelho e calorimetria diferencial de varrimento, de forma a serem identificados os principais polímeros constituintes dos resíduos/embalagens. Comprovou-se que os polímeros utilizados são: poli(estireno), poli(tereftalato de etilo), poli(etileno) de alta e baixa densidade, poli(propileno) e poli(cloreto de vinilo).

Paralelamente aplicou-se o trabalho laboratorial de identificação de polímeros por testes físico-químicos em contexto de sala de aula, com as duas turmas de 12.º ano de Química da Escola Secundária de Ponte de Lima. De forma a avaliar a utilidade da atividade laboratorial na aquisição de conhecimentos, aplicou-se o mesmo inquérito antes e após a atividade, tendo-se verificado um aumento de 28 % nas respostas corretas no segundo inquérito face ao primeiro. Foi possível concluir que a atividade laboratorial é, sem dúvida, um excelente meio para o desenvolvimento da competência de aprender.

ABSTRACT

The volume of packaging and disposable products has increased significantly in recent decades. If, on one hand, this facilitates transport packaging and storage conditions, ensure product hygiene and, secondly, cause problems with the quality and amount of waste, since they mostly are not biodegradable and are difficult to destroy.

Following this issue arises recycling as an attempt to minimize the environmental harm that arose with massive use of packaging.

The present work aimed to identify which major polymers that constitute waste packaging are more consumed in school, study the conditions that the High School of Ponte de Lima offers for recycling, to evaluate the sensitivity of the same students face and understand the importance of experimental work in knowledge acquisition. All these parameters have the common objective to contribute in addressing the Unit 3: Plastics, Glass and New Materials from the syllabus of Chemistry 12th year, currently taught.

Accordingly proceeded to collect waste packaging of yellow ecopoints (packs of yoghurt solid, liquid yogurt, chocolate mousse, water bottle, hand cream, insulating thread and straw juice) which were subsequently evaluated through physico-chemical, infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry, in order to identify the major constituents of the waste polymer package. It was shown that the polymers used are: poly(styrene), poly(ethylene terephthalate), poly(ethylene) of high and low density, poly(propylene) and poly(vinyl chloride).

Alongside applied the laboratory work of identifying polymers by physico-chemical tests in the classroom, with two classes of Chemistry 12th year of High School of Ponte de Lima. In order to evaluate the usefulness of laboratory activity in the acquisition of knowledge, we applied the same survey before and after it, having been a 28 % increase in correct answers in the second compared to the first survey. It was concluded that the laboratory activity is undoubtedly an excellent way to develop the competence to learn.

ÍNDICE

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice	ix
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xvii
Símbolos e Abreviaturas	xix

CAPÍTULO 1

ENQUADRAMENTO TEÓRICO	1
1.1. A Formação Contínua de Professores numa sociedade em mudança	3
1.2. A evolução do Ensino das Ciências	4
1.3. Relação entre o Ensino das Ciências e o Trabalho Experimental	8
1.4. O objetivo do trabalho	10

CAPÍTULO 2

INTRODUÇÃO	13
2.1. Uma breve história dos polímeros	14
2.2. Como se formam os polímeros	15
2.3. A Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro... e agora a Era do Plástico	16
2.4. Principais aplicações dos polímeros	20
2.5. Classificação dos polímeros	21
2.6. Tipos de polímeros	23
2.7. Reciclagem de polímeros	25
2.7.1. Tipos de reciclagem	26
2.7.2. Reciclagem ao nível europeu, nacional e local	31

2.8.	Técnicas de identificação dos polímeros _____	35
2.8.1.	Testes físicos e químicos _____	36
2.8.2.	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) _____	36
2.8.3.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) _____	39

CAPÍTULO 3

	PARTE EXPERIMENTAL _____	41
3.1.	Considerações iniciais _____	42
3.2.	Parceria com o projeto “Twist a tua energia faz a diferença” promovido pela EDP e a Sair da Casca _____	42
3.3.	Análise dos resíduos recolhidos dos ecopontos amarelos _____	43
3.4.	Testes físicos e químicos: marcha de análise _____	44
3.4.1.	Material e procedimento experimental: testes físicos e químicos _____	45
3.5.	Instrumentação e condições experimentais _____	48
3.5.1.	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) _____	48
3.5.2.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) _____	51

CAPÍTULO 4

	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS _____	53
4.1.	Análise das embalagens/resíduos recolhidos _____	54
4.2.	Testes físicos e químicos: marcha de análise _____	55
4.2.1.	Resultados obtidos _____	55
4.3.	Técnicas térmicas _____	57
4.3.1.	Resultados do DSC obtidos para as embalagens _____	57
4.4.	Análise Espectral _____	66
4.4.1.	Resultados de FTIR obtidos para as embalagens _____	67

CAPÍTULO 5

	APLICAÇÃO EM CONTEXTO ESCOLAR _____	73
5.1.	Considerações iniciais _____	74
5.2.	Descrição do projeto _____	74

5.3. Resultados da aplicação dos inquéritos _____	76
---	----

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO _____	85
-----------------	----

6.1. Conclusões gerais _____	86
------------------------------	----

6.2. Sugestões para implementação e melhoria do trabalho desenvolvido _____	88
---	----

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFIA _____	89
--------------------	----

ANEXOS _____	99
--------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. - Perspetivas do ensino das ciências e atributos dominantes [17]	5
Figura 1.2. - Relação entre trabalho prático, laboratorial, experimental e de campo [29]	9
Figura 2.1. - Representação da polimerização por adição [35]	15
Figura 2.2. - Formação da poliamida [38]	16
Figura 2.3. - Produção mundial de plásticos de 1950 a 2011 (inclui termoplásticos, poliuretanos, termoendurecíveis, elastómeros, adesivos, revestimentos e selantes e PP-fibras; não inclui PET, PA e fibras de poliacrílico) [43]	18
Figura 2.4. - Produção mundial de plásticos em 2010 vs 2011 [42, 43]	19
Figura 2.5. - Indústria de plásticos da Europa (kton/ano) [43]	20
Figura 2.6. - Consumo europeu de plásticos por setor em 2010 e 2011 [42, 43]	21
Figura 2.7. - Classificação dos polímeros [37]	21
Figura 2.8. - Representação esquemática de a) um elastómero ou um polímero termoendurecível e b) um polímero termoplástico [45]	22
Figura 2.9. - Tipos e quantidades de plásticos produzidos na Europa em 2011 [43]	23
Figura 2.10. - Símbolo da reciclagem [49]	25
Figura 2.11. - Soluções possíveis para os resíduos plásticos [38]	27
Figura 2.12. - Esquema de reciclagem secundária, mecânica ou pós-consumo [51]	28
Figura 2.13. - Esquema de pirólise de plásticos [51]	29
Figura 2.14. - Codificação de produtos plásticos [49]	30
Figura 2.15. - Análise do número de publicações com os termos Polymers e Recycling (informação recolhida em ISI web of knowledge)	31
Figura 2.16. - Total de taxa de recuperação por país em 2011 [43]	33
Figura 2.17. - Visita de estudo às instalações da Resulima no âmbito do projeto “Twist a tua energia faz a diferença”	34

Figura 2.18. - Recolha de embalagens e metal em Ponte de Lima entre 2008 e 2010 [59] _____	34
Figura 2.19. - Esquema dos métodos de identificação dos polímeros [45] _____	35
Figura 2.20. - Exemplo de um DSC de fluxo de calor [62] _____	37
Figura 2.21. - Registo DSC dos efeitos térmicos mais importantes para os materiais poliméricos [63] _____	38
Figura 2.22. - Vibrações das ligações e das moléculas [69] _____	39
Figura 3.1. - Ecopontos de papel _____	43
Figura 3.2. - Ecopontos de plástico e metal _____	43
Figura 3.3. - Imagem de amostras identificadas de polímeros _____	44
Figura 3.4. - Experimentação de volumes de água e álcool diferentes _____	46
Figura 3.5. - Marcha de análise aplicada durante o trabalho prático _____	47
Figura 3.6. - Amostra de resíduos/embalagens recolhidos no ecoponto amarelo ____	47
Figura 3.7. - Curva típica DSC de um material polimérico [71] _____	48
Figura 3.8. - Esquema do equipamento de DSC [44] _____	48
Figura 3.9. - Cadinhos de alumínio usados em DSC _____	49
Figura 3.10. - Prensa da Mettler _____	50
Figura 3.11. - Aparelho de DSC 821e, da Mettler _____	50
Figura 3.12. - Seleção automática dos filtros (F1 – filtros; Ch1 – Canais; c – número de canais) [74] _____	52
Figura 3.13. - Espectrofotómetro ABB, FTLA 2000 _____	52
Figura 4.1. - Principais resíduos/embalagens recolhidos na Escola Secundária de Ponte de Lima _____	54
Figura 4.2. - Chama verde obtida a partir do isolante do fio de cobre _____	56
Figura 4.3. - Curva de DSC obtida para o iogurte sólido _____	58
Figura 4.4. - Curva de DSC obtida para o iogurte líquido _____	58
Figura 4.5. - Curva de DSC obtida para a embalagem de mousse _____	58

Figura 4.6. - Curva de DSC obtida para a palhinha _____	58
Figura 4.7. - Curva de DSC obtida para a garrafa de água _____	58
Figura 4.8. - Curva de DSC obtida para a embalagem de creme _____	58
Figura 4.9. - Curva de DSC obtida para o isolante de fio condutor _____	58
Figura 4.10. - Curva de DSC obtida para PS/embalagem de iogurte sólido _____	60
Figura 4.11. - Curva de DSC obtida para PS/embalagem de mousse _____	60
Figura 4.12. - Curvas de DSC do HDPE/iogurte líquido _____	61
Figura 4.13. - Curvas de DSC do PET/garrafa de água _____	61
Figura 4.14. - Curvas de DSC do PP/palhinha _____	61
Figura 4.15. - Curvas de DSC do LDPE/embalagem de creme _____	61
Figura 4.16. - Curvas de DSC isolante de fio condutor/ PVC _____	61
Figura 4.17. - Comparação das curvas de DSC obtidas para o iogurte líquido (HDPE) e a embalagem de creme (LDPE) _____	65
Figura 4.18. - Espectro de infravermelho obtido para embalagem de iogurte sólido _	68
Figura 4.19. - Espectro de infravermelho obtido para embalagem de mousse de chocolate _____	68
Figura 4.20. - Espectro de infravermelho obtido para a palhinha de sumo _____	70
Figura 4.21. - Espectro de infravermelho obtido para a garrafa de água _____	71
Figura 4.22. - Espectro de infravermelho obtido para a embalagem de iogurte líquido	72
Figura 5.1. - Docente e alunos, 12º ano _____	74
Figura 5.2. - Alguns momentos decorrentes da realização da atividade laboratorial _	75
Figura 5.3. - Resíduos/embalagens recolhidos dos ecopontos amarelos _____	75
Figura 5.4. - Preenchimento dos inquéritos _____	76
Figura 5.5. - Sexo dos alunos _____	77
Figura 5.6. - Idade dos alunos. _____	77
Figura 5.7. - Resultados obtidos na Questão 1 _____	77

Figura 5.8. - Resultados obtidos na Questão 2	78
Figura 5.9. - Resultados obtidos na Questão 3	78
Figura 5.10. - Primeira campanha publicitária sobre a reciclagem lançada pelo Sistema Ponto Verde (atual Sociedade Ponto Verde) em 1997 [49]	79
Figura 5.11. - Campanha publicitária sobre a reciclagem de embalagens lançada pelo Sistema Ponto Verde (atual Sociedade Ponto Verde) em 2002 [49]	80
Figura 5.12. - Resultados obtidos na Questão 4	80
Figura 5.13. - Resultados obtidos na Questão 5	81
Figura 5.14. - Resultados obtidos na Questão 6	81
Figura 5.15. - Resultados obtidos na Questão 7	82
Figura 5.16. - Teste de densidade em água	82
Figura 5.17. - Relação entre as respostas corretas antes e após a atividade laboratorial	83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. - Primeira ocorrência e primeira produção industrial de alguns polímeros comerciais [35] _____	15
Tabela 2.2. – Características dos principais polímeros presentes nos resíduos/embalagens [35, 37, 38, 46] _____	24
Tabela 2.3. - Tempos de degradação de alguns polímeros [25] _____	24
Tabela 2.4. - Tempos de degradação de alguns plásticos comuns [47] _____	25
Tabela 2.5. - Aplicações dos polímeros reciclados [48] _____	30
Tabela 2.6. - Densidades dos diferentes polímeros [35, 60] _____	36
Tabela 3.1. - Plásticos recolhidos em maior quantidade _____	44
Tabela 3.2. - Características dos reagentes utilizados _____	45
Tabela 3.3. - Resultados obtidos na identificação dos polímeros _____	46
Tabela 3.4. - Condições experimentais _____	51
Tabela 4.1. - Resultados obtidos na aplicação da marcha de análise com os resíduos/embalagens recolhidos _____	55
Tabela 4.2. - Temperaturas de fusão e de transição vítrea de alguns polímeros [45] _____	59
Tabela 4.3. - Quadro resumo dos resultados obtidos e cálculos efetuados _____	62
Tabela 4.4. - Grau de cristalinidade de PET [35] _____	64
Tabela 4.5. - Principais características do HDPE e do LDPE [35] _____	66
Tabela 4.6. - Polímeros e sua estrutura química em que n representa o n.º de unidades repetitivas _____	67
Tabela 4.7. - Números de onda obtidos para os espectros das embalagens de iogurte sólido, mousse e PS com a respetiva atribuição [79, 86, 88-90] _____	69
Tabela 4.8. - Números de onda obtidos para o espectro da palhinha, PP e respetiva atribuição [79, 86, 88-91] _____	70

Tabela 4.9. - Números de onda obtidos para o espectro da garrafa de água, PET e
respetiva atribuição [79, 86, 88-90] _____ 71

Tabela 4.10. - Números de onda obtidos para o espectro da embalagem de iogurte
líquido e respetiva atribuição [79, 86,88 - 90] _____ 72

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$^1\text{H-RMN}$	Ressonância Magnética Nuclear de Protão
ABRP	Aprendizagem Baseada na Resolução de Problemas
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ARN	Ácido ribonucleico
CE	Central Europe
CIS	Commonwealth of Independent States
CTS	Ciência-Tecnologia-Sociedade
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento de Fluxo de Calor
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDP	Energias de Portugal
EMC	Ensino para a mudança concetual
EPD	Ensino por Descoberta
EPP	Ensino por Pesquisa
EPT	Ensino por Transmissão
UE	União Europeia
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier
HDPE	Poli(etileno) de Alta Densidade
IV	Infravermelho
K	Coeficiente de calibração
LDPE	Poli(etileno) de Baixa Densidade
LLDPE	Poli(etileno) Linear de Baixa Densidade
NAFTA	North American Free Trade Agreement
O.H.E.R.I.C.	Observação, Hipótese, Experiência, Resultados, Interpretação, Conclusão
PA	Poli(amida)
PC	Poli(carbonato)
PCL	Poli(caprolactona)
PE	Poli(etileno)
PET	Poli(tereftalato de etilo)
PLA	Ácido Poli(láctico)
PP	Poli(propileno)
PS	Poli(estireno)
PS-E	Poli(estireno) Expandido
PSW	Plastic Solid Waste

PUR	Poli(uretanos)
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
SPI	Sociedade da Indústria de Plásticos
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
UV	Ultravioleta
WE	Western Europe
ΔH	Calor de fusão
ΔH_m	Entalpia de fusão da amostra
ΔH_m^c	Entalpia de fusão de uma amostra de polímero 100 % cristalino
ν	Vibração de estiramento
ν_a	Vibração de estiramento assimétrico
ν_s	Vibração de estiramento simétrico
δ	Deformação
χ_c	Grau de cristalinidade

Capítulo 1

ENQUADRAMENTO TEÓRICO

Neste trabalho estabelece-se uma relação entre o ensino da Química, a reciclagem dos plásticos e a educação integral do indivíduo, tendo como seu local de desenvolvimento a Escola Secundária de Ponte de Lima.

Houve desde o início uma parceria com um projeto a decorrer nesta escola intitulado “Twist a tua energia faz a diferença”, que tinha como linhas orientadoras a eficiência energética e as alterações climáticas. Para que ambos os projetos fossem implementados foi necessário realizar alterações na escola de forma a ser possível a reciclagem de plásticos, papel e vidro e educar a comunidade escolar para esse efeito.

O termo reciclagem invadiu o nosso dia-a-dia de uma forma mais acentuada há cerca de quinze anos, tendo como base a preocupação com o ambiente, tornando-se obrigatória a implementação da reciclagem dos plásticos. A reutilização e a reciclagem são hoje procedimentos utilizados para proteger o ambiente, incentivar a inovação e estimular a economia [1].

A Educação em Ciências é essencial. Tomada como um processo de construção de saberes e não como uma mera transmissão desses saberes, tem reflexos na formação do indivíduo pois torna-o futuro construtor dos saberes e agente ativo da sua própria formação, na medida em que lhe fornece métodos e instrumentos de análise da realidade [2]. É por isso um excelente meio para promover mudanças de atitudes e a adoção de uma consciência ambiental, uma vez que o processo do pensamento científico é generalizado das práticas compartilhadas entre domínios e disciplinas [3],

assim como é o tema da reciclagem, que por ser um assunto imperativo, é transversal às disciplinas e aos níveis de ensino, desde o pré-escolar até ao 12.º ano.

A Química é o ramo da Ciência que estuda a matéria e as suas transformações. Permite explicar os novos materiais, como plásticos, antibióticos ou detergentes, que fazem atualmente parte tão integrante do nosso quotidiano [2]. Mas a Química vai mais longe, contribuindo para esclarecer a complexidade molecular do mundo, estabelecendo pontes com outras ciências, tentando assim alargar as fronteiras do conhecimento. É sem dúvida uma ciência multifacetada, útil e criativa, o que justifica a necessidade de integrar o estudo da Química na educação básica. Dá ainda um contributo para o desenvolvimento da literacia científica, pela aprendizagem de uma linguagem simbólica universal, veículo de comunicação entre povos, independente da língua ou da forma de escrita original [2].

De um modo particular a disciplina de Química de 12.º ano é entendida como aquela que permite aos alunos compreender fenómenos de cariz científico-tecnológico, onde a construção do conhecimento é enquadrada num leque vasto de competências, atitudes e valores importantes e, por isso, úteis para o crescimento pessoal, social e profissional de cada aluno e para a consolidação de princípios próprios da democracia [4].

O trabalho desenvolvido sobre a reciclagem de plásticos está enquadrado no programa de 12.º ano de Química na unidade temática 3: *Plásticos, Vidros e Novos Materiais*. Onde os materiais como plásticos, vidros e cerâmicos podem ser reciclados em larga escala (...) A indústria dos polímeros é considerada um dos maiores alicerces da economia global, tal é a variedade e extensão das aplicações dos materiais poliméricos: das embalagens aos contentores, da indústria alimentar à dos cosméticos e, mais recentemente, a área dos biomateriais. Será difícil de imaginar uma atividade humana que dispense a utilização de polímeros [4].

No ensino das ciências, nomeadamente da Química, é essencial o trabalho laboratorial, por isso uma das sessões semanais deve assumir o formato de aula prático-laboratorial e ser conduzida no Laboratório equipado para o efeito [4]. As atividades laboratoriais são um pilar fundamental na educação das ciências desenvolvendo competências para a vida em sociedade [5]. A atividade laboratorial surge como forma de motivar e

combater o insucesso escolar dos alunos. Por isso o presente trabalho foi aplicado no contacto direto com os alunos e recorrendo à atividade laboratorial.

1.1. A Formação Contínua de Professores numa sociedade em mudança

Os professores têm uma influência no desenvolvimento dos alunos, não só em termos de saberes formais como em termos pessoais, assim, e na qualidade de agentes de mudança, devem procurar atualizar a sua formação inicial. Segundo Pacheco e Flores [6], os professores são atores indispensáveis no processo curricular e porque deles depende, em grande medida, qualquer propósito de inovação educativa, a sua formação constitui uma vertente que não se pode escamotear.

A formação dos professores é um tema sobre o qual diversos investigadores se debruçam, considerando que constitui um dos aspetos essenciais de qualquer sistema educacional ou reforma educativa [7, 8].

Os elevados níveis de literacia científica exigidos aos cidadãos, bem como o ritmo acelerado a que o conhecimento evolui, obrigam a que o papel do professor se altere, distanciando-se profundamente daquilo que até aqui mais frequentemente o caracterizou – a transmissão de conteúdos científicos – passando a ser o de criador de contextos de aprendizagem que permitam aos alunos, não só aprender, mas, sobretudo, aprender a aprender, como é defendido por Leite e Esteves [9], mas esta alteração só será bem-sucedida se for devidamente acompanhada por uma adequada formação dos professores. Por isso é necessário que essa formação não ocorra somente como um aperfeiçoamento dos conhecimentos adquiridos inicialmente, ou somente com um acumular de cursos na área específica de formação.

Com o Decreto Regulamentar n.º 2/2008 do sistema de avaliação do desempenho do pessoal docente da educação pré-escolar e dos ensinos básico e secundário e com o Decreto-Lei n.º 75/2010, que altera o Estatuto da Carreira Docente dos Educadores de Infância e dos Professores dos Ensinos Básico e Secundário de 23 de Junho, a formação contínua de professores ganhou outra notoriedade e importância [10].

A noção de formação contínua está, atualmente, associada à ideia de aprendizagem permanente, ou seja, há uma valorização de todos os processos formativos como potenciadores de desenvolvimento profissional e pessoal, sejam eles iniciais ou

contínuos, formais ou informais, em que os professores se envolvem ao longo das suas vidas [6, 11]. Deste modo a formação contínua deve abranger a atualização dos professores, mas também integrar múltiplas dimensões, isto é, falar de formação implica falar de um processo de mudança que leva a um crescimento pessoal e profissional dos professores e ao desenvolvimento organizacional dos contextos de trabalho [12].

Numa sociedade global como a de hoje, em constante mudança quer em termos educativos e tecnológicos é exigido aos professores uma reflexão e uma atualização constantes, prolongando o processo de educação e formação. O que é corroborado por diversos autores que consideram que as mudanças políticas, económicas e sociais das últimas décadas, conjugadas com fenómenos de globalização e com a multiplicação das fontes de saber e do saber-fazer, alteraram, de forma significativa, a relação que os indivíduos mantêm com o espaço e o tempo [13, 14, 15].

Assim a formação contínua dos professores revela-se uma vertente cada vez mais importante. Segundo Garcia Alvarez [16], a formação de professores é a área de conhecimento, investigação e de propostas teóricas e práticas que, no âmbito da Didática e da Organização Escolar, estuda os processos através dos quais os professores – em formação ou em exercício – se implicam individualmente ou em equipa, em experiências de aprendizagem através das quais adquirem ou melhoram os seus conhecimentos, competências e disposições, e que lhes permite intervir profissionalmente no desenvolvimento do seu ensino, do currículo e da escola, com o objetivo de melhorar na qualidade do ensino que os alunos recebem.

1.2. A evolução do Ensino das Ciências

Ajudar os alunos a “fazer ciência” foi sempre uma das preocupações dos educadores das ciências. As várias reflexões influenciadas por uma visão epistemológica e da psicologia têm suscitado um repensar constante na forma mais adequada para se ensinar as ciências. Deste modo têm surgido diversas perspetivas, como se pode ver na figura 1.1.

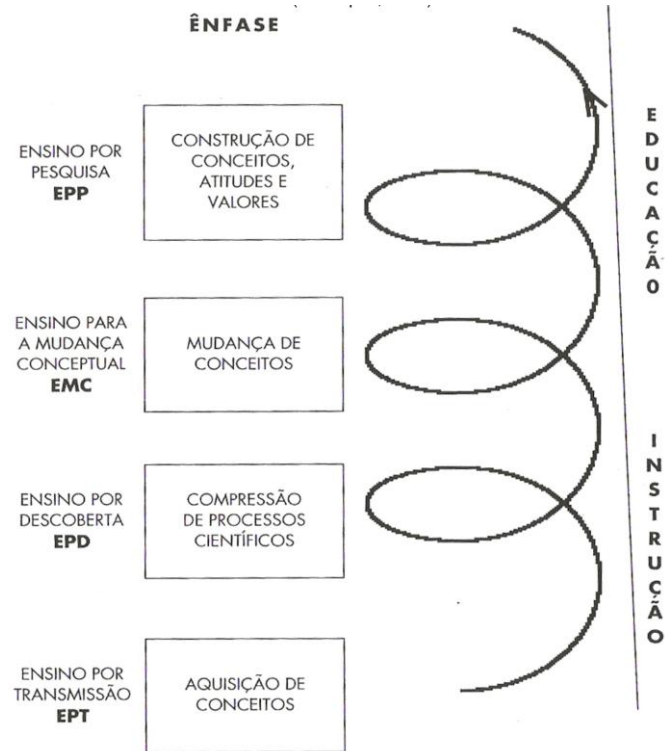


Figura 1.1. - Perspetivas do ensino das ciências e atributos dominantes [17]

A perspetiva de Ensino por Transmissão (EPT) fundamenta-se na epistemologia “empirista” (empirismo clássico¹), segundo a qual a Ciência é um corpo de conhecimentos fechado, imutável e que cresce por acumulação. O cenário subjacente apresenta o conhecimento científico como verdadeiro, objetivo e evidente. O conhecimento é visto como sendo cumulativo, absoluto e linear [18]. Nesta perspetiva recorre-se a uma didática repetitiva, de base memorística, onde se transmite conhecimento absoluto. Neste sentido, a Ciência constitui-se como uma imagem exata da realidade. O professor apresenta os conceitos e as teorias num contexto de justificação, não estabelecendo relação com o problema que está na sua origem e não se preocupa com a aprendizagem de atitudes científicas por parte dos alunos – valorização do senso comum [19].

A integração no ensino das ciências do designado “método científico”, sinteticamente representado pelas siglas O.H.E.R.I.C. (Observação, Hipótese, Experiência, Resultados,

¹ Empirismo: sistema filosófico que atribui exclusivamente à experiência dos sentidos a origem dos conhecimentos (dicionário Priberam da Língua Portuguesa www.priberam.pt).

Interpretação, Conclusão), correspondeu a uma das soluções que procurava dar resposta à preocupação de “fazer ciência” [20]. O método científico foi marcante na década de 60, aquando do movimento de ensino por descoberta (EPD). Aqui parte-se do princípio que, da simples observação dos factos, o aluno é capaz de chegar ao conteúdo científico [20].

É de salientar que os professores de ciências interiorizaram de tal forma o significado de método científico [18], que ainda hoje a sua influência continua a fazer-se sentir, nomeadamente em muitos currículos de ciências [21] e em algumas práticas letivas [22].

Nos finais da década de 80 e inícios dos anos 90, constatou-se que as dificuldades manifestadas pelos alunos na aprendizagem de conceitos científicos não podiam ser superadas sem que se valorizasse as ideias que os alunos traziam para a escola, fruto das suas vivências anteriores e do seu quotidiano, nomeadamente as que correspondiam a concepções alternativas [17]. Surgiu, então, como solução para este problema, o ensino orientado para a mudança conceptual (EMC), que visava ajudar os alunos a modificarem as suas concepções alternativas e a compreender os conceitos científicos [17]. Neste contexto, o erro, enquanto concepção alternativa, é um ponto de partida para a mudança conceptual, sendo um elemento a ter em conta no processo de ensino-aprendizagem [17].

O professor assume um papel reflexivo investigativo, na medida em que diagnostica e estuda as ideias prévias dos alunos, para posteriormente atuar no sentido de desenvolver estratégias metodológicas de captura ou troca conceptual. Ensinar ciências é mediar a aprendizagem e organizar atividades (pedagogia ativa com feedback intencional) e aprender ciências é (re)construir conhecimentos, partindo das ideias próprias de cada aluno, expandindo-as ou modificando-as, consoante os casos, de acordo com o modelo de captura ou troca conceptual [19].

No final da década de 90 surge uma nova perspetiva a do Ensino por Pesquisa (EPP). O EPP fundamenta-se na epistemologia racionalista contemporânea e, segundo a qual a Ciência desenvolve teorias para um melhor entendimento do Mundo Natural.

No EPP valoriza-se uma perspetiva mais global de Ciência – visão externalista. Trata-se de valorizar a História da Ciência no contexto sócio-cultural em que se produziu

determinado conhecimento científico [19]. Com efeito, também neste contexto, o erro no processo ensino-aprendizagem é inerente ao conhecimento. Trata-se de fomentar nos alunos o gosto pela pesquisa, na procura de uma resposta a uma questão-problema, facto que os ajuda a transformar informação em conhecimento, o aluno é ativo sendo o construtor do seu próprio conhecimento, sendo por isso uma aprendizagem com base na psicologia sócio-cognitivo construtivista.

Esta perspetiva, tendo em consideração os problemas do quotidiano dos alunos, está diretamente relacionada com o “ensino” orientado para a Aprendizagem Baseada na Resolução de Problemas (ABRP), que se iniciou nos currículos de Ciências da Saúde, nos E.U.A. e no Canadá nos anos 60. [23]. Por permitir aos alunos aprender ciências resolvendo problemas, este tipo de ensino foi considerado adequado para o desenvolvimento de competências, por isso foi adotado quer pelas Orientações Curriculares do 3.º ciclo do Ensino Básico, quer pelos Programas do Ensino Secundário [9].

Segundo Cachapuz e Praia [24], é hoje comum afirmar que, dado o carácter da Ciência atual e a enorme explosão da Ciência e da Tecnologia, avançamos num e para um universo cada vez mais tecnológico. Não é já possível pensar a Ciência nos dias de hoje, bem como a sua estrutura e construção do conhecimento científico, fora do contexto sociedade no seu vertiginoso desenvolvimento tecnológico.

Deve ser estimulada a formação de questões/problemas que resultem do trinómio Ciência-Tecnologia-Sociedade (CTS). Integrando-as, criam-se contextos propícios e estimulantes de aprendizagens, envolvendo os alunos (emocional e intelectualmente) nas atividades propostas, esperando-se do professor que desempenhe o papel de orientador no planeamento e desenvolvimento das atividades, mediando entre recursos de aprendizagem e aprendizes, designadamente na orientação de trabalho cooperativo em pequenos grupos [2].

Só assim será possível formar cidadãos científico e tecnologicamente alfabetizados, capazes de tomar decisões, desenvolver ações responsáveis e alcançar pensamento crítico e independência intelectual [25].

1.3. Relação entre o Ensino das Ciências e o Trabalho Experimental

Para que o professor possa promover nos alunos uma educação integral como a que foi referida anteriormente, tendo como base a EPP e ABRP, tem que obrigatoriamente possuir uma formação inicial e estar disposto a uma reflexão constante sobre os seus métodos. Só assim poderá ampliar o seu leque de conhecimentos, métodos e valores. O professor não pode ficar fechado na formação superior obtida, tem que investir na aprendizagem dos conhecimentos teóricos, mas também no saber fazer e saber comunicar, nunca descurando o público-alvo: os alunos e o seu nível de ensino.

No Relatório da UNESCO sobre a Educação para o Século XXI [26], considera-se que, hoje em dia, apesar da educação inicial dos jovens tender a prolongar-se, ninguém pode pensar em adquirir, na juventude, uma bagagem inicial de conhecimentos que lhe baste para toda a vida, porque a evolução rápida do mundo exige uma atualização contínua dos saberes.

A Educação em Ciências é essencial e possui as características necessárias para a criação das expectativas necessárias à realização de um verdadeiro processo de construção de saberes e não uma mera transmissão desses saberes, o que tem reflexos na formação do indivíduo [2].

É necessário que o professor adote um pluralismo metodológico para motivar, ou seja criar expectativa nos seus alunos. Assim, as explicações desenvolvidas no dia-a-dia aproximam-se o mais possível das explicações aceites pelos cientistas [27].

Existem diversos recursos didáticos que os professores têm disponíveis, entre eles podemos encontrar o trabalho prático, que segundo Hodson [28] inclui todas as atividades em que o aluno esteja ativamente envolvido. De acordo com esta definição o âmbito do trabalho prático é mais alargado e inclui, entre outros, o trabalho laboratorial e o trabalho de campo.

A figura 1.2 permite uma melhor compreensão das diferenças entre trabalho prático, experimental, laboratorial e de campo.

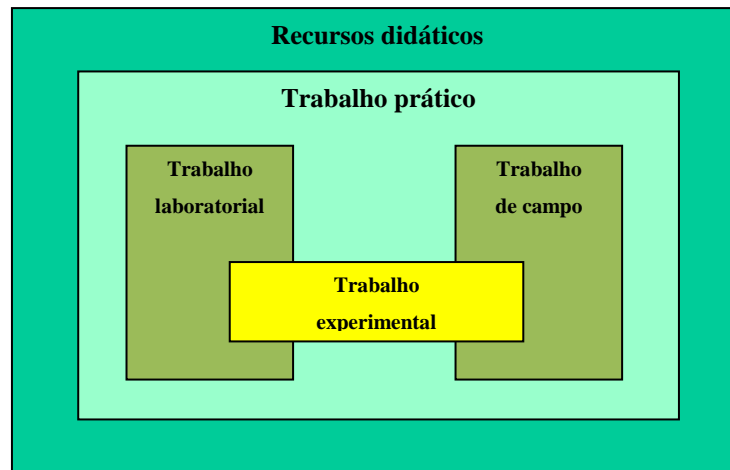


Figura 1.2. - Relação entre trabalho prático, laboratorial, experimental e de campo [29]

Como refere Hodson [28] o trabalho laboratorial inclui atividades que requerem a utilização de materiais de laboratório, mais ou menos convencionais, e que podem ser realizadas num laboratório ou mesmo numa sala de aula normal, desde que não sejam necessárias condições especiais, nomeadamente de segurança, para a realização das atividades, por sua vez o trabalho de campo é realizado ao ar livre.

Existe alguma confusão na utilização dos termos “experimental” e “experiência”. A sua não clarificação pode estar na base de algumas confusões e conduz a que, invariavelmente, a realização de qualquer experiência seja considerada como trabalho experimental [2]. Assim, e como a realização de experiências não corresponde sempre à realização de trabalho experimental, torna-se pertinente a clarificação do critério que permite classificar uma dada atividade como trabalho experimental. De acordo com Leite, algum trabalho prático [30] envolve o controlo e manipulação de variáveis e designa-se, por isso, trabalho experimental. Algumas atividades laboratoriais e de campo apresentam estes requisitos, podendo assim falar-se, por exemplo, de atividades laboratoriais do tipo experimental.

Ao longo dos anos as políticas educativas foram alterando e a importância dada às atividades laboratoriais foi oscilando, no entanto, hoje em dia a componente laboratorial está prevista nos programas das Ciências, como já foi referido anteriormente [4]. A principal limitação reside no facto de muitos professores, por razões várias, recorrerem com frequência ao trabalho laboratorial, embora, na sua maioria, com o objetivo de confirmar/ilustrar os conhecimentos previamente

apresentados e procederem à execução das atividades laboratoriais a título demonstrativo, sendo as investigações raramente utilizadas [31].

Segundo Silva [32] as atividades laboratoriais ocupam um lugar privilegiado no ensino-aprendizagem das Ciências, mas só o são se permitirem aos alunos construir o seu conhecimento e aproxima-los do conhecimento científico.

As atividades laboratoriais e experimentais são boas hipóteses de recursos didáticos que os professores possuem, e a verdade é que elas são um pilar fundamental na educação em Ciências, desenvolvendo competências para a vida em sociedade, nomeadamente para a resolução de problemas [5]. O professor sempre que prepara uma atividade laboratorial deverá ter presente a motivação dos alunos e o desenvolvimento de atitudes científicas, e não pode descurar uma delas em função da outra.

O aluno deve realizar a atividade e pesquisando descobrir uma forma de resolver o problema. Não se pretende que nas aulas de ciências os alunos inventem conceitos e/ou entidades para explicarem os fenómenos com que são confrontados, mas antes que eles compreendam e adotem as explicações cientificamente aceites, bem como as entidades que os cientistas criaram [27].

Numa investigação, Carrapatoso concluiu que a motivação dos alunos para as áreas da ciência e tecnologias, passa por envolver os estudantes em atividades de investigação desde o início da sua formação, fazendo-os compreender a aplicação do método científico motivando-os para a vivência da cultura científica [33].

Pode-se concluir que o trabalho laboratorial tem conseguido integrar-se e afirmar-se nos currículos de Ciências, estabelecendo uma sólida relação de complementaridade e assumindo um lugar relevante no seu ensino. [29, 34].

1.4. O objetivo do trabalho

Como já foi referido anteriormente, este trabalho está inserido na unidade temática 3: *Plásticos, Vidros e Novos Materiais* do 12.º ano de Química, e tem como principais objetivos a análise da reciclagem de polímeros em contexto escolar e o estudo dos polímeros associados aos plásticos. Este estudo foi aplicado junto de alunos do 12.º ano de Química, de forma a melhorar as aprendizagens sobre polímeros e reciclagem.

Ao longo do trabalho foram realizadas diversas etapas:

- Pesquisas bibliográficas sobre os polímeros, plásticos e a sua reciclagem;
- Recolha de resíduos/embalagens consumidas na escola;
- Identificação por testes físico-químicos dos polímeros presentes nos resíduos/embalagens;
- Caracterização térmica (Calorimetria Diferencial de Varrimento - DSC) de resíduos/embalagens;
- Caracterização espectroscópica (Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier - FTIR) de resíduos/embalagens;
- Elaboração da atividade laboratorial sobre a identificação dos polímeros;
- Promoção de uma palestra sobre polímeros e a sua reciclagem.

Capítulo 2

INTRODUÇÃO

Neste capítulo realizar-se-á uma breve apresentação dos temas principais abordados ao longo de todo o trabalho.

Assim, será apresentada uma resenha histórica da evolução dos polímeros e serão definidos e classificados os principais polímeros presentes nos plásticos.

Abordar-se-á ainda os diferentes tipos de reciclagem de resíduos/embalagens e será salientada a sua importância. Gráficamente será analisado o volume da reciclagem à escala local, nacional e europeia.

Por último apresentar-se-á uma breve descrição das técnicas utilizadas para a caracterização dos resíduos/embalagens recolhidos e selecionados.

2.1. Uma breve história dos polímeros

O primeiro contacto do homem com as resinas e gorduras extraídas e/ou refinadas ocorreu na Antiguidade, com os egípcios e os romanos, que as usavam para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames [35].

Estes polímeros que são retirados da natureza são os polímeros naturais e surgem nas mais diversas formas como a borracha natural, a lã, o algodão, as proteínas, o ácido desoxirribonucleico (ADN) e ácido ribonucleico (ARN), e muitos outros [36].

Ao longo dos anos várias descobertas foram sendo feitas, como a vulcanização da borracha e a produção da nitrocelulose, o primeiro polímero semissintético.

O primeiro polímero completamente sintético, a baquelite - formada a partir da reação de fenol com formaldeído em condições controladas de pressão e temperatura – foi sintetizado em 1907 por Leo Baekland [35].

Até ao início da década de 20, não era possível um verdadeiro desenvolvimento neste domínio, dada a ausência de conhecimentos fundamentais sobre a estrutura dos materiais poliméricos.

Wallace H. Carothers formalizou, a partir de 1929, as reações de condensação que deram origem aos poliésteres e às poliamidas, tendo dado o nome de Nylon [35].

De facto, desde 1930, nomes como Mark, Carothers, Flory, Meyer e muitos outros tinham contribuído fortemente para o desenvolvimento destes materiais [37].

Em 1953, Hermann Staudinger, cientista alemão, recebeu o prémio Nobel da Química pela teoria da macromolécula [37]. Esta nova classe de materiais era apresentada como compostos formados por moléculas de grande dimensão [35].

Após a 2ª Guerra Mundial acelerou-se, quer a investigação científica, quer o desenvolvimento industrial, o que desencadeou a descoberta de novos polímeros [36].

Desde a síntese dos primeiros materiais poliméricos até à atualidade, milhares de polímeros foram produzidos, apresentando nos dias de hoje imensas aplicações. Os polímeros sintéticos são vários, sendo os mais comuns o poli(etileno) de alta densidade (HDPE), o poli(etileno) de baixa densidade (LDPE), o poli(propileno) (PP) até ao nylon, o poli(cloreto de vinilo) (PVC), poli(estireno) (PS) e borracha sintética [37].

Na tabela 2.1 apresenta-se de uma forma resumida a evolução dos principais materiais.

Tabela 2.1. - Primeira ocorrência e primeira produção industrial de alguns polímeros comerciais [35]

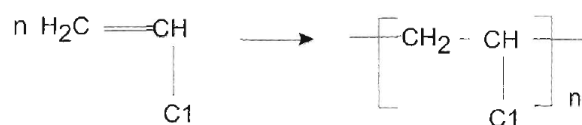
Polímero	1.ª Ocorrência	1.ª Produção Industrial
PVC	1915	1933
PS	1900	1936/7
LDPE	1933	1939
Nylon	1930	1940
HDPE	1953	1955
PP	1054	1959
PC	1953	1958

2.2. Como se formam os polímeros

Um polímero (do grego *poli* + *meros*) em que *meros* significa unidade e *poli* muitos, é um material constituído por moléculas de grandes dimensões (entre 1000 a 1.000.000 de monómeros por cadeia), macromoléculas, que contêm uma cadeia central de átomos unidos por ligações covalentes [38]. Estas macromoléculas são produzidas através de um processo chamado polimerização, no qual moléculas simples, os monómeros, reagem quimicamente entre si, formando cadeias que se desenvolvem linearmente ou numa rede tridimensional [38], apresentam por isso um peso molecular muito elevado.

O número de unidades estruturais repetidas numa macromolécula é chamado de grau de polimerização. Os polímeros dividem-se em homopolímeros, quando tem o mesmo monómero na sua composição, e copolímeros se tem dois ou mais monómeros diferentes na sua cadeia [25].

Em 1929, Carothers dividiu os polímeros em duas grandes classes, consoante o tipo de polimerização: por adição e por condensação [35]. Os polímeros obtidos através de polimerização por adição são aqueles em que durante a sua formação os monómeros são adicionados uns aos outros, “rompendo” as duplas ligações entre os átomos de carbono [38]. Assumindo-se conversão total, o peso do polímero formado é igual ao peso de monómero adicionado. Exemplos: PE, PP, PVC, PS, etc [35].



n representa o número de unidades repetitivas e *C1* representa grupo característico consoante o polímero

Figura 2.1. - Representação da polimerização por adição [35]

Os polímeros obtidos através de polimerização por condensação são um caso específico de polimerização por crescimento em blocos [38], resultam da reação de dois grupos funcionais reativos com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular (água, amónia, cloreto de hidrogénio, etc.) [35]. Exemplos: poli(tereftalato de etilo) (PET) e poliamidas.

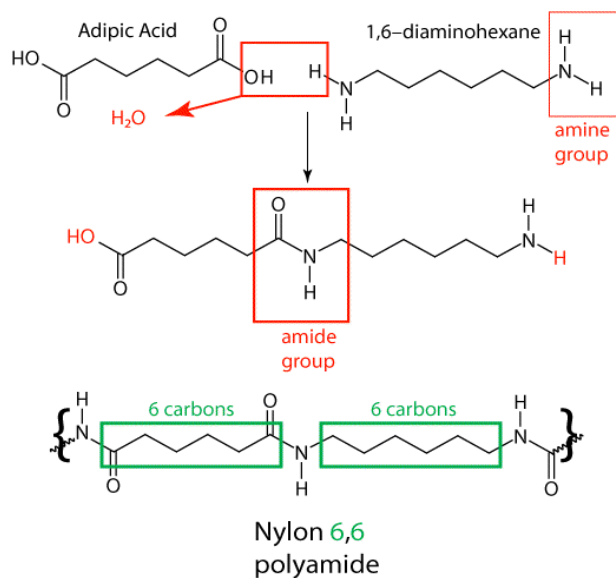


Figura 2.2. - Formação da poliamida [38]

2.3. A Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro... e agora a Era do Plástico

A explosão tecnológica não ocorre só ao nível das comunicações, mas também na procura incessante de novos materiais, que substituam e acrescentem características às três matérias-primas tradicionais: os metais, a cerâmica e o vidro.

Assim surgiu o plástico. O termo “plástico” é derivado da palavra grega *plásticos*, cujo significado é “feito para moldagem”. A maleabilidade do material durante o processamento permite que ele seja fundido, ou extrudido, em uma inúmera variedade de formas, tais como filmes, fibras, placas, tubos, frascos, caixas, e muito mais [39].

O plástico é o termo geral comum para uma grande variedade de materiais sintéticos ou semissintéticos utilizados numa grande e crescente gama de aplicações.

As matérias-primas para a produção de plásticos são produtos naturais, tais como celulose, carvão mineral, gás natural, sal e, é claro, o petróleo bruto. Os plásticos são

de hoje e de amanhã materiais de eleição, porque com eles é possível equilibrar as necessidades modernas aliadas com as preocupações ambientais [39].

O plástico é sem dúvida um fenómeno cultural e ambiental. Em menos de 200 anos tem transformado o nosso mundo e não podemos imaginar a vida sem ele [40].

O facto de apresentar uma baixa densidade faz com que o produto final seja leve. Apresenta ainda excelentes propriedades de isolamento térmico e eléctrico. É resistente à corrosão para muitas substâncias que atacam outros materiais, e alguns são transparentes, tornando-os bons dispositivos óticos. São ainda fáceis de moldar em formatos complexos e formas, o que permite a integração de materiais diferentes e funções [39].

No caso em que as propriedades físicas de um plástico não satisfaçam os requisitos especificados, o equilíbrio de propriedades pode ser modificada com a adição de agentes de enchimento de reforço, cores, agentes de formação de espuma, retardadores de chama, plastificantes, etc., para satisfazer as exigências de aplicação específica [39], tudo isto faz com que o plástico seja sem dúvida um material de sucesso.

O termo “plástico” aplica-se a material macromolecular constituído por polímeros e aditivos que lhe conferem propriedades de interesse no processamento ou nas aplicações. Por sua vez os aditivos são substâncias químicas que se adicionam ao polímero para obter propriedades específicas ou para facilitar a sua transformação [38].

Basta olharmos à nossa volta para verificarmos que os materiais poliméricos invadiram todos os domínios da atividade humana: construção, indústria eléctrica e eletrotécnica, agricultura, saúde, embalagem, aparelhagem doméstica, indústria automóvel, decoração, etc.. Com as suas vertentes científica, tecnológica e comercial os polímeros influenciam decisivamente a vida das sociedades, continuando-se a observar a tendência, aliás crescente, para substituírem muitas matérias-primas tradicionais num número cada vez maior de aplicações [41].

De 2009 a 2010, a produção mundial de plásticos aumentou 15 milhões de toneladas (6 %), tendo atingido 265 milhões de toneladas, empregando 1,6 milhões de cidadãos europeus [42].

A produção de plásticos de 2010 para 2011 aumentou em cerca de 10 milhões de toneladas (3,7 %) para cerca de 280 milhões de toneladas em 2011, como se pode ver pela figura 2.3, continuando o crescimento que a indústria tem sofrido desde 1950, em média cerca de 9 % ao ano [43]. Tendo em conta que na figura 2.3 não estão incluídos PET, PA e fibras de poliacrílico, pode-se concluir que o aumento do número de plásticos produzidos será ainda mais elevado.

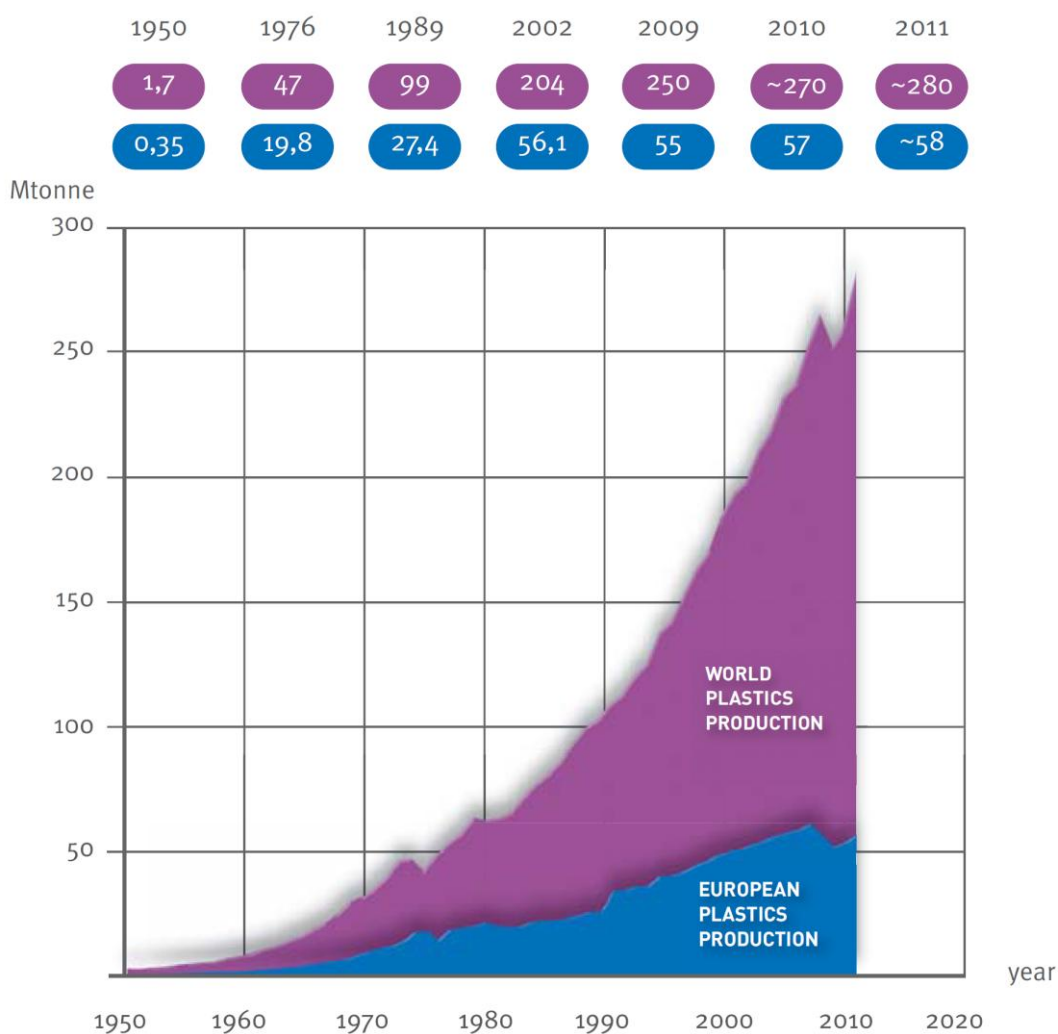
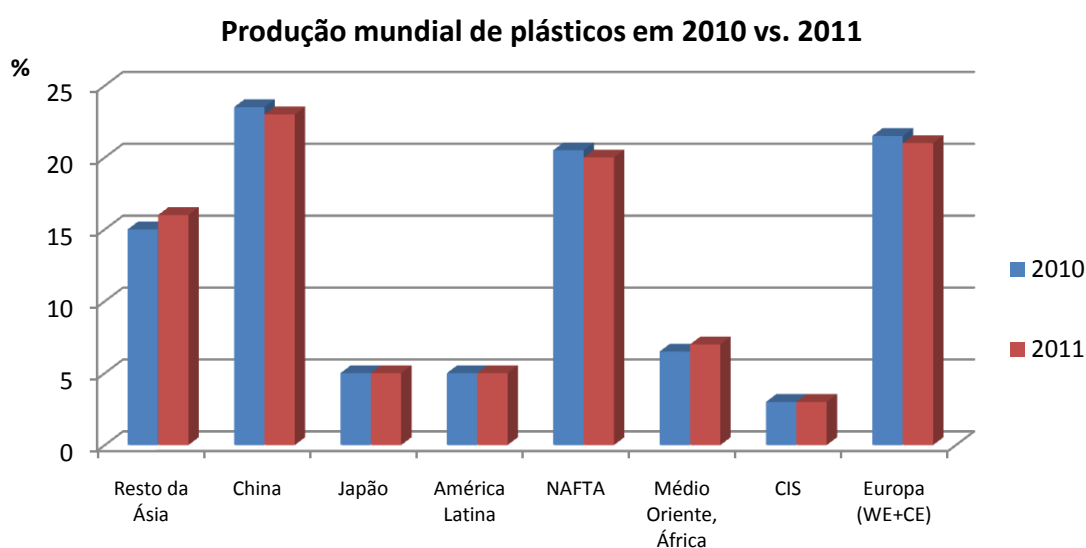


Figura 2.3. - Produção mundial de plásticos de 1950 a 2011 (inclui termoplásticos, poliuretanos, termoendurecíveis, elastómeros, adesivos, revestimentos e selantes e PP-fibras; não inclui PET, PA e fibras de poliacrílico) [43]

Em 2010, a Europa representou 57 milhões de toneladas (21,5 %) da produção mundial de plásticos, contudo a China ultrapassou a Europa como a região de maior produção, com 23,5 %, figura 2.4 [42].

Em 2011 a concorrência na indústria dos plásticos cresceu. Os mercados estão cada vez deslocalizados para a Ásia (figura 2.4), que são caracterizados por taxas de crescimento superiores à média mundial [43].



NAFTA - North American Free Trade Agreement; CIS - Commonwealth of Independent States;

WE - Western Europe; CE - Central Europe.

Figura 2.4. - Produção mundial de plásticos em 2010 vs 2011 [42, 43]

Em Portugal, existe produção de polímeros em indústrias de grande, média e pequena dimensão, que se estendem por todo o país. São produzidos essencialmente o PE, o PET, o PUR (poliuretanos) e o PVC.

De destacar o facto de Portugal ser um dos principais fabricantes europeus de moldes para a produção de polímeros termoplásticos. Por isso é importante a introdução desta temática em contexto escolar [4].

Na figura 2.5 é possível analisar a contribuição de cada país europeu para a produção de plásticos. Verifica-se que a Alemanha é o maior produtor, seguido da Itália e da França. Logo se seguida surgem países como a Espanha e o Reino Unido. Portugal aparece no meio da tabela.

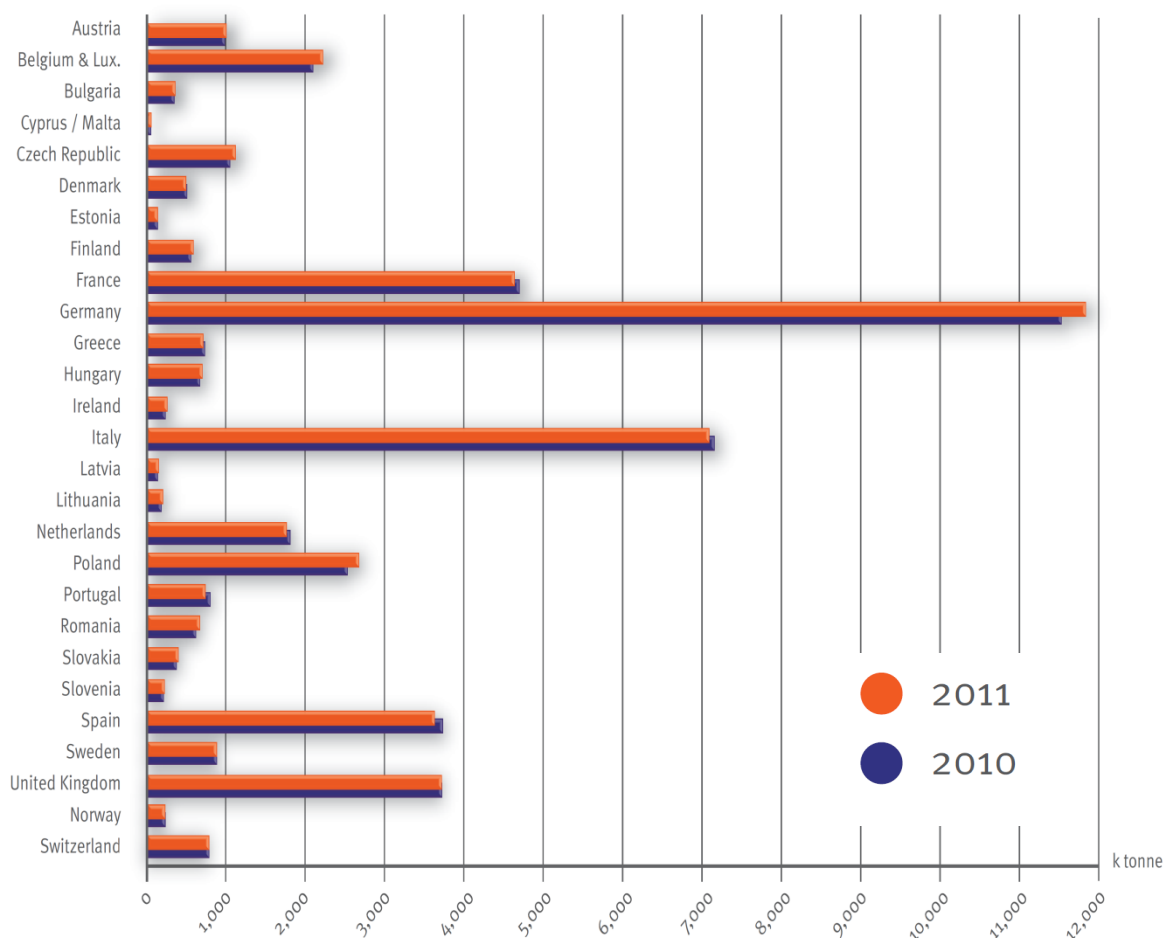


Figura 2.5. - Indústria de plásticos da Europa (kton/ano) [43]

2.4. Principais aplicações dos polímeros

A indústria dos plásticos também desempenha um papel importante no crescimento de outras indústrias europeias no ramo, automóvel, elétrico, construção, eletrónica, e alimentar [43]. Em 2010 houve um aumento de 4,5 % da aplicação dos polímeros nas diferentes indústrias em relação a 2009, atingindo os 46,4 milhões de toneladas em 2010. Em 2011 regista-se um ligeiro aumento face a 2010, atingindo-se o valor de 47 milhões de toneladas. [42, 43]

Na figura 2.6 é possível analisar a percentagem de consumo dos polímeros nas diferentes indústrias. O que está referido como “outros” inclui vários setores como desporto, saúde e segurança, lazer, agricultura, aparelhos domésticos e mobiliário.

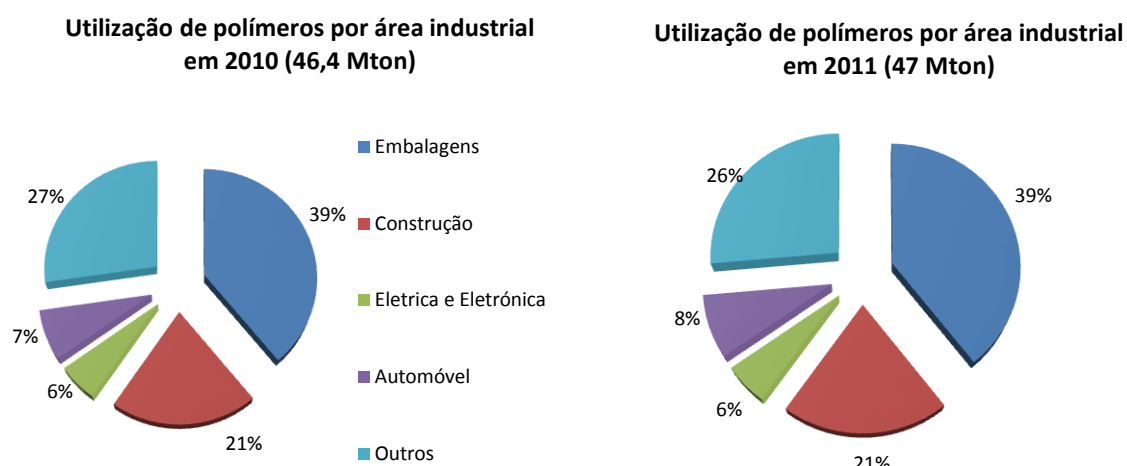


Figura 2.6. - Consumo europeu de plásticos por setor em 2010 e 2011 [42, 43]

2.5. Classificação dos polímeros

Dada a diversidade de estruturas que as macromoléculas podem apresentar, a divisão dos polímeros em grupos não é fácil, assim podem aparecer diferentes classificações [37]. Na figura 2.7 pode-se ver uma classificação muito comum na literatura.

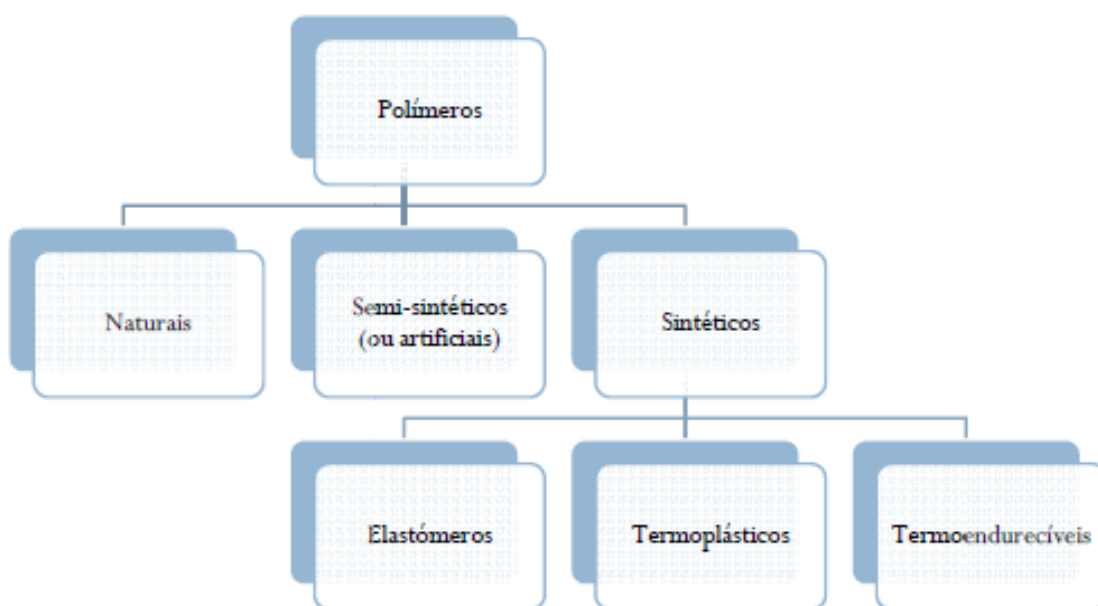


Figura 2.7. - Classificação dos polímeros [37]

Os polímeros podem ser classificados de diferentes formas: segundo a origem ou com base no seu comportamento quando sujeitos a aquecimento [44].

Segundo a sua origem podem-se dividir em polímeros naturais, os obtidos diretamente da Natureza (borracha natural, celulose, proteínas, algodão, etc.), polímeros sintéticos,

que são obtidos por ação do Homem através de processos de transformação (PE, PP, etc.) e semissintéticos (borracha vulcanizada) [44]. Se estes forem classificados tendo em conta a sua resistência térmica são: elastómeros, termoendurecíveis e termoplásticos [38].

Os elastómeros podem ser naturais ou sintéticos, possuem como o próprio nome indica, um elevado grau de elasticidade quando sujeitos a uma tensão, a qual os deforma reversivelmente [37]. Estes apresentam uma estrutura macromolecular composta por longas cadeias, enroladas e torcidas entre si (figura 2.8), daí a grande flexibilidade [37]. Os elastómeros ou borrachas não sofrem fusão nem dissolução, mas podem inchar quando colocados em solventes [36].

Os polímeros termoendurecíveis assumem a sua forma definitiva quando sujeitos a um único ciclo térmico. São formados por estruturas poliméricas muito ramificadas, figura 2.8, e a coesão intermolecular é garantida por ligações covalentes fortes, as reticulações [37]. Não são deformáveis, não fundem e têm boa resistência térmica [36]. Não podem voltar a ser submetidos a aquecimento sem deterioração das suas propriedades, pois quando aquecidos decompõem-se ou carbonizam, por esta razão, não são recicláveis [44]. Devido à sua estrutura química são insolúveis e dificilmente incham [36].

Os termoplásticos são constituídos por cadeias lineares ou ligeiramente ramificadas, figura 2.8. Estas estão interligadas, por forças de Van Der Waals [44]. Durante o processamento estas ligações fracas são destruídas por aquecimento, passando o plástico ao estado fundido. O estado sólido é restabelecido por arrefecimento. Como não há quebra de ligações covalentes, mas apenas de ligações fracas entre as cadeias suportam por isso vários ciclos térmicos [37] sem perda significativa das propriedades, o que torna estes materiais recicláveis [44].

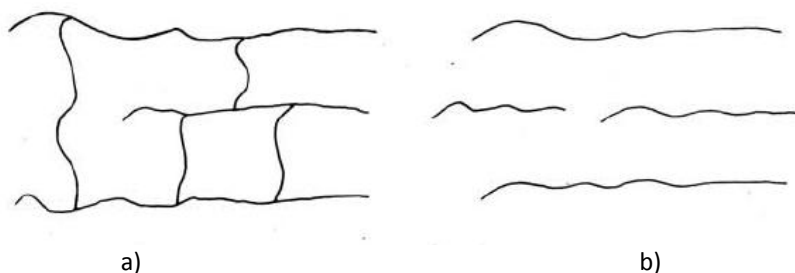


Figura 2.8.- Representação esquemática de a) um elastómero ou um polímero termoendurecível e b) um polímero termoplástico [45]

2.6. Tipos de polímeros

As poliolefinas são polímeros originários de monómeros de hidrocarbonetos alifáticos insaturados contendo uma dupla ligação carbono-carbono. Dentro desta classificação temos: HDPE, LDPE, PP, entre outros. Sendo o PE e o PP os mais comuns, representando pelo menos metade de todo o polímero produzido no mundo [35].

Os "seis grandes" tipos de plástico que se destacam em termos da sua quota de mercado são: PE (incluindo LDPE, LLDPE e HDPE), PP, PVC, PS e PS-E, PET e PUR [43].

Juntos contam cerca de 80 % do total de plásticos produzidos na Europa. Os 3 principais tipos de resina por participação de mercado são: PE (29 %), PP (19 %) e PVC (11 %) [43].

O crescimento de diferentes tipos de plástico variou em 2011. Os plásticos de engenharia são reconhecidos como alternativas para metais ou termoendurecíveis, por apresentaram a maior taxa de crescimento, por exemplo, a poliamida aumentou 8 %, enquanto a procura para os considerados "seis grandes" polímeros aumentou entre 1,0 % e 5,6 %. O PS e o PUR usados principalmente na construção e isolamento mostraram um crescimento significativo em 2011 [43].

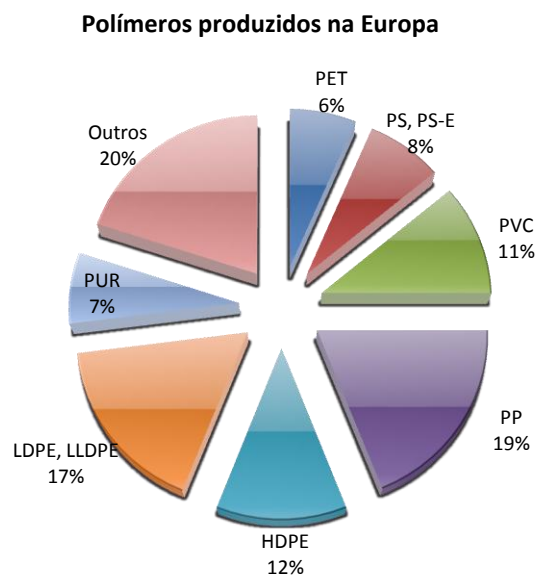


Figura 2.9. - Tipos e quantidades de plásticos produzidos na Europa em 2011 [43]

Na tabela 2.2 são apresentadas algumas características de alguns polímeros (HDPE, LDPE, PET, PVC, PP e PS).

Tabela 2.2.– Características dos principais polímeros presentes nos resíduos/embalagens [35, 37, 38, 46]

Polímeros	Características
HDPE	Apresenta muito boa barreira à humidade, boa permeabilidade a gases e média barreira à gordura. Tem uma superfície suave e cerosa e a flexibilidade varia de rígido a semi-rígido. Tem ótima resistência à tração e ao impacto/perfuração. A gama de temperaturas de utilização situa-se entre -40 e 121 °C.
LDPE	Apresenta grande flexibilidade (quando deformado, alonga antes de rebentar), é translúcido, macio, risca facilmente, possui baixo ponto de fusão, propriedades elétricas estáveis. Apresenta muito boa barreira à humidade, má barreira a gases e gordura. Boa resistência à tração e à perfuração/impacto. A gama de temperaturas de utilização varia entre -50 e 80 °C.
PET	Tem dureza elevada, é resistente ao desgaste, possui excelente transparência, resistente a produtos químicos. Média barreira à humidade; média barreira a gases e excelente barreira à gordura. Excelente resistência à tração e boa resistência ao impacto/perfuração. A sua resistência à tração e a estabilidade térmica aumentam substancialmente com o aumento da cristalinidade e orientação. A gama de temperaturas de utilização situa-se entre -40 e 220 °C.
PVC	Média barreira à humidade, fraca barreira a gases e excelente à gordura. Termicamente sensível são por isso geralmente adicionados estabilizadores térmicos e estabilizadores UV. Existe o PVC: rígido e flexível. O PVC rígido é um polímero não modificado que exhibe rigidez elevada, apresentando-se mais duro do que o PE e o PP. O PVC flexível é modificado através da adição de plastificantes de baixa massa molecular de forma a flexibilizar o polímero, baixando a temperatura de Transição Vítreá (Tg). As resinas de PVC são geralmente misturadas com muitos aditivos de forma a melhorar as suas propriedades e de forma a produzir uma vasta gama de plásticos, sendo que estes aditivos incluem estabilizadores, cargas (como talco, carbonato de cálcio e argila, para diminuir o custo), lubrificantes, pigmentos e plastificantes. A gama de temperaturas de utilização varia entre - 30 e 60-85 °C.
PP	Boa barreira à humidade; fraca barreira a gases e gordura. Tem elevada transparência e excelente brilho. Apresenta baixa densidade, boa flexibilidade e resistência a produtos químicos, à abrasão e à humidade. A gama de temperaturas de utilização situa-se entre 0 a 130 °C.
PS	Elevado brilho e transparência. Fraca barreira à humidade, a gases e à gordura. Muito boa resistência à tração; muito má resistência ao impacto/perfuração. Facilidade de termoformação. O PS é um plástico versátil que pode ser produzido na forma rígida ou na forma de espuma. A gama de temperatura de utilização situa-se entre -30 a 50 °C.

Como verificado anteriormente a indústria dos polímeros aumenta de ano para o ano, o que cria uma problemática ambiental, uma vez que, como se pode analisar nas tabelas 2.3 e 2.4, os tempos de degradação dos polímeros e dos plásticos correspondentes são muito elevados.

Tabela 2.3. - Tempos de degradação de alguns polímeros [25]

Polímero	Tempo de Degradação
PET	400 a milhares de anos
PE	100 a 400 anos
PP	> 1000 anos
Ácido poli(láctico), PLA	1 semana a 24 meses
Policaprolactona, PCL	> 24 meses
PS	> 400 anos

Nota: Ácido poli(láctico), PLA é um polímero biodegradável, por isso apresenta um tempo de degradação muito inferior ao dos restantes polímeros.

Já na tabela 2.4 estão os tempos de degradação de alguns resíduos/embalagens do uso diário, que são a base deste estudo.

Tabela 2.4. - Tempos de degradação de alguns plásticos comuns [47]

Resíduos / Embalagem	Tempo de Degradação
Garrafa de plástico	>100 anos
Sacos de plástico	10 a 20 anos
Recipientes	400 anos
Caixas de leite ou sumos	5 anos

Nota: Pode haver variação de tempo de decomposição da matéria devido às condições do solo, dos microrganismos e climáticas.

Com base nas tabelas 2.3 e 2.4 verifica-se que o tempo necessário para que ocorra degradação dos polímeros é elevado. Por isso, após o seu uso transformam-se em resíduos também com elevado tempo de degradação, provocando um impacto ambiental negativo, daí surge a importância da reciclagem destes resíduos/embalagens.

2.7. Reciclagem de polímeros

A reciclagem de polímeros é hoje em dia aceite como uma alternativa sustentável para minimizar o impacto ambiental negativo destes materiais quando, após utilização, se transformam em resíduos [44].

A reciclagem é uma ferramenta importante na diminuição dos resíduos sólidos urbanos e industriais. A palavra reciclagem tem origem em *re-* (repetir) e *ciclo*. De uma forma simples, é a transformação de matérias que são consideradas resíduos em matérias-primas para novos materiais [48]. O símbolo da reciclagem pode ser observado na figura 2.10.



O símbolo da reciclagem pode surgir com várias formas e pode significar que a embalagem é reciclável ou feita de material reciclado. Não existe nenhuma entidade que regule e controle o uso deste símbolo. Também pode referir a percentagem de material reciclado utilizado no fabrico dessa embalagem.

Figura 2.10. - Símbolo da reciclagem [49]

A reciclagem do papel já é feita há bastante tempo. Tem como grande vantagem diminuir a necessidade de corte de árvores para produzir papel novo, assim como diminuir os custos de energia e poluentes emitidos para o ambiente [48]. Quanto ao vidro, este poderá ser reutilizado, o que é feito por algumas empresas ou então reciclado. O metal também pode ser reciclado com muitas vantagens a nível económico [49].

O fabrico de plástico acarreta poucos custos pelo que a sua produção tem um elevado aumento todos os anos. Este fator juntamente com o facto de a maioria não ser biodegradável provoca um problema ambiental. Os plásticos quando reciclados são transformados noutros produtos com especificações inferiores, como por exemplo materiais de construção, etc. [48].

2.7.1. Tipos de reciclagem

Atualmente existem três maneiras de utilizar os resíduos de plástico: deposição em aterro, incineração, com ou sem recuperação de energia e reciclagem. A maior parte dos resíduos de plástico é eliminada por deposição em aterro (65 a 70 %) e incineração (20 a 25 %). A reciclagem representa apenas cerca de 10 % [50].

O problema de resíduos não pode ser resolvido por aterros e incineração, porque depósitos adequados e seguros são caros, e provocam um aumento da emissão de gases com efeito de estufa prejudiciais, por exemplo, NO_x, SO_x, CO_x, etc. [50].

Anos de estudo, pesquisa e desenvolvimento resultaram numa reciclagem, tratamento e valorização de métodos que podem ser economicamente e ambientalmente viáveis no tratamento dos resíduos de plásticos sólidos. Em 2002, 388 000 toneladas de PE foram utilizados para produzir vários têxteis, dos quais 378 mil toneladas foram feitas a partir de artigos PE reciclado [51]. Adota-se então a política dos 3 R's (Reduzir, Reutilizar, Reciclar) [38, 52], figura 2.11, para tentar resolver o impacto ambiental dos resíduos. Com o passar dos anos, evolui-se para a política dos 4 R's (Reduzir, Reutilizar, Reciclar e Recuperar).

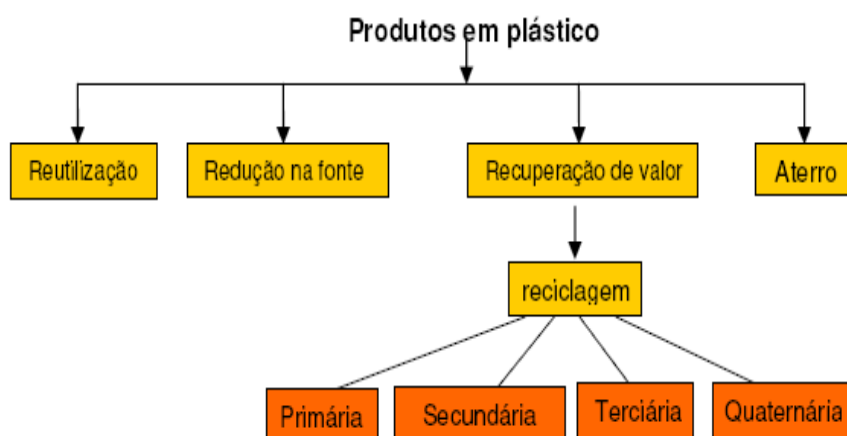


Figura 2.11. - Soluções possíveis para os resíduos plásticos [38]

Para que o processo da reciclagem ocorra tem que haver degradação. A qual pode ser de vários tipos: térmica; termo-oxidativa; mecânica; ultra-sônica; hidrolítica; química; biológica; foto química; foto-oxidativa [38]. Esta degradação provoca alterações na composição química, nas propriedades mecânicas e no aspeto dos materiais [38].

Os processos de tratamento e reciclagem dos resíduos de plásticos sólidos (*PSW – plastic solid waste*) podem ser distinguidos em quatro grandes categorias: primária ou pré-consumo; secundária ou mecânica; terciária, química ou superior e quaternária ou de recuperação de energia [51, 38, 53].

Atualmente, a reciclagem mecânica é a mais utilizada, pois a reciclagem química ainda não permite a produção de novos polímeros de forma rentável, embora permita a produção industrial de metanol e de outros produtos com valor comercial [54].

Reciclagem primária ou pré-consumo

É a conversão de resíduos plásticos por tecnologia convencionais de processamento, em produtos com características de desempenho equivalentes às daqueles produtos fabricados a partir de resinas virgens. Esta reciclagem é feita com os materiais termoplásticos provenientes de resíduos industriais, os quais são limpos e de fácil identificação, não contaminados por partículas ou substâncias estranhas [51, 38, 52].

Reciclagem secundária, mecânica ou pós-consumo

Foi promovida e comercializada em todo o mundo na década de 1970 [51]. Processo de recuperação de PSW para a reutilização no fabrico de produtos de plásticos, através de meios mecânicos. A reciclagem mecânica de PSW, figura 2.12, só pode ser realizada num único polímero de plástico, por exemplo, PE, PP, PS, etc. Quanto mais complexo e resíduos contaminados, mais difícil é para reciclar mecanicamente. Lavagem, separação e preparação de PSW são essenciais para a produção de produtos finais de alta qualidade, claros, limpos e homogêneos [51, 38, 53].

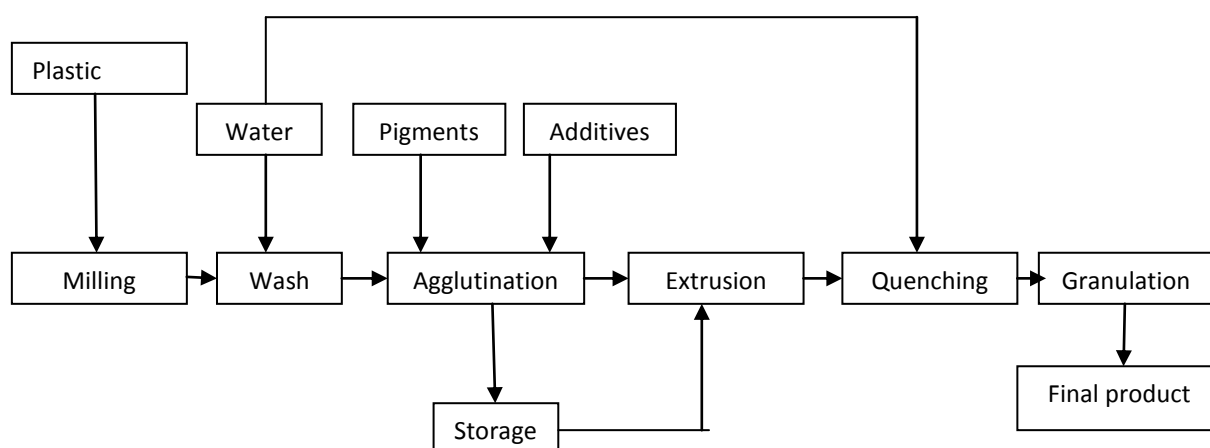


Figura 2.12. - Esquema de reciclagem secundária, mecânica ou pós-consumo [51]

Esta reciclagem pode-se realizar de duas formas, separar o plásticos dos seus contaminantes e posteriormente segregar os plásticos em tipos genéricos, tirando vantagens da sua forma, densidade, cor e/ou propriedades elétricas; ou separar os plásticos dos seus contaminantes associados e reciclá-los como uma mistura sem segregação [46].

Um número de produtos encontrados no nosso quotidiano vem de processos de reciclagem mecânicas, tais como sacos de supermercado, canos, calhas, caixilharias de janelas e portas, persianas e cortinas, etc. [51].

Reciclagem terciária ou química

É a conversão de resíduos plásticos em produtos químicos e combustíveis, por degradação térmica ou catalítica, figura 2.13. As cadeias de alquilo são quebradas numa mistura de hidrocarbonetos mais leves. Por esses processos, os materiais plásticos são convertidos em matérias-primas que podem originar novamente as resinas virgens ou outras substâncias interessantes para a indústria, como gases e óleos combustíveis [51, 46].

A degradação catalítica apresenta vantagens sobre a térmica, uma vez que ocorre a temperaturas mais baixas e os hidrocarbonetos formados apresentam composições próximas da gasolina, podendo resolver parcialmente o problema da diminuição de recursos naturais [44].

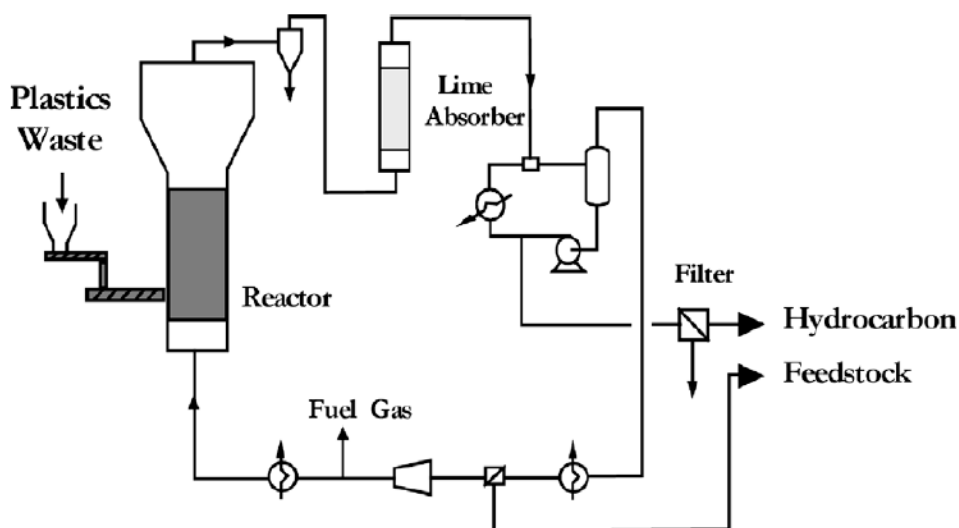


Figura 2.13. - Esquema de pirólise de plásticos [51]

Reciclagem quaternária ou de recuperação de calor

Esta reciclagem recupera a energia contida nos resíduos plásticos, obtidos na recolha seletiva, por meio de queima a altas temperaturas. O conteúdo energético pode ser recuperado pelo menos em parte, apenas uma vez, na queima dos resíduos num incinerador [46].

O lixo gerado por uma cidade de 200 mil habitantes tem o potencial para gerar 23000 MWh de energia elétrica livre num ano, sendo o suficiente para iluminar 14400 habitações [53].

De forma facilitar e incrementar a produção de reciclados é usada uma terminologia internacional, que foi adotada em 1988 pela SPI (Sociedade da Indústria de Plásticos), figura 2.14, em que os plásticos são classificados de acordo com a sua composição. É muito comum ver-se este código gravado nas diferentes embalagens pois indica quais os polímeros que hoje em dia são reciclados [55].



Figura 2.14. - Codificação de produtos plásticos [49]

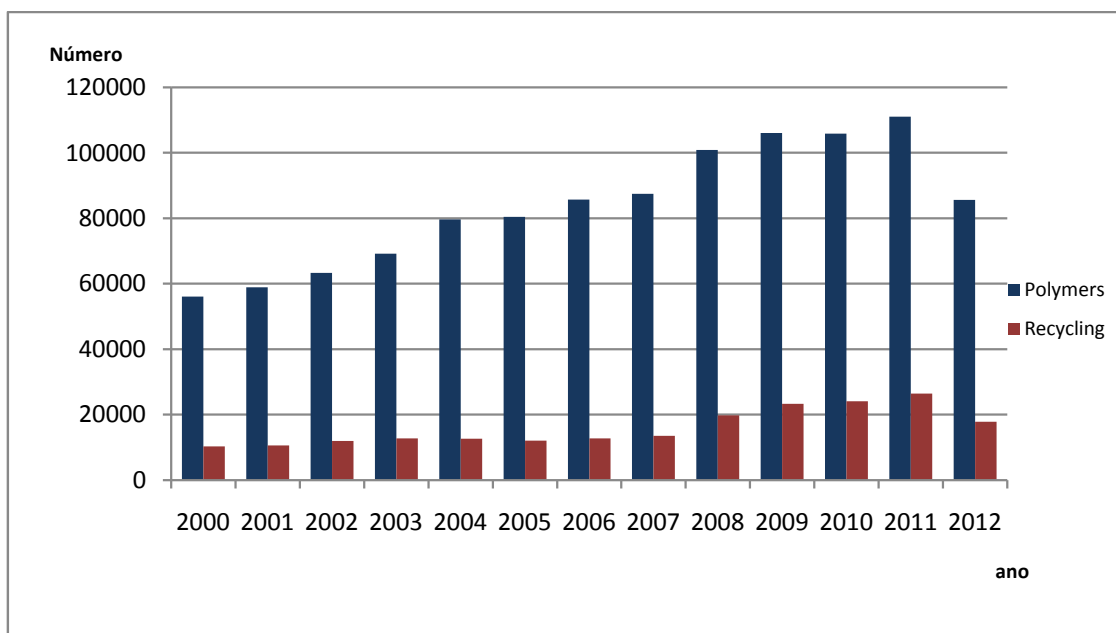
Na tabela 2.5 é possível observar algumas das principais aplicações após reciclagem dos diferentes polímeros.

Tabela 2.5. - Aplicações dos polímeros reciclados [48]

Polímero	Aplicações
PET	Fibras, roupa, filme e folha, carpetes
HDPE	Garrafas de detergente líquido, champô e óleo de motor, mesas de picnic
LDPE	Azulejos para o chão, envelopes de remessa, mobília
PVC	Caixas elétricas, cabos, cones de tráfico, embalagens, painéis, azulejos, capachos
PP	Caixas de bateria de automóveis, luzes de sinalização, cabos de bateria, escovas, caixotes
PS	Termómetros, isolamento térmico, caixas de ovos, utensílios de cozinha, réguas.

Tendo em conta os objetivos deste trabalho, considerou-se pertinente a análise e comparação do número de publicações editadas com o termo *Polymers* e o número de publicações com o termo *Recycling*, desde 2000 até ao presente ano.

Como se pode ver na figura 2.15, são editadas um número superior de publicações com o termo *Polymers* que com o termo *Recycling*. No entanto, verifica-se uma relação entre os números de publicações para os dois termos, vai-se registando um aumento, sendo este incremento mais acentuado de 2008-2011. O ano 2011 é o que regista o maior número de publicações editadas para ambos os termos. Deste modo conclui-se que há naturalmente uma relação entre o conceito *Polymers* e *Recycling*, sendo este último um conceito mais recente.



Nota: o valor registado em 2012 corresponde às publicações editadas até ao dia 26-11-2012.

Figura 2.15. - Análise do número de publicações com os termos *Polymers* e *Recycling* (informação recolhida em ISI web of knowledge)

2.7.2. Reciclagem ao nível europeu, nacional e local

Nos países industrializados, as empresas de recolha e processamento de plásticos continuam a crescer, com o aumento da quantidade de plásticos a ser tratada, e uma maior variedade de plásticos destinados à reciclagem. Empresas que produzem plásticos estão a tornar-se cada vez mais envolvidas na reciclagem dos mesmos [56].

Artigos duráveis plastificados, bem como embalagens, estão a ser reciclados, em quantidades crescentes. Novos métodos foram introduzidos para a identificação de

materiais plásticos utilizados pela cor e tipo e separando-os de forma eficiente a partir de outros materiais. Novas aplicações para os plásticos reciclados (e misturas que incluem plásticos reciclados) estão a ser desenvolvidas. Os resíduos de plásticos mistos são transformados em novos produtos de polímeros e estão a ser convertidos em produtos químicos e combustíveis, o que é mais desejável do que simplesmente queimá-los para recuperação de energia. O aterro é assim usado como um último recurso [56].

Deste modo tornou-se indispensável uma legislação comunitária. Por isso existe um conjunto de legislação relativa a diferentes aspetos dos resíduos e à sua gestão que atribui às empresas a obrigação de garantirem que os resíduos que produzem são tratados de forma eficiente, segura e ecológica.

Uma grande parte da legislação comunitária em vigor promove uma abordagem a um produto específico, através de regulamentos aplicáveis a sectores, por exemplo, embalagens, veículos, pilhas ou equipamento elétrico. Com a adoção do princípio de “responsabilidade do produtor”, estas leis obrigam as empresas que produzem ou manipulam determinados produtos a assegurar que estes são eliminados de forma satisfatória quando deixam de ser utilizados e a pagar a gestão desses resíduos [57].

Todas as embalagens colocadas no mercado são abrangidas pela Diretiva Embalagens da União Europeia (UE), sejam utilizadas ou produzidas a nível da indústria, do comércio, de escritórios, lojas, serviços ou a nível doméstico.

Os produtores ou utilizadores de materiais de embalagem devem assegurar que será valorizada uma determinada percentagem de material quando este se transformar em resíduos. Foram fixados objetivos para cada material de embalagem, os quais se tornaram cada vez mais rigorosos, de modo a que, em 2008, sejam reciclados na UE entre 55 e 80 % da totalidade de todos os resíduos de embalagens [57].

A reciclagem em toda a Europa aumentou de 20,4 % em 2007 para 21,3 % em 2008. Este é um aumento menor do que em anos anteriores, refletindo o impacto severo da crise económica sobre esse setor [58].

Parte da solução para a gestão de resíduos de plásticos reside na aceitação, por parte da sociedade, que os recursos devem ser utilizado de forma eficiente e que os resíduos

de plástico são considerados um recurso valioso que não deve ser desperdiçado em aterros sanitários [43].

Não é por acaso que nove dos países europeus com melhor desempenho, figura 2.16 têm fortes restrições da deposição em aterro. Se estendido para o resto da Europa, tal restrições criará pilotos fortes para aumentar reciclagem e valorização para níveis de 100 % [43].

A figura 2.16 mostra que, enquanto o desempenho de reciclagem varia principalmente entre 15 e 30 % na maioria dos países, já os níveis de recuperação de energia varia entre 0 e 75 %.

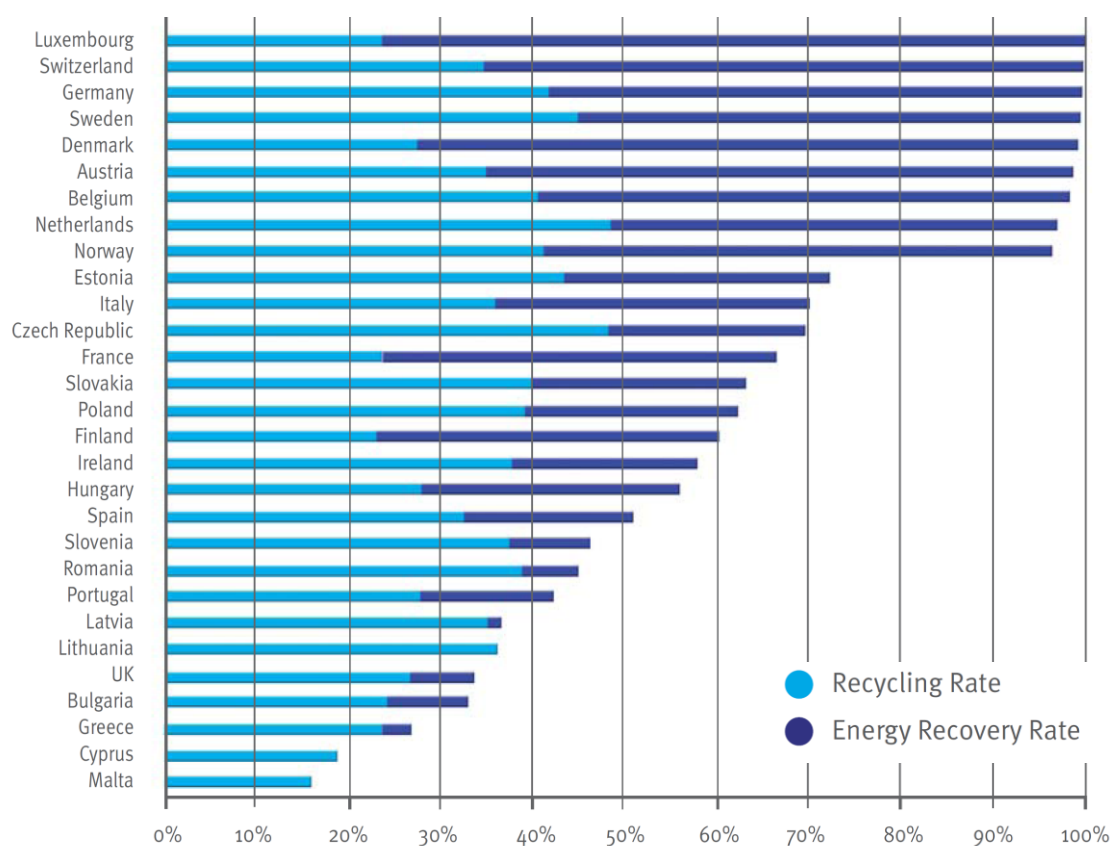


Figura 2.16. - Total de taxa de recuperação por país em 2011 [43]

O aumento da reciclagem e taxa de recuperação é de cerca de 5 a 6 % por ano. Muitos Estados-Membros devem prosseguir os esforços para retirar dos aterros a maioria dos seus plásticos até 2020.

A maior parte dos países da UE utiliza o “sistema ponto verde” para ajudar a indústria a gerir as suas obrigações em matéria de resíduos de embalagens.

Em Portugal a Sociedade Ponto Verde é responsável pela gestão da maioria dos centros de recolha de resíduos, financiando a recolha em mais de 40.000 ecopontos e cobrindo 99,7 % da população. Em 2011 a Sociedade Ponto Verde encaminhou para reciclagem 711.978 toneladas de embalagens [49].

Em Ponte de Lima a empresa responsável pela recolha de resíduos é a Resulima (figura 2.17), a qual está abrangida pelo Sistema Ponto Verde. A data de adesão da Resulima ao Sistema Ponto Verde foi 23-04-1999 e cobre uma população de 333.028 habitantes, dos Concelhos de Arcos de Valdevez, Barcelos, Esposende, Ponte da Barca, Ponte de Lima e Viana do Castelo [49].

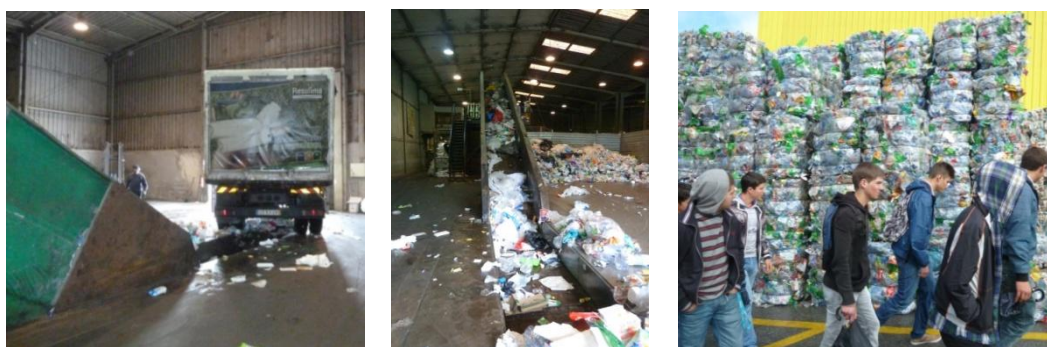


Figura 2.17. - Visita de estudo às instalações da Resulima no âmbito do projeto “Twist a tua energia faz a diferença”

Em Ponte de Lima existem 920 ecopontos amarelos, nos quais houve um aumento de 5 % de 2008 para 2010 da recolha de embalagens e de metal, como se pode verificar pela figura 2.18.

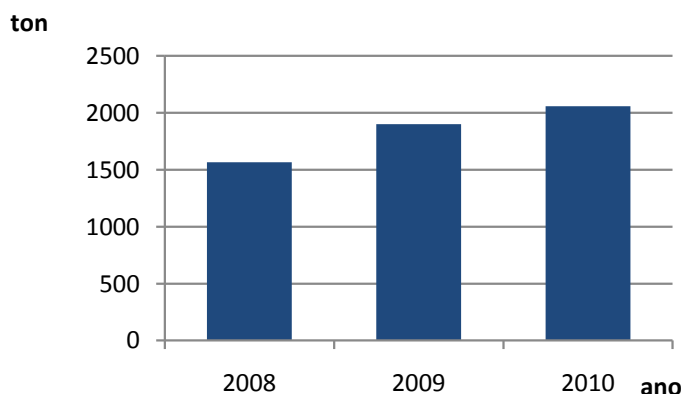


Figura 2.18. - Recolha de embalagens e metal em Ponte de Lima entre 2008 e 2010 [59]

2.8. Técnicas de identificação dos polímeros

Existem vários métodos possíveis para se proceder à identificação dos polímeros: medições de solubilidade, DSC, Análise Térmica Diferencial (DTA), Análise Espectroscópica, por exemplo infravermelho (IR), ultravioleta (UV) e ressonância magnética nuclear de próton (^1H -RMN), figura 2.19 [45].

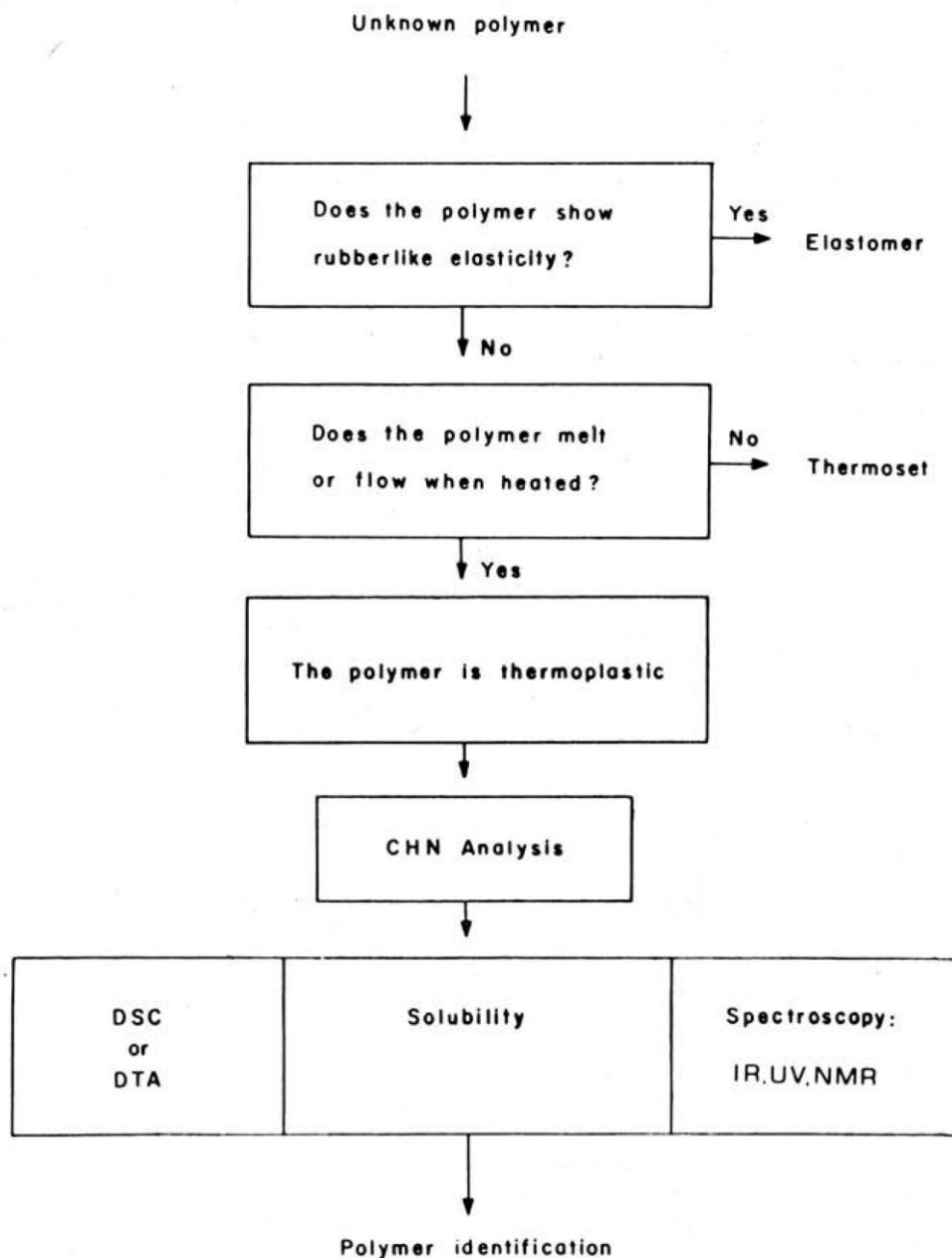


Figura 2.19. - Esquema dos métodos de identificação dos polímeros [45]

Neste trabalho proceder-se-á ao uso de ensaios físicos e químicos, técnica térmica de DSC e FTIR para se identificar os polímeros.

2.8.1. Testes físicos e químicos

Os testes físicos e químicos permitem identificar os polímeros tendo como base alguma das características identificadas na tabela 2.2. No entanto a principal característica reside na diferença de densidades que existem entre os polímeros como se pode analisar na tabela 2.6.

Tabela 2.6. - Densidades dos diferentes polímeros [35, 60]

Polímeros	Densidade (g/mL)
HDPE	0,95 – 0,97
LDPE	0,92 – 0,94
PET	1,39
PVC	1,38
PP	0,90 – 0,91
PS	1,05 – 1,07

O PVC é o polímero que pode apresentar alguma dificuldade porque normalmente encontra-se altamente plastificado, o que faz variar o valor de densidade, sendo sugerido que se toque na amostra de plástico com um fio de cobre quente e se leve à chama, o que irá produzir uma chama verde. Assim o teste será positivo para qualquer plástico que contém halogénio, e o PVC é, de todos, o mais comum [60].

2.8.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A DSC é uma técnica experimental analítica, direta e quantitativa da medição de fluxo de calor e mudança de entalpia em função da temperatura, permitindo assim caracterizar o comportamento térmico dos polímeros [61].

A instrumentação deste aparelho é constituída por um forno com atmosfera controlada, onde dois cadinhos, com dimensões equivalentes entram em contacto com dois termopares. Um dos cadinhos é a referência (usualmente usa-se o cadinho vazio) e o outro possui a amostra a ensaiar. Os cadinhos são perfurados para permitir a libertação de compostos voláteis e, tais produtos resultantes da degradação térmica, são removidos devido a um fluxo de gás inerte, como o Árgon [62]. Durante o ensaio

mede-se a diferença de temperatura, figura 2.20, entre os dois cadinhos, os quais estão sujeitos a um fluxo de calor semelhante, $\Delta T=0$ [61].

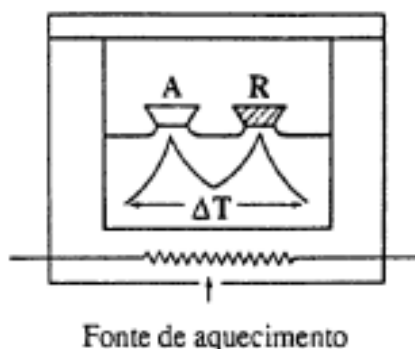


Figura 2.20. - Exemplo de um DSC de fluxo de calor [62]

Os processos térmicos podem ser geralmente classificados como físicos ou químicos, mas quando ocorrem num determinado material, são denominados de endotérmico (ocorre com adsorção de calor pela amostra) ou exotérmicos (ocorre com libertação de calor) [63]. Por exemplo, no processo de fusão, a amostra absorve energia do ambiente para quebrar as ligações que fazem parte da estrutura do material, logo o processo é endotérmico, por outro lado o processo de cristalização ou formação de cristais é um processo exotérmico, porque as moléculas ou iões tendem para um estado de menor energia [63].

Esta técnica permite determinar, temperatura de fusão (T_m , do inglês “melting temperature”), temperatura de transição vítrea (T_g , do inglês “glass transition”), cristalização, tempo de oxidação estabilidade térmica, entalpias, entre outras. Apresenta como vantagens a alta precisão e o facto de poder ser usada para todos os polímeros [64].

A temperatura na qual a transição vítrea ocorre é chamada temperatura de transição vítrea. Fisicamente, a transição vítrea está relacionada com a mobilidade das cadeias poliméricas na fase amorfa. Quando o material tem cadeias desordenadas a baixas temperaturas e é aquecido, essas cadeias adquirem certo grau de liberdade e movimento. Isso provoca uma mudança na sua capacidade calorífica, resultando numa mudança na linha base da curva DSC, sem picos [65]. Abaixo da T_g as cadeias poliméricas apresentam pouca mobilidade e o material apresenta-se rígido, vítreo, daí o nome transição vítrea. No entanto, quando elas estão em alto estado de ordenação,

o polímero é chamado de cristalino e apresenta um processo de fusão relativamente bem definido [65].

Assim a T_m de uma substância total ou parcialmente cristalina é a temperatura à qual se estabelece um equilíbrio entre a fase sólida cristalina e uma fase líquida amorfa. A fusão é uma transição de 1.^a ordem, endotérmica. Só os polímeros cristalinos apresentam temperatura de fusão, permitindo a sua identificação [25, 62].

A área da curva da transição e fusão é proporcional à quantidade total de calor absorvido pela amostra durante a fusão. O recurso a esta área é fundamental para calcular o grau de cristalinidade do material [61].

O calor de fusão (ΔH) é a quantidade de calor necessária para fundir a unidade de massa de uma dada substância e mede-se em J/g. É uma propriedade de todas as substâncias total ou parcialmente cristalinas, isto é, uma medida da diferença entre as energias de ligação ou coesão molecular na fase cristalina e na fase amorfa [25].

Os polímeros são materiais que têm propriedades intermédias entre sólidos cristalinos e líquidos e, na maioria das vezes não atingem a estabilidade termodinâmica devido ao facto da cinética de cristalização ser lenta. Por isso formam compostos semicristalinos quando há um arrefecimento durante a preparação da amostra [63].

Aumentando a temperatura a energia fornecida é por vezes suficiente para que haja a cristalização (processo exotérmico). Se aumentar mais a temperatura, verifica-se a fusão das zonas cristalinas. Numa atmosfera de oxigénio poderá ocorrer a oxidação. Por último, perante temperaturas muito elevadas, a cadeia do polímero começa a degradar [63]. Assim surgem os efeitos térmicos presentes no termograma da figura 2.21.

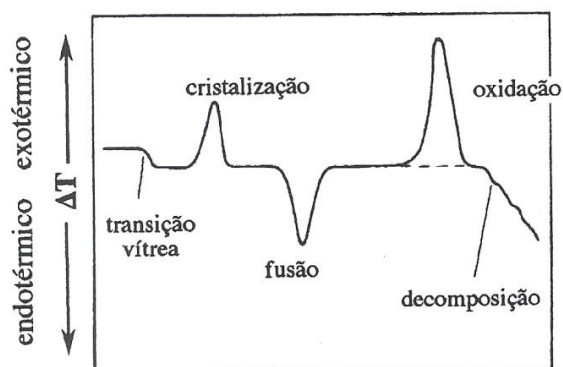


Figura 2.21. - Registo DSC dos efeitos térmicos mais importantes para os materiais poliméricos [63]

2.8.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

Em espectroscopia de infravermelho a radiação incide na amostra a analisar e uma parte é absorvida e outra parte é transmitida [66].

Um espectro de IV apresenta uma impressão digital de uma amostra com picos de absorção, que correspondem às frequências de vibração entre as ligações dos átomos que constituem o material. Esta técnica permite determinar a composição química do material, sendo cada espectro característico e identificativo de um polímero [46].

Na análise qualitativa a interpretação dos espectros pode ser feita através da comparação visual com espectros conhecidos de polímeros puros, através da identificação das bandas características de grupos funcionais e de outros grupos existentes na molécula. Uma vez que quando a radiação incide nas moléculas altera o seu estado de vibração, e algumas vibrações estão associadas a ligações individuais ou grupos funcionais, o que permite identificar a existência dessas ligações ou grupos. [46, 67, 68].

Essas vibrações podem variar o comprimento da ligação (estiramento) ou variar o ângulo de ligação (deformação) figura 2.22 [69]. As moléculas diatómicas simples têm apenas uma ligação que se pode esticar. As moléculas com maior número de átomos têm maior número de ligações e as vibrações podem estar coordenadas.

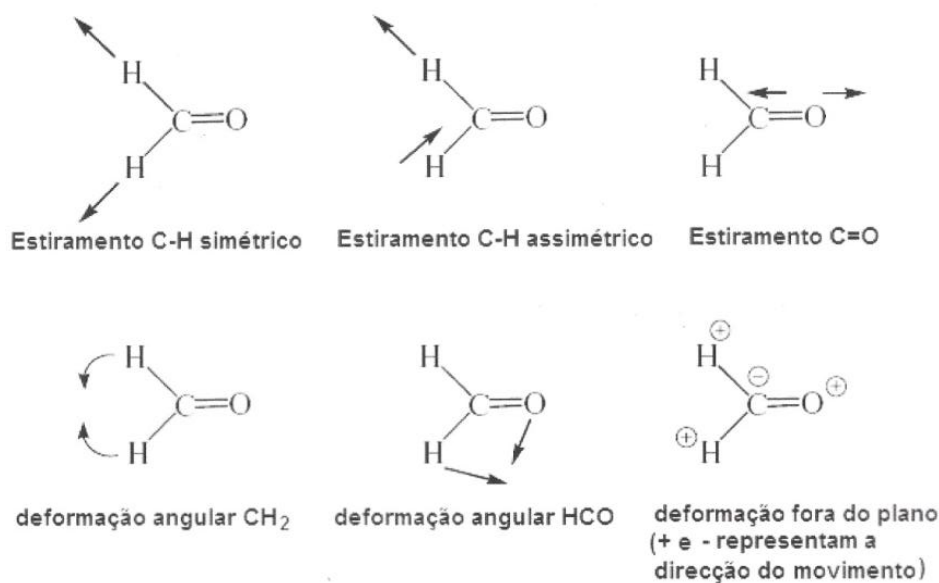


Figura 2.22. - Vibrações das ligações e das moléculas [69]

A utilização para fins quantitativos baseia-se na Lei de Beer, que estabelece que a absorvância é proporcional à concentração do grupo em estudo num determinado composto ($Abs = \epsilon lc$). Estudando a área dos picos no espectro de IV, também se pode determinar a quantidade de material presente, no entanto esta técnica é mais utilizada em análise qualitativa [46].

Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier é uma técnica não destrutiva; é um método de medição preciso e não requer calibração externa. [68].

Capítulo 3

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo será apresentada uma breve descrição dos métodos experimentais e equipamentos utilizados ao longo do trabalho prático. As técnicas utilizadas permitiram a identificação dos polímeros existentes dos resíduos/embalagens recolhidos e selecionados pelos alunos em 2012, provenientes dos ecopontos amarelos da Escola Secundária de Ponte de Lima.

3.1. Considerações iniciais

Existem técnicas que permitem uma identificação rigorosa dos polímeros existentes nas embalagens como é o caso da DSC e da FTIR. No entanto estas técnicas não são aplicáveis em contexto de sala de aula, de uma Escola Secundária, devido à inexistência de material adequado. Deste modo iniciou-se a componente experimental de identificação de materiais poliméricos procedendo-se a testes físico-químicos de fácil aplicação numa sala de aula. Assim, verificou-se a eficácia destes testes na identificação dos polímeros constituintes dos materiais plásticos recolhidos. Sendo esta atividade obrigatória no Ensino dos Polímeros no 12.º ano, reforça a realização deste trabalho, uma vez que corrobora a sua importância no ensino da Química. De seguida, procedeu-se à identificação dos polímeros presentes nos resíduos/embalagens na Universidade do Minho, recorrendo ao DSC e ao FTIR, apresentando-se os resultados obtidos aos alunos das duas turmas de Química do 12º ano.

3.2. Parceria com o projeto “Twist a tua energia faz a diferença” promovido pela EDP e a Sair da Casca

No início do ano letivo 2011-2012 surgiu a oportunidade de inscrição da Escola Secundária de Ponte de Lima num projeto de âmbito nacional, promovido pela EDP e a Sair da Casca² o “*Twist a tua energia faz a diferença*”, o qual tinha como objetivo a sensibilização para as alterações climáticas e poupança de energia. Este projeto foi dinamizado pela autora do presente trabalho juntamente com os alunos do 2.º Ano do Curso Profissional Técnico de Instalações Elétricas. O Twist apresentou-se como uma excelente oportunidade para alavancar as atividades desenvolvidas neste mestrado, aproveitando os recursos humanos (alunos, colegas, funcionários) e a motivação destes para o tema da reciclagem.

² Sair da Casca - primeira empresa em Portugal de consultoria em desenvolvimento sustentável e responsabilidade social.

Nos anos anteriores nunca houve grande preocupação com os resíduos, uma vez que a escola aguardava obras de remodelação e não pretendia investir na colocação de ecopontos. Todos os resíduos seguiam assim para o lixo comum.

O *Twist* permitiu a introdução na escola alterações ao nível ambiental e cívico, mobilizando toda a comunidade escolar. Uma vez que foram construídos diversos ecopontos reutilizando caixas de resmas de papel e baldes de tinta, como se podem ver nas figuras 3.1 e 3.2, os quais foram colocados em toda a escola. Foi criado um plano de recolha semanal dos resíduos, sendo, em cada semana, uma turma responsável pela recolha e conseqüente colocação no ecoponto correto. Só na primeira semana foram recolhidos 7 sacos de 60 L de embalagens e este número foi aumentando ao longo do ano.

Verificou-se um elevado empenho de docentes e alunos para que as condições da escola fossem propícias à reciclagem e a comunidade escolar foi sendo sensibilizada para mudar os seus hábitos de consumo, reutilização e reciclagem. Procedeu-se à criação de um blog: <http://greenenergyespl.blogspot.pt> e um grupo no facebook: ESPL_Green_Energy de forma a informar e dinamizar todas as ações realizadas.



Figura 3.1. - Ecopontos de papel



Figura 3.2. - Ecopontos de plástico e metal

3.3. Análise dos resíduos recolhidos dos ecopontos amarelos

Para se saber quais os principais resíduos produzidos na Escola Secundária de Ponte de Lima, procedeu-se a uma análise por amostragem. Recolheram-se em sacos de 60 L os resíduos/embalagens dos ecopontos amarelos colocados à entrada dos blocos de salas de aula. Selecionou-se aleatoriamente um dos sacos e procedeu-se à contagem dos resíduos/embalagens. Para além dos principais resíduos/embalagens registados na

tabela 3.1., verificou-se que eram depositados nos ecopontos outros materiais em menor número, nomeadamente: placas de esferovite, película aderente, tubos, etc.

Tabela 3.1. - Plásticos recolhidos em maior quantidade

Data Plásticos	2012-03-22	2012-04-19	2012-05-24	2012-06-06
logurte líquido	17	12	22	25
logurte sólido	7	3	2	6
Pacotes de leite com chocolate	17	22	20	10
Pacotes de sumo	5	2	4	6
Garrafas de água	4	6	10	20
Embalagens de chocolates	18	25	15	12
Embalagens de bolachas	8	3	8	5
Palhinhas	18	24	17	10
Sacos plásticos	6	3	2	6

3.4. Testes físicos e químicos: marcha de análise

Iniciou-se a atividade experimental utilizando amostras de polímeros perfeitamente identificados para se confirmar a marcha de análise [70], como é visível na figura 3.3.



Figura 3.3. - Imagem de amostras identificadas de polímeros

No programa de 12.º ano está prevista a realização de uma atividade prático-laboratorial obrigatória intitulada “Identificação de plásticos” através de testes físico-químicos, a qual consta do manual dos alunos [55] recorrendo-se a uma marcha “identificativa” idêntica à usada. No entanto utilizou-se um protocolo adaptado, Anexo A, o qual foi aplicado posteriormente na atividade realizada em contexto de sala de aula.

3.4.1. Material e procedimento experimental: testes físicos e químicos

Para a realização dos ensaios foram necessários três copos (dois para os testes de densidade e um para o teste de aquecimento), uma placa de aquecimento, um bico de Bunsen e uma pinça.

Na Tabela 3.2 referenciam-se os reagentes utilizados bem como suas especificações.

Tabela 3.2. - Características dos reagentes utilizados

Nome	Marca	Densidade (g/mL)	Pureza	Riscos e Cuidados
Acetona	Labsolve	_____	90-100 %	R: 11-36-66-67 S: 9-16-26
Álcool isopropílico	Panreac	0,785	99,8 %	R: 11-36-67 S: 7-16-24/25-26
Óleo de milho	Fula	0,92	Puro	_____

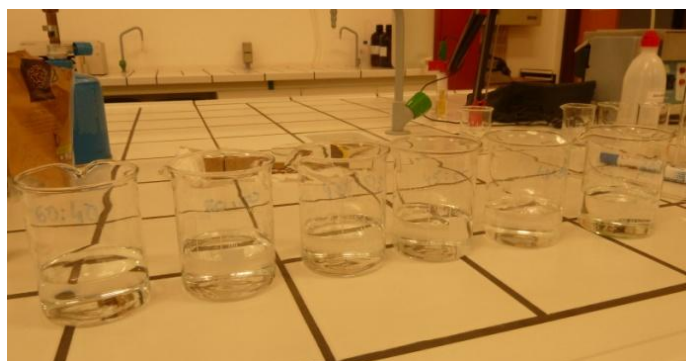
Os testes realizados seguiram a ordem seguinte:

- 1) Teste da densidade: colocou-se uma amostra de cada polímero num copo contendo água ($d=1,0 \text{ gcm}^{-3}$). Agitou-se e deixou-se repousar.
 - 2) Teste da chama: aqueceu-se, num bico de Bunsen, até ao rubro, fio de cobre (o fio estava devidamente limpo e já fora previamente aquecido até ao rubro pois o próprio cobre produz chama verde). Tocou-se com o fio na amostra de plástico. Levou-se o fio novamente à chama, observou-se e registou-se a cor desta.
 - 3) Teste da densidade: misturou-se 50 mL de álcool isopropílico ($d=0,785 \text{ g/mL}$) com 80 mL de água destilada num copo de 200 mL. Introduziram-se as amostras, agitou-se e deixou-se repousar.
 - 4) Teste da acetona: colocou-se 20 mL de acetona num copo de 50 mL. Adicionou-se a amostra de polímero e esperou-se 10 minutos. Registaram-se os resultados de alteração de cor e maleabilidade.
 - 5) Teste de aquecimento: colocou-se 50 mL de água num copo de 100 mL, levou-se à ebulição. Colocou-se a amostra e deixou-se em ebulição durante 15 minutos. Verificou-se com o auxílio de uma pinça se havia maleabilidade.
 - 6) Teste da densidade: colocou-se 50 mL de óleo de milho ($d=0,92 \text{ g/mL}$) num copo de 100 mL. Introduziram-se as amostras, agitou-se com uma vareta e deixou-se repousar.
- Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3. - Resultados obtidos na identificação dos polímeros

Amostras	TESTES FÍSICO-QUÍMICOS					
	Densidade (água)	Chama	Densidade (álcool isopropílico)	Densidade (óleo de milho)	Acetona	Aquecimento
PVC	mergulha	verde	—	—	—	—
PET	mergulha	amarela	—	—	não dilata	amolece
PS	mergulha	amarela	—	—	dilata	—
HDPE	flutua	—	mergulha	—	—	—
LDPE	flutua	—	flutua	mergulha	—	—
PP	flutua	—	flutua	Flutua	—	—

No teste de densidade do álcool isopropílico realizaram-se combinações diferentes de volumes de álcool e água, uma vez que a distinção de HDPE e LDPE era por vezes complicada. Depois de várias tentativas, chegou-se ao valor: 47,5 mL de álcool com 52,5 mL de água, figura 3.4. Mesmo utilizando esta relação álcool/água verificamos que a distinção rigorosa entre HDPE e LDPE foi difícil, variando com uma ligeira alteração do tamanho da amostra.

**Figura 3.4.** - Experimentação de volumes de água e álcool diferentes

De seguida aplicou-se a mesma marcha, figura 3.5, aos resíduos/embalagens recolhidas dos ecopontos amarelos da escola, de forma a serem identificados os principais polímeros constituintes.

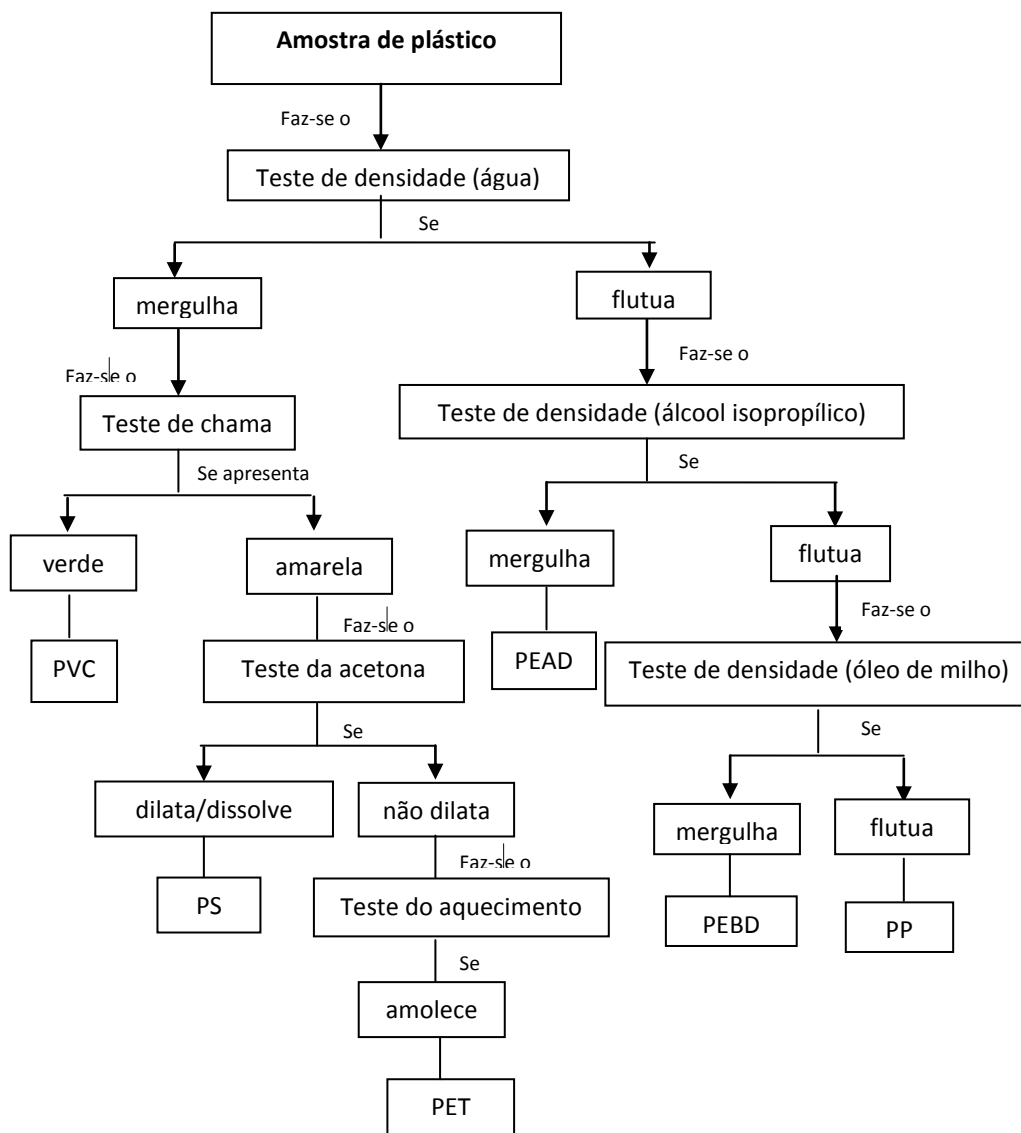


Figura 3.5.- Marcha de análise aplicada durante o trabalho prático

Foram sujeitos à marcha de análise os seguintes resíduos/embalagens: garrafa de água, de iogurte líquido, de iogurte sólido, película envolvente da embalagem de iogurte líquido, de mousse de chocolate, de bolachas, palhinha de sumo, embalagem de creme das mãos, isolante do fio de cobre e tubo de plástico, figura 3.6.

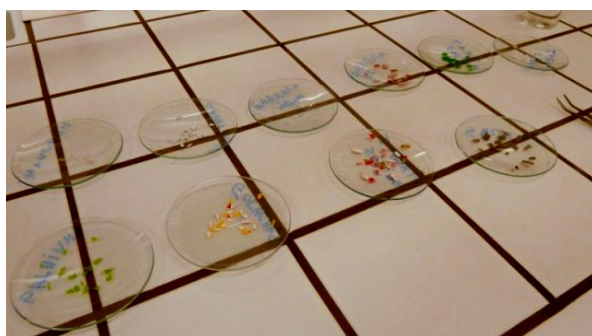


Figura 3.6. - Amostra de resíduos/embalagens recolhidos no ecoponto amarelo

3.5. Instrumentação e condições experimentais

3.5.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

As transições, as transformações químicas e físicas, que ocorrem com absorção ou libertação de calor são detetáveis por técnicas térmicas, como é o caso do DSC [63].

Nas curvas de DSC de fluxo de calor para um polímero típico é possível identificar as temperaturas de transição vítrea, de cristalização, de fusão e por vezes de decomposição, figura 3.7.

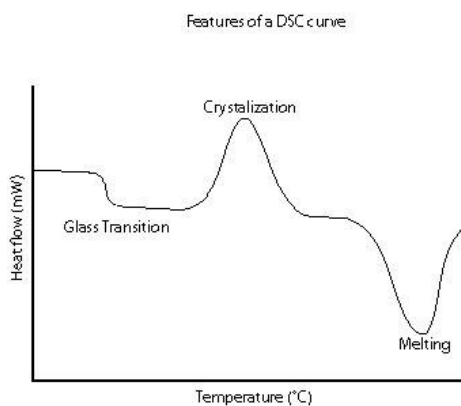


Figura 3.7. - Curva típica DSC de um material polimérico [71]

Na DSC as amostras são sujeitas a um aquecimento, arrefecimento ou mesmo a condições isotérmicas. Assim uma amostra de material de alguns miligramas e uma referência (que não sofre qualquer transformação no mesmo intervalo de temperatura) são submetidas a um programa de temperatura e o fluxo de calor que ocorre entre a amostra e a referência, dando lugar a um registo em função da temperatura ou do tempo. A amostra encontra-se dentro de um cadinho adequado, estando este conjunto introduzido num forno (forno da amostra) e a referência é, geralmente, um cadinho vazio idêntico ao da amostra e encontra-se no mesmo forno, figura 3.8 [72].

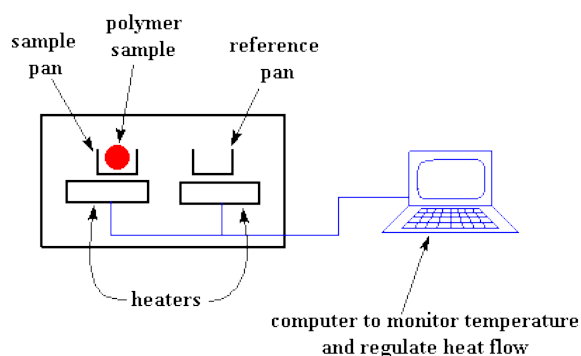


Figura 3.8. - Esquema do equipamento de DSC [44]

Dos resíduos/embalagens recolhidos, foram selecionados sete para serem sujeitos a DSC e a FTIR: iogurte líquido, iogurte sólido, garrafa de água, palhinha, creme das mãos, isolante do fio de cobre e embalagem de mousse de chocolate.

Os resíduos/embalagens do iogurte sólido, líquido, palhinha e garrafa de água foram selecionados por serem de elevado consumo na comunidade escolar. A embalagem de mousse de chocolate e a de creme das mãos suscitaram interesse por parte dos alunos que as recolheram, por serem resíduos diferentes do comum. O isolante do fio de cobre foi selecionado pelo facto dos alunos, responsáveis pela recolha dos resíduos, serem oriundos do 2.º ano do Curso Profissional Técnico de Instalações Elétricas e ser por isso um material usado diariamente.

Todos os resíduos/embalagens foram lavados e secos cuidadosamente. Nos que tinham revestimento, este foi retirado de forma a não permitir que outros elementos alterem as propriedades termoanalíticas.

Esses resíduos/embalagens foram colocados em cadinhos de alumínio de 40 μ L, figura 3.9.



Figura 3.9. - Cadinhos de alumínio usados em DSC

Após se colocarem nos cadinhos, estes são selados numa prensa da Mettler, figura 3.10. Depois deste procedimento pesam-se os resíduos/embalagens numa balança Mettler AT261, pois o conhecimento do valor da massa da amostra é fundamental nesta técnica calorimétrica.



Figura 3.10. - Prensa da Mettler

Posteriormente para se proceder à análise térmica por DSC, colocam-se os cadinhos num equipamento Mettler Toledo DSC 821e representado na figura 3.11, e sujeitam-se os resíduos/embalagens a uma atmosfera de Árgon, ou seja um fluxo de gás inerte.



Figura 3.11. - Aparelho de DSC 821e, da Mettler

O aparelho encontra-se ligado a um computador que recolhe os dados fornecidos e os reencaminha para uma impressora.

Nesta atividade os ensaios foram realizados alterando-se as condições consoante os polímeros em causa. Os polímeros já haviam sido identificados com a marcha de análise. O DSC serviu para confirmar os resultados da marcha identificativa.

As condições experimentais encontram-se registadas na tabela 3.4.

Tabela 3.4. - Condições experimentais

Resíduos/ embalagens	Polímero	Intervalo de temperatura (°C)	Fluxo de Árgon (mL/min)	Velocidade de varrimento (°C/min)	Massa amostra (mg)
logurte líquido	HDPE	25 – 250	35	5	6,17
logurte sólido	HDPE	25 – 250	35	5	5,15
Creme das mãos	LDPE	25 – 250	35	5	5,83
Garrafa de água	PET	25 – 300	35	5	3,35
Palhinha de sumo	PP	-60 – 300	35	5	2,16
Isolante de fio de cobre	PVC	25 – 300	35	5	11,2
Embalagem mousse de chocolate	PS	25 – 250	35	10	9,31

3.5.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

A metodologia de análise por FTIR não constitui um processo de análise absoluto. O valor analítico do parâmetro é obtido pela aplicação de um algoritmo em que são compensadas as contribuições de interferentes relativamente ao valor que resultaria da análise direta das absorvâncias nos diversos números de onda, figura 3.12, [73].

A técnica de FTIR tem como objetivo medir a capacidade de absorção da luz em cada número de onda de uma amostra. Nesta técnica há um feixe constituído por muitas frequências de luz e é medido quanto desse feixe é absorvido pela amostra. Em seguida, o feixe é modificado para conter um conjunto diferente de frequências, dando um segundo ponto de dados. Este processo é repetido muitas vezes. O espectroscópio está ligado a um computador onde são registados os dados e é analisada que absorção ocorre em cada número de onda [73].

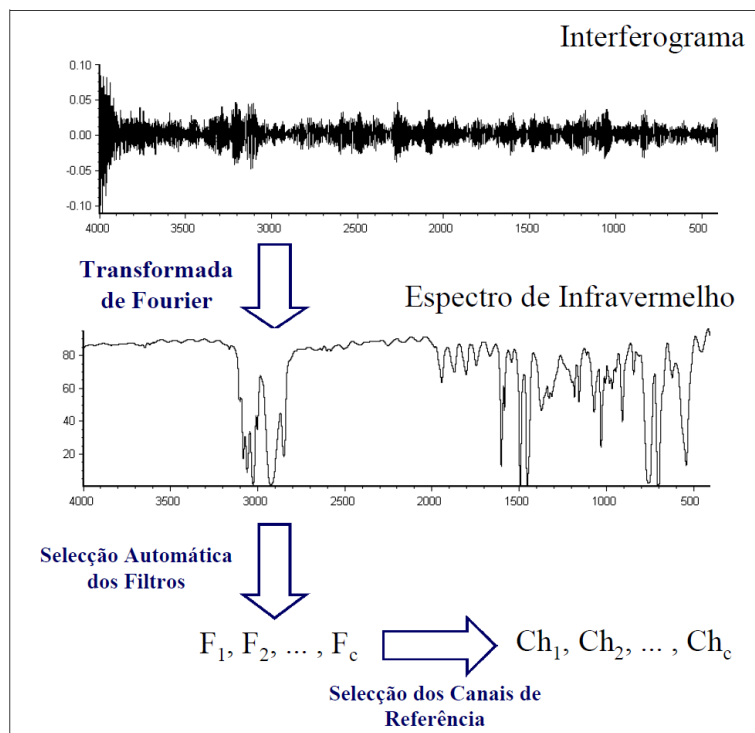


Figura 3.12. - Seleção automática dos filtros (F₁ – filtros; Ch₁ – Canais; c – número de canais) [74]

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro ABB, FTLA 2000 (figura 3.13) em modo transmitância, na região de número de onda entre 4000 - 500 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e número de varrimentos de 10.

Inicialmente seleccionou-se a única amostra transparente, a garrafa de água. No entanto posteriormente experimentou-se a palhinha, o iogurte sólido, iogurte líquido e embalagem de mousse de chocolate, tendo os resultados sido satisfatórios.



Figura 3.13. - Espectrofotômetro ABB, FTLA 2000

Capítulo 4

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo procedeu-se a uma análise gráfica referente ao tipo/quantidade de resíduos/embalagens recolhidos nos meses de março, abril, maio e junho de 2012.

Serão ainda apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios físicos e químicos, DSC e FTIR realizados com os resíduos/embalagens provenientes do ecoponto amarelo da Escola Secundária de Ponte de Lima.

Efetua-se também uma comparação entre os resultados obtidos e os resultados teóricos resultantes da pesquisa bibliográfica efetuada.

4.1. Análise das embalagens/resíduos recolhidos

Para se proceder a uma análise de quais os principais resíduos/embalagens produzidos na Escola Secundária de Ponte de Lima, averiguou-se os 100 plásticos mais recolhidos nos ecopontos amarelos nos dias 22 de março, 19 de abril, 24 de maio e 6 de junho de 2012. Com base nessa análise procedeu-se ao registo gráfico que se apresenta na figura 4.1.

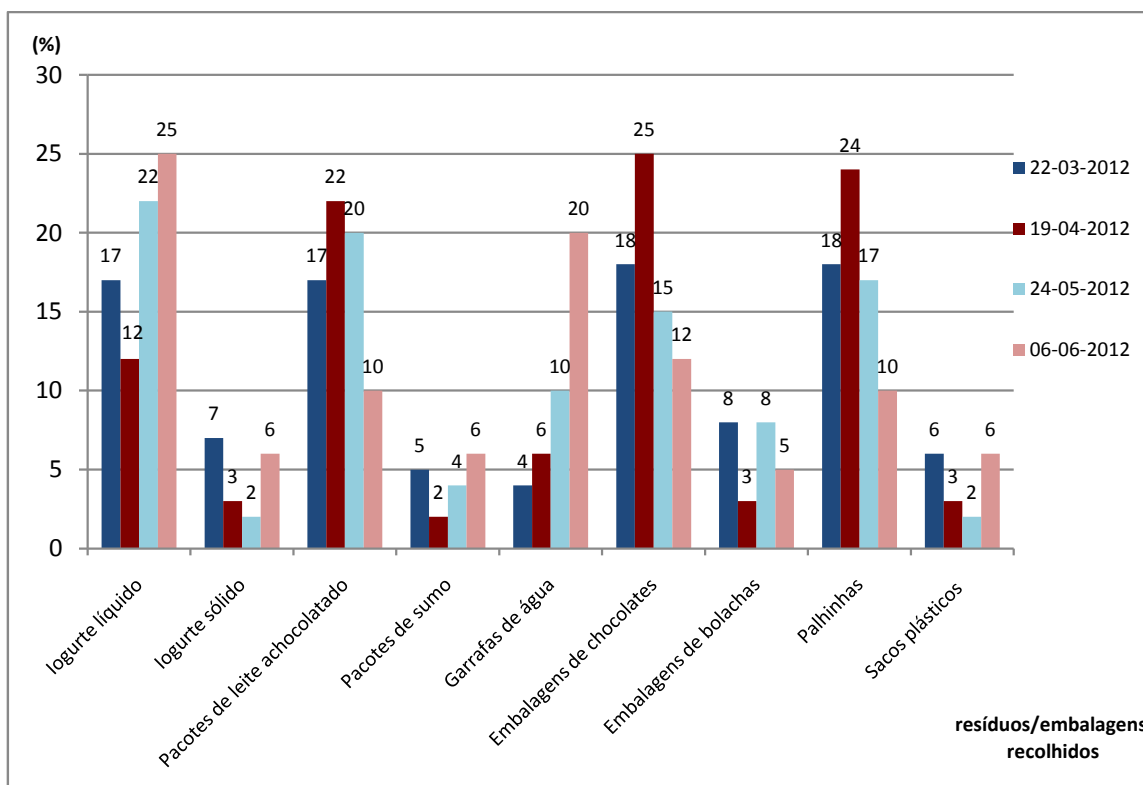


Figura 4.1. - Principais resíduos/embalagens recolhidos na Escola Secundária de Ponte de Lima

Na figura 4.1 observam-se os resíduos plásticos produzidos em maior e menor quantidade, mas também se verifica quais os alimentos, com embalagem de plástico, mais consumidos pela comunidade escolar. Assim, comprova-se que os resíduos mais produzidos são as embalagens de iogurte líquido, de leite achocolatado, de chocolates e de palhinhas. O que revela que a comunidade escolar consome leite achocolatado e chocolates em quantidade apreciável. Por outro lado, os resíduos que se encontram em menor quantidade são as embalagens de iogurte sólido, sumos, embalagens de bolachas e sacos plásticos.

Os iogurtes sólidos e os sumos são preteridos relativamente aos iogurtes líquidos e ao leite achocolatado, havendo por isso um maior número de embalagens como se verifica na figura 4.1.

De salientar que à medida que se aproxima a estação do verão são consumidas mais garrafas de água havendo um acréscimo de 16 % do mês de março para o mês de junho. Diminui no entanto o consumo de chocolates, que teve o auge no mês de abril (25 %) e que reduz 13 % na recolha em junho.

4.2. Testes físicos e químicos: marcha de análise

4.2.1. Resultados obtidos

Sujeitando as amostras à marcha de análise descrita em 3.3 e apresentada no anexo A, obtiveram-se os resultados apresentados na tabela 4.1. A figura 4.2. ilustra o teste de chama efetuado para o isolante do fio de cobre.

Tabela 4.1. - Resultados obtidos na aplicação da marcha de análise com os resíduos/embalagens recolhidos

Resíduos/ Embalagens	Teste de densidade			Teste de chama	Teste de aquecimento	Teste de acetona	Identificação do polímero
	Flutua? Sim ou não			Cor obtida	Amolece? Sim ou não	Dilata Sim ou não	
	Água	Álcool	Óleo				
Isolante do fio de cobre	Não	--	--	Verde	--	--	PVC
Tubo de plástico (mangueira)	Não	--	--	Verde	--	--	PVC
Garrafa de água	Não	--	--	Amarela	Sim	Não	PET
Embalagem de mousse de chocolate	Não	--	--	Amarela	--	Sim	PS
Iogurte Sólido	Não	--	--	Amarela	--	Sim	PS
Palhinha	Sim	Sim	Sim	--	--	--	PP
Iogurte líquido	Sim	Não	--	--	--	--	HDPE
Revestimento da embalagem de iogurte líquido	Sim	Não	--	--	--	--	HDPE
Pacote de bolacha	Sim	Não	--	--	--	--	HDPE
Embalagem de creme	Sim	Sim	Não	--	--	--	LDPE



Figura 4.2. - Chama verde obtida a partir do isolante do fio de cobre

Deste modo confirmou-se que os polímeros podem ser distinguidos por testes de densidade, solubilidade em determinados solventes orgânicos e cor de chama [70]:

- Teste 1 (teste da densidade, comportamento em água) – compara-se a densidade dos polímeros com a densidade da água.
- Teste 2 (teste da chama) – deteta-se a presença ou ausência de cloro.
- Teste 3 (teste da densidade, comportamento em álcool isopropílico) – compara-se a densidade dos polímeros com a densidade do álcool.
- Teste 4 (teste da acetona) – avalia-se a solubilidade dos polímeros num solvente orgânico.
- Teste 5 (teste do aquecimento) – avalia-se a estabilidade térmica.
- Teste 6 (teste da densidade, comportamento em óleo de milho) – compara-se a densidade dos polímeros com a densidade do óleo de milho.

Estes testes são simples, de fácil implementação e de baixo custo. Os reagentes utilizados são comuns em qualquer laboratório sendo possível aplica-los com facilidade em contexto de sala de aula como pode ser observado no capítulo 5.

No entanto, esta técnica revela algumas limitações, não permite a identificação de todo o tipo de polímeros e não permite a distinção rigorosa e eficiente entre HDPE e LDPE. Embora os resultados tenham sido os esperados, verificou-se que utilizando diferentes tamanhos de amostra da embalagem de creme nem todas tinham o mesmo comportamento quando mergulhados no álcool isopropílico. Algumas mergulhavam, quando seria esperado flutuarem.

De acordo com a marcha de análise todos os polímeros identificados (HDPE, LDPE, PP, PS e PVC) fazem parte dos termoplásticos convencionais [75]. Isto é são polímeros de baixo custo, baixo nível de exigência mecânica, alta produção, facilidade de processamento, etc. A produção dos termoplásticos referidos corresponde a aproximadamente 90 % da produção total de polímeros no mundo [35].

De todos os resíduos/embalagens analisados anteriormente selecionaram-se, para se sujeitar à análise por DSC e FTIR as seguintes: iogurte sólido, iogurte líquido, garrafa de água, palhinha, embalagem de creme, embalagem de mousse de chocolate e isolante de fio de cobre.

4.3. Técnicas térmicas

As técnicas térmicas têm sido de extrema importância na identificação dos materiais plásticos. A análise termogravimétrica (TGA) e o DSC são as mais utilizadas na caracterização destes materiais.

Estas técnicas permitem estudar a estabilidade térmica, a cristalinidade, o efeito de aditivos nas propriedades físicas e químicas, identificar e determinar a sua temperatura vítrea (T_g) [63]. São por isso muito úteis no campo dos materiais plásticos. Na sua aplicação as amostras podem ser destruídas quando sujeitas a elevadas temperatura, no entanto apenas é necessária uma reduzida quantidade de amostra de material.

A técnica de análise térmica DSC permite identificar com facilidade os polímeros, é por isso uma técnica bastante eficaz, no entanto por exigir a existência de equipamento dispendioso, a sua aplicação não é possível numa atividade laboratorial ao nível do ensino básico ou secundário.

4.3.1. Resultados do DSC obtidos para as embalagens

Os termogramas que se seguem referem-se aos registos obtidos dos ensaios realizados através da técnica DSC (figuras 4.3 a 4.9).

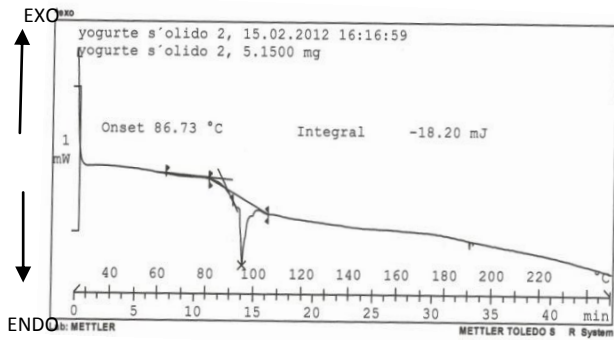


Figura 4.3. - Curva de DSC obtida para o iogurte sólido

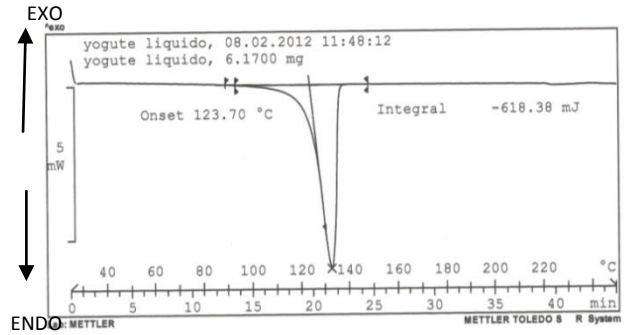


Figura 4.4. - Curva de DSC obtida para o iogurte líquido

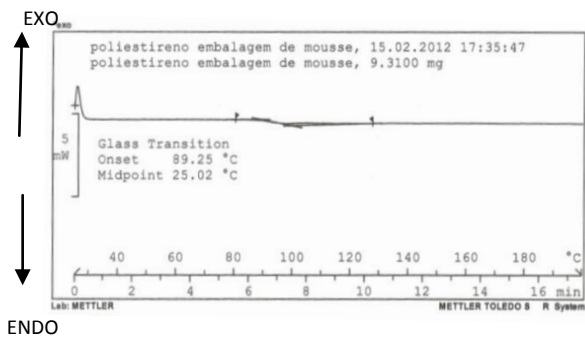


Figura 4.5. - Curva de DSC obtida para a embalagem de mousse

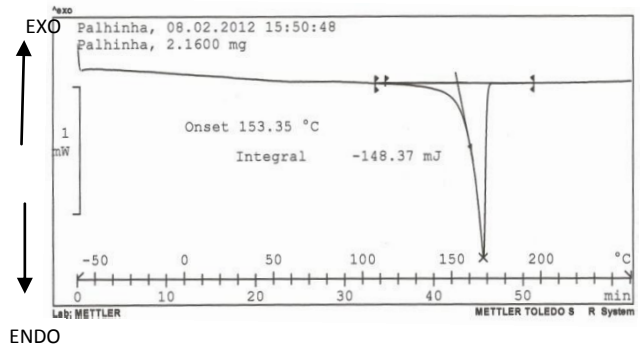


Figura 4.6. - Curva de DSC obtida para a palhinha

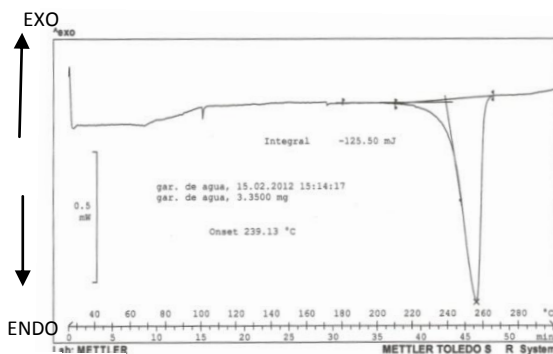


Figura 4.7. - Curva de DSC obtida para a garrafa de água

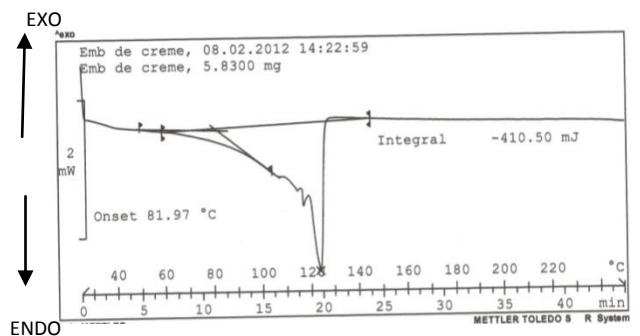


Figura 4.8. - Curva de DSC obtida para a embalagem de creme

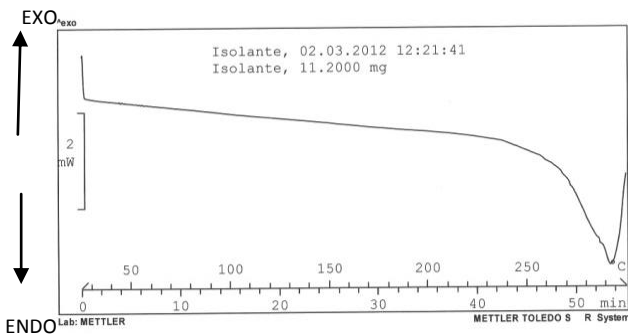


Figura 4.9. - Curva de DSC obtida para o isolante de fio condutor

Ao analisar os termogramas obtidos experimentalmente é possível obter os valores da T_m dos plásticos constituídos por polímeros cristalinos ou semicristalinos, e as T_g dos polímeros semicristalinos e amorfos.

Na tabela 4.2 é possível verificar a T_m e T_g de alguns polímeros comuns.

Tabela 4.2. - Temperaturas de fusão e de transição vítrea de alguns polímeros [45]

Polymer	$T_m(K)$	$T_g(K)$
polyisobutylene	317	200
polyethylene adipate	325	210
polyethylene oxide	343	232
polyethylene, low density	393	...
polyethylene, high density	403	...
polyvinylidene fluoride	444	233
isotactic polypropylene	459	255
Nylon 11	471	316
Nylon 6	493	319
isotactic polystyrene	513	373
Nylon 66	533	323
polyethylene terephthalate	538	434
polytetrafluoroethylene	600	399

Em muitos polímeros o primeiro efeito térmico registado consiste na T_g , sendo este quantitativamente pequeno (transição de 2ª ordem), em comparação com a fusão dos cristais (transição de 1ª ordem). A T_g , é aquela em que ocorre uma modificação na estrutura do polímero, de uma forma rígida para uma forma flexível. Na prática diz-se que se formam polímeros semicristalinos quando arrefecem durante a preparação da amostra. Assim ao aquecer a amostra a energia fornecida é suficiente para reorganizar as cadeias das moléculas e o alinhamento que daqui resulta provoca a formação de zonas cristalinas, este processo por ser endotérmico é por vezes possível detetar na experiência térmica [63].

O valor experimental “onset”, corresponde à temperatura inicial de fusão. Este valor é calculado pelo software do computador ligado ao DSC, resultando do cruzamento do prolongamento da linha base com o prolongamento da tangente ao pico [65], como se ilustra em cada uma das curvas de DSC apresentadas nas figuras 4.3 a 4.9.

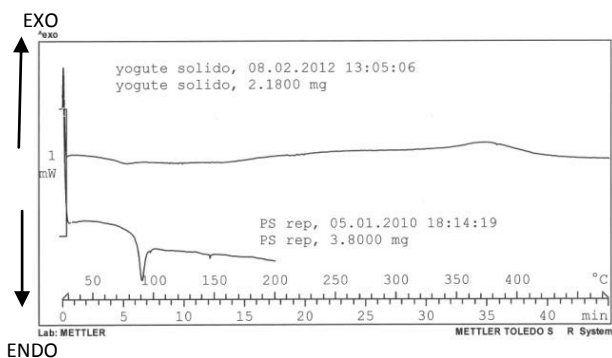


Figura 4.10.- Curva de DSC obtida para PS/embalagem de iogurte sólido

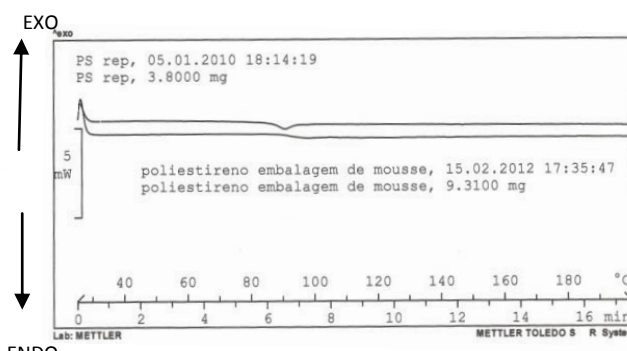


Figura 4.11.- Curva de DSC obtida para PS/embalagem de mousse

Na análise das curvas de DSC da embalagem de iogurte sólido, figura 4.10 e a da embalagem da mousse, figura 4.11., verificam-se processos endotérmicos não muito acentuados, que resultam na deslocação descendente da linha de base. Estamos perante uma alteração na estrutura do polímero, permitindo concluir que se tratam de T_g .

O PS é um polímero totalmente amorfo se se tratar do PS atático³, sendo este dos PS o mais comercializado[35]. Apresenta uma elevada densidade pelo facto de a sua estrutura apresentar grandes e pesados anéis aromáticos ligados à cadeia.

O PS tem T_g que é aproximadamente 100 °C [35] e não apresenta T_m , por se tratar de um polímero amorfo. Analisando as curvas de DSC da embalagem do iogurte sólido e da mousse, figuras 4.3 e 4.5, verifica-se que a T_g se situa nos 95 °C e nos 100 °C respetivamente, confirmado assim a presença do PS.

Comparando as curvas obtidas com a embalagem de iogurte sólido e com a de mousse de chocolate com a curva do PS puro, figuras 4.10 e 4.11 reforçam-se as conclusões anteriores.

³ Polímero que resulta de uma polimerização comercial sem catalisadores estereoespecíficos e as unidades monoméricas dispõem-se ao longo da cadeia polimérica de maneira desordenada.[35]

Com base na marcha de análise realizada e com os dados de DSC obtidos, procurou-se comparar os resultados das restantes embalagens recolhidas com os polímeros puros sem aditivos, figuras 4.12 a 4.16.

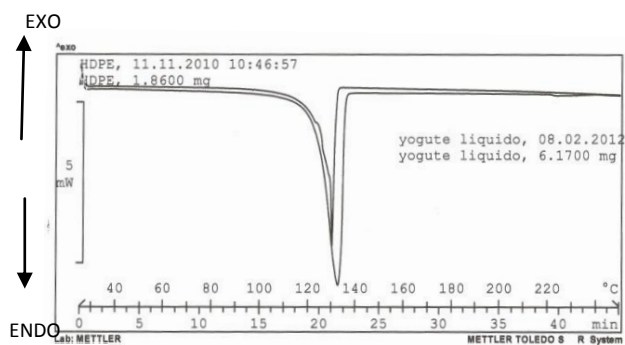


Figura 4.12. - Curvas de DSC do HDPE/iogurte líquido

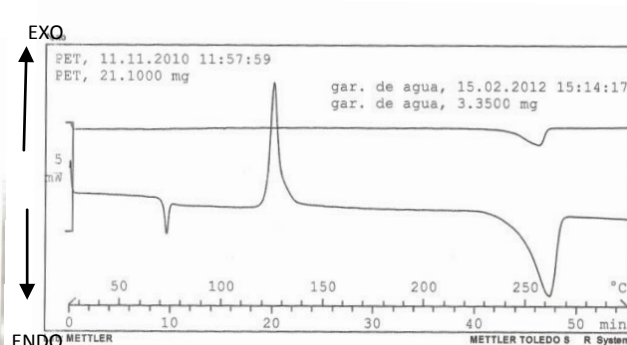


Figura 4.13. - Curvas de DSC do PET/garrafa de água

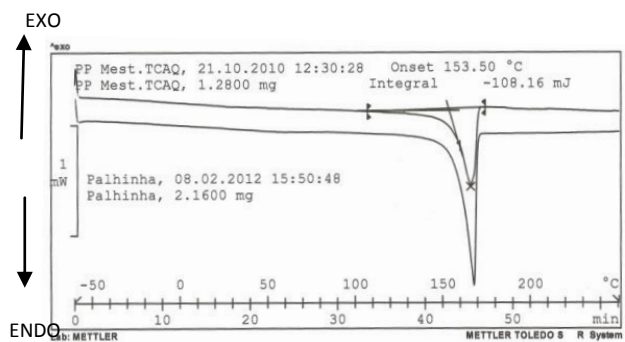


Figura 4.14. - Curvas de DSC do PP/palhinha

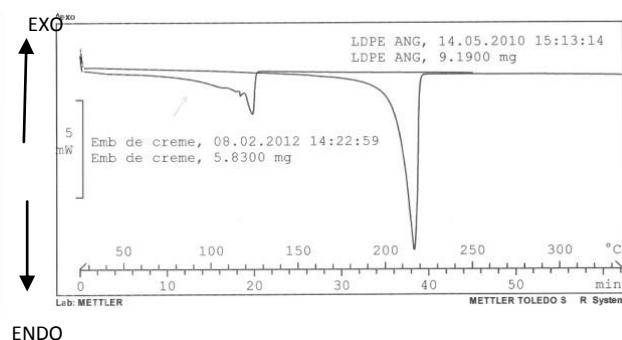


Figura 4.15. - Curvas de DSC do LDPE/embalagem de creme

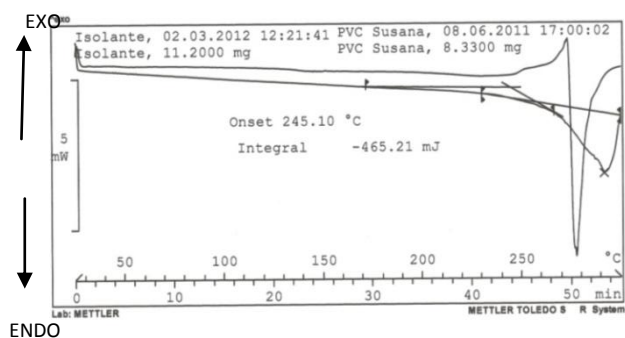


Figura 4.16. - Curvas de DSC isolante de fio condutor/ PVC

Realizando uma análise aprofundada das curvas DSC verifica-se que existe uma relação direta entre a área da curva traçada e a energia absorvida durante o processo de fusão. Na equação 1, A representa a área do pico, m a massa da amostra, K uma constante e ΔH a entalpia de fusão do padrão [63].

$$A = \pm \Delta H \times m \times K \quad (1)$$

A literatura [76, 77] refere que é possível determinar o grau de cristalinidade (χ_c) de uma amostra considerando a razão entre a variação de entalpia de fusão da amostra e variação da entalpia na fase cristalina, usando a equação 2:

$$\chi_c = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^c} \right) \times 100 \quad (2)$$

Em que ΔH_m^c é o calor de fusão do polímero totalmente cristalino e ΔH_m é a entalpia de fusão obtida para a amostra. No entanto para se determinar o ΔH_m é necessário proceder à razão entre o valor do calor de fusão registado nas curvas e a massa da amostra (m), equação 3.

$$\Delta H_m = \frac{\Delta H_{curvaDSC}}{m} \quad (3)$$

Na tabela 4.3 sintetiza-se a informação retirada das curvas de DSC. A análise desta tabela e das figuras 4.12 a 4.16 permite-nos concluir que tipo de polímero semicristalino está presente nos restantes resíduos/embalagens e o seu grau de cristalinidade.

Tabela 4.3. - Quadro resumo dos resultados obtidos e cálculos efetuados

Embalagens	Tm teórico/ $^{\circ}$ C	Tm experimental/ $^{\circ}$ C	ΔH_m (Jg^{-1})	ΔH_m^c (Jg^{-1})	χ_c (%)	Polímero
logurte líquido	125-135 [35, 78]	124	100,22	293 [79]	34,20	HDPE
Palhinha	151 [35]	153	68,69	165 [80]	41,63	PP
Garrafa de água	250 [65]	239	37,46	140 [77, 81]	26,76	PET
Embalagem creme	110-125 [35] [78]	82	70,33	290 [82]	24,25	LDPE
Isolante do fio de condutor	212 [35]	245	41,53	176 [35]	23,60	PVC

Verificam-se algumas diferenças de valores das temperaturas de fusão, as quais podem ser explicadas pelo facto do valor do onset registar o início do processo térmico em vez dos picos de fusão presentes nos termogramas. No entanto, como a forma do pico e a posição do seu máximo são sujeitas à influência de fatores experimentais é mais aconselhável, usar a temperatura onset como referência em vez do valor de temperatura máximo do pico [63].

O PE e o PP são polímeros semicristalinos e possuem moléculas relativamente lineares, pouco ramificadas e sem grupos laterais volumosos. A cristalinidade confere aos polímeros maior densidade, maior resistência e menor dureza, devido ao empacotamento das macromoléculas que se verifica nestas zonas [83].

Sendo estes polímeros semicristalinos era esperado apresentarem T_g e T_m , no entanto para estas embalagens só obtivemos T_m . A inexistência da T_g na curva de DSC, pode ser devido às condições da análise nomeadamente a gama de temperatura e a velocidade de varrimento [79].

Relativamente às embalagens de PE, verifica-se que o iogurte líquido apresenta uma T_m próxima da do HDPE e que a embalagem de creme embora apresente uma T_m inferior ao esperado, tabela 4.2 conclui-se que o pico de fusão se situa pelos 125 °C, figura 4.8, como previsto para o LDPE. Como já foi referido e segundo a literatura [79], era previsto uma T_g para o HDPE de -125 °C e para o LDPE -130 °C. No entanto como o equipamento só opera até -60 °C, não é possível detetar os valores de T_g previstos. A distinção entre o HDPE e LDPE será apresentada mais à frente.

O PP tem uma cadeia com grupos laterais metilo volumosos e de grande massa molecular relativa, em comparação com os átomos de hidrogénio. No entanto, o polímero é cristalino porque as cadeias apresentam tendência para se enrolar em hélice, o que facilita a sua ordenação cristalina [84]. O PP deveria apresentar uma T_g de -20 a -5 °C [79]. O ponto de fusão é mais elevado que para qualquer um dos PE, à volta de 160 °C, o que torna o PP bastante rígido à temperatura ambiente e os seus produtos esterilizáveis em água em ebulição [84].

O PP comercial apresenta-se no estado sólido semicristalino, com uma cristalinidade máxima de 65 °C, ou seja apresenta duas fases uma amorfa e outra cristalina [35]. Analisando os dados da tabela 4.3 para a palhinha de sumo, verifica-se a existência de um pico endotérmico com uma temperatura onset de 153,35 °C, sendo muito próximo da temperatura de fusão da literatura para o PP [35]. Obteve-se uma cristalinidade de 41,63 °C. Estes dados permitem-nos concluir que a palhinha de sumo é constituída por PP.

Para a garrafa de água e com base na figura 4.7, não foi possível identificar a T_g que se situa, para o PET, segundo a literatura nos 75°C [85], ou seja devido ao seu alto grau de cristalinidade apenas um pico endotérmico de fusão é observado em aproximadamente 255 °C (temperatura onset de 239,13 °C; entalpia de fusão, $\Delta H_m = 37,46 \text{ J g}^{-1}$, tabela 4.3). No entanto pela análise da curva de DSC comprova-se que a garrafa de água é constituída por PET. O efeito térmico T_g pode ser mascarado pela fusão, pelo que se teriam que realizar mais análises, no entanto o tempo para realização da parte experimental do mestrado é um pouco redutor.

Com base na literatura [35] o grau de cristalinidade do PET varia muito, dependendo do tipo de aplicação (para garrafa descartável ou para fiação) e da posição na garrafa, tabela 4.4. Deste modo e tendo em conta que foi usado o corpo da garrafa o grau de cristalinidade obtido 26,76 % aproxima-se dos 30 % esperados.

Tabela 4.4. - Grau de cristalinidade de PET [35]

PET	Posição	Densidade (g/cm ³)	Volume específico (cm ³ /g)	Grau de cristalinidade (%)
Garrafa descartável (2 litros)	Gargalo	1,341	0,746	5
	Corpo	1,366	0,732	30
Grãos para fiação	Grãos	1,402	0,713	60

O PVC pertencente ao grupo dos plásticos de cloreto de vinilo é um dos polímeros mais versáteis e com mais importância comercial.

É um polímero que apresenta uma cristalinidade entre 5-15 % (baixa) devido à estrutura molecular do grupo repetitivo que apresenta um átomo de cloro de elevadas dimensões em comparação com o de hidrogénio [83]. Este grupo lateral volumoso

tende a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade, isto é, aumentando os valores de T_g e T_m do polímero proporcionalmente ao seu volume. Por outro lado, a dificuldade de empacotamento gerada por este grupo volumoso dificulta a cristalização (reduzindo os valores da fração cristalina) podendo até impedi-la completamente [35]. É portanto um polímero semicristalino, podendo ser amorfo se a quantidade de plastificante e aditivos for elevada [35].

Com base na figura 4.9 e na tabela 4.3, verifica-se que o isolante do fio condutor é feito de PVC, já que a sua temperatura de fusão se aproxima da literatura ($245\text{ }^{\circ}\text{C}$), apresenta, no entanto uma cristalinidade mais elevada do que seria esperado. Sabendo que as impurezas e os aditivos (nomeadamente os plasticizantes) diminuem a cristalinidade [35], poder-se-á concluir que estão em pequena quantidade no isolante de fio condutor.

Na figura 4.17 é apresentada a comparação a curva da embalagem do iogurte líquido e a curva da embalagem de creme.

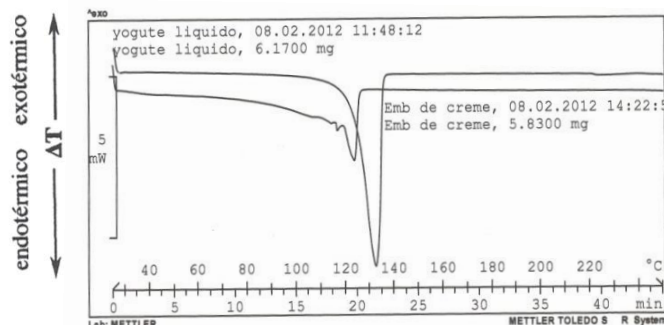


Figura 4.17. - Comparação das curvas de DSC obtidas para o iogurte líquido (HDPE) e a embalagem de creme (LDPE)

O PE é um polímero semicristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Dependendo do método de polimerização, o PE pode apresentar duas formas distintas: HDPE ou LDPE. A diferença estrutural básica entre o LDPE e o HDPE, é que o primeiro possui uma cadeia ramificada aleatória, enquanto o último tem uma cadeia linear com poucas ramificações. Isso acarreta uma grande variação nas características físico-químicas de cada um, levando a mudanças nas suas propriedades nomeadamente na T_m [35].

O HDPE por ter uma cadeia linear apresenta maior cristalinidade, já o maior grau de ramificação do LDPE impede que as moléculas se agrupem tão ordenadamente como no caso do HDPE e, assim, o grau de cristalinidade é menor (cerca de 50 %) e apresenta uma rigidez cerca de dez vezes mais reduzida [84].

Assim e como esperado a embalagem de creme sendo constituída por LDPE apresenta uma T_m menor e uma menor cristalinidade (tabela 4.2) que a embalagem de iogurte líquido já que esta é constituída por HDPE.

Na tabela 4.5 é possível analisar as principais diferenças entre o HDPE e LDPE.

Tabela 4.5. - Principais características do HDPE e do LDPE [35]

	PEBD		PEAD	
	Radicais livres		Coordenação	
Tipo de polimerização				
Pressão de polimerização, atm	Alta	1.000 - 3.000	Baixa	1 - 30
Temperatura reacional, °C	Alta	100 - 300	Baixa	50 - 100
Tipo de cadeia	Ramificada		Linear	
Densidade, g/cm ³	Baixa	0,91 - 0,94	Alta	0,94 - 0,97
Cristalinidade, %	Baixa	50 - 70	Alta	até 95
T_m , °C	Baixa	110 - 125	Alta	130 - 135

4.4. Análise Espectral

A análise espectral foi realizada sob a técnica de FTIR.

O FTIR permite identificar os diferentes grupos funcionais presentes numa macromolécula e a presença de ligações químicas características formadas durante o processo de degradação de um determinado polímero [86]. Permite ainda elucidar sobre a estrutura molecular do polímero, assim como, possíveis aditivos e contaminantes quando presentes em quantidades significativas.

Esta técnica não é uma técnica destrutiva e possibilita a obtenção rápida de uma informação sumária sobre o produto (30 s/amostra), não é poluente já que não utiliza reagentes, é versátil, podendo ser direcionada para determinações complementares e torna-se ainda mais eficaz quando associada a uma técnica térmica como o DSC.

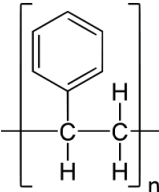
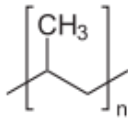
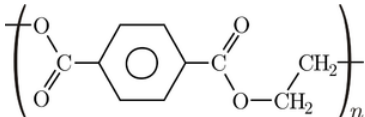
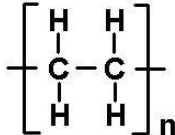
No entanto devido ao elevado custo do equipamento, esta técnica de análise, não se encontra disponível em laboratórios do ensino secundário.

4.4.1. Resultados de FTIR obtidos para as embalagens

Esta técnica só pode ser aplicada aos resíduos/embalagens transparentes ou ligeiramente translúcidos: embalagem de iogurte sólido, iogurte líquido, mousse de chocolate, garrafa de água e palhinha, não foi por isso utilizada com o isolante do fio condutor nem com a embalagem de creme.

Para melhor interpretação dos espectros obtidos pela técnica de FTIR, são apresentadas as estruturas dos polímeros estudados na tabela 4.6.

Tabela 4.6. - Polímeros e sua estrutura química em que n representa o n.º de unidades repetitivas

Polímero/ abreviatura	Estrutura [87]
PS	
PP	
PET	
PE	

As poliolefinas (HDPE, LDPE, PP, PS) são polímeros originários de monómeros de hidrocarbonetos alifáticos insaturados contendo uma dupla ligação carbono-carbono reativa [35]. Apresentam por isso um conjunto de bandas associadas com o grupo CH₂ da cadeia polimérica, no entanto, cada tipo de poliolefina apresenta diferentes bandas que os permite diferenciar dos outros, como podemos ver nos espectros realizados.

Nas figuras 4.18 a 4.22 apresentam-se os espectros de FTIR obtidos para os diferentes tipos de resíduos/embalagens utilizando as condições experimentais referidas no capítulo 3. Nas tabelas 4.7 a 4.10 apresentam-se os números de onda obtidos para

cada um dos polímeros e respectivas atribuições a ligações químicas e/ou grupos funcionais.

Da observação dos espectros presentes nas figuras 4.18 e 4.19 surgem bandas que caracterizam o PS, além disso, pelo facto de apresentar bandas acima de 3000 cm^{-1} , e uma banda a $1601\text{-}1583\text{ cm}^{-1}$ [79] foi possível concluir a existência de um anel aromático, como previsto na tabela 4.7 na estrutura do PS.

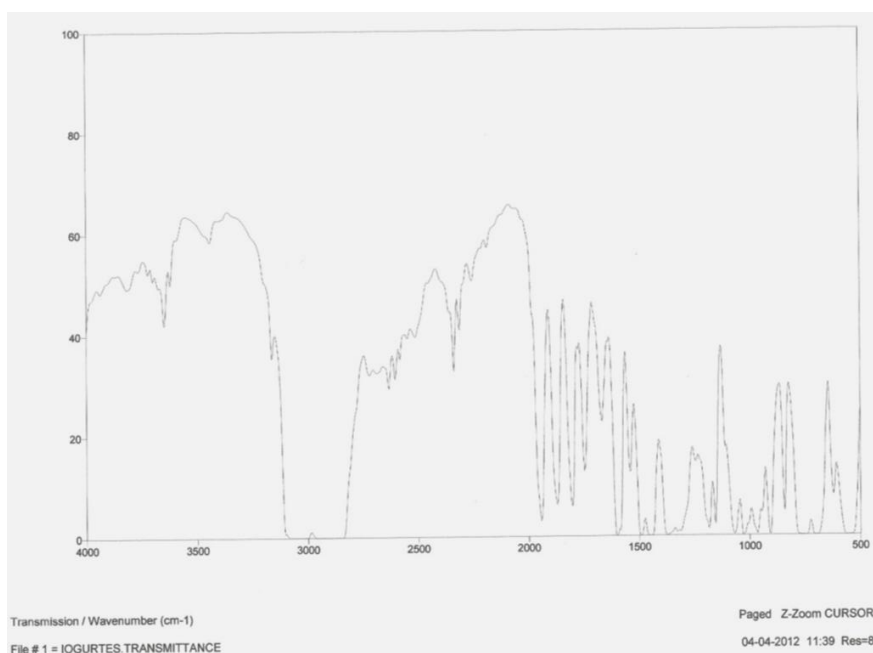


Figura 4.18. - Espectro de infravermelho obtido para embalagem de iogurte sólido

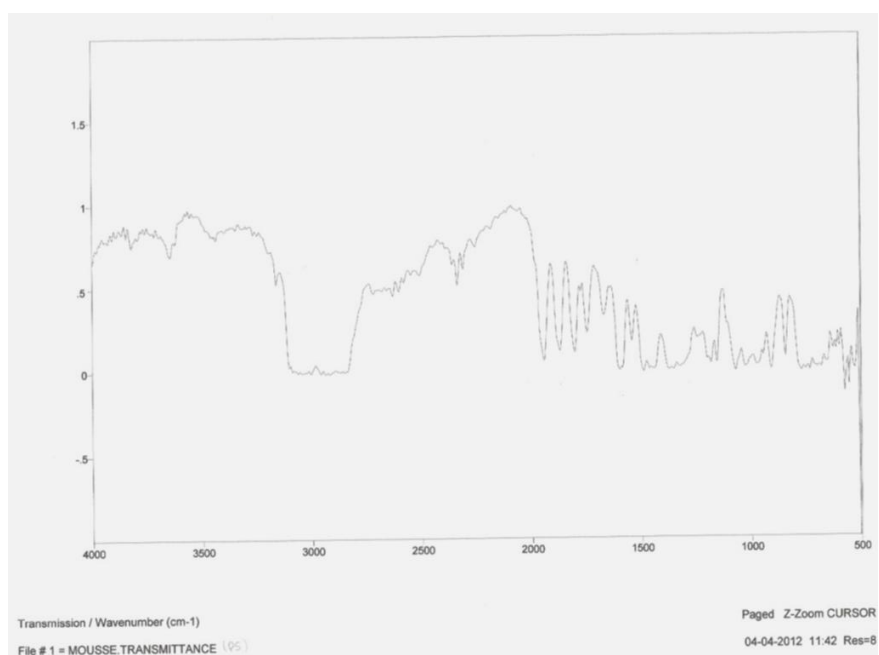


Figura 4.19.- Espectro de infravermelho obtido para embalagem de mousse de chocolate

Tabela 4.7.- Números de onda obtidos para os espectros das embalagens de iogurte sólido, mousse e PS com a respetiva atribuição [79, 86, 88-90]

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ Experimental (iogurte sólido)	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ Experimental (embalagem mousse)	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (PS)	Atribuição
3068	3058	3030 – 3060	ν (C-H) do anel aromático
2950	2950	2940 – 2960	ν_a (C – H)
2913	2913	2850 – 2960	ν_s (C – H)
1453	1467	1470	δ (CH ₂)
1587	1598	1602	ν (C=C) do anel aromático
1491	1489	1495	
750	751	760	Vibração fora do plano dos hidrogénios do anel benzénico
750	771	765	Vibração fora do plano dos hidrogénios do anel benzénico
704	700	700	δ anel benzénico

ν_a : vibração de estiramento assimétrico; ν_s : vibração de estiramento simétrico; ν : vibração de estiramento; δ : deformação.

Pela observação do espectro, figura 4.20, verifica-se que existe um conjunto de bandas, entre a zona 2800 e 2950 cm^{-1} , devido às vibrações de estiramento, ν (CH), da cadeia alifática e a ligação C-C a 1637 cm^{-1} . Além disso, pode-se observar bandas devidas a vibrações de deformação associadas com os grupos metilo e metileno, tabela 4.8.

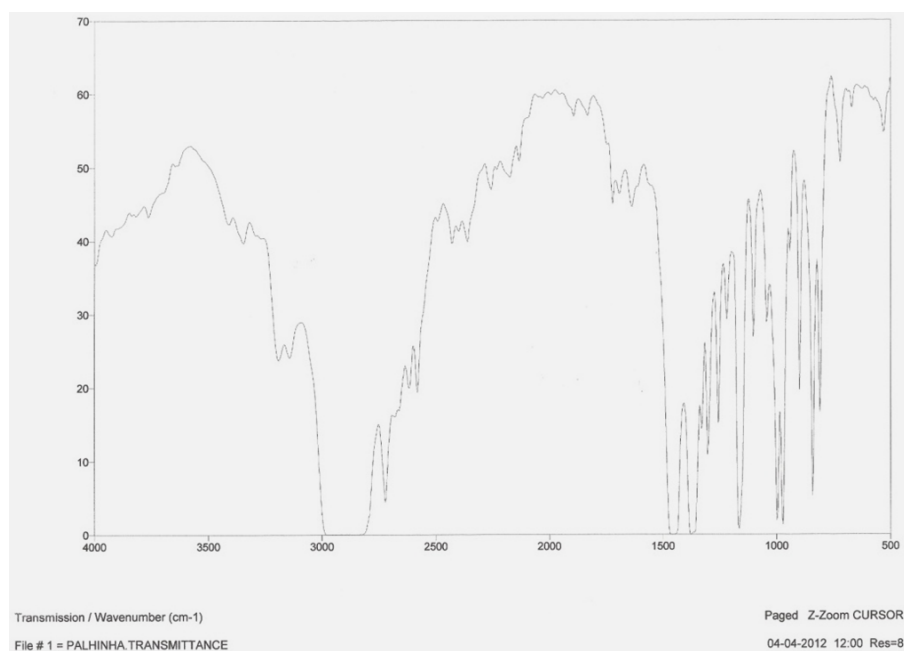


Figura 4.20.- Espectro de infravermelho obtido para a palhinha de sumo

Tabela 4.8.- Números de onda obtidos para o espectro da palhinha, PP e respetiva atribuição [79, 86, 88-91]

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ experimental	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (PP)	Atribuição
2950	2940 – 2960	ν_a (C – H)
2900	2850 – 2970	ν_s (C – H)
1637	1640	ν (C – C)
1461	1458	δ (CH ₂)
1166	1167	Associadas com os grupos metilo e metileno
997,5	998	
973,6	973	
841,2	841	

ν_a : vibração de estiramento assimétrico; ν_s : vibração de estiramento simétrico; ν : vibração de estiramento; δ : deformação.

Como se pode observar na figura 4.21, existem bandas na zona de 3500 cm^{-1} , e como não correspondem a nenhum grupo funcional do polímero em estudo, conclui-se que o polímero apresenta aditivos. É sem dúvida uma embalagem constituída por PET, uma vez que apresenta uma banda correspondente ao grupo funcional éster a 1234 cm^{-1} , a ligação C=O a 1702 cm^{-1} , a ligação C-O-C a 1095 cm^{-1} , juntamente com a banda a 731 cm^{-1} devida ao anel benzénico substituído, tabela 4.9.

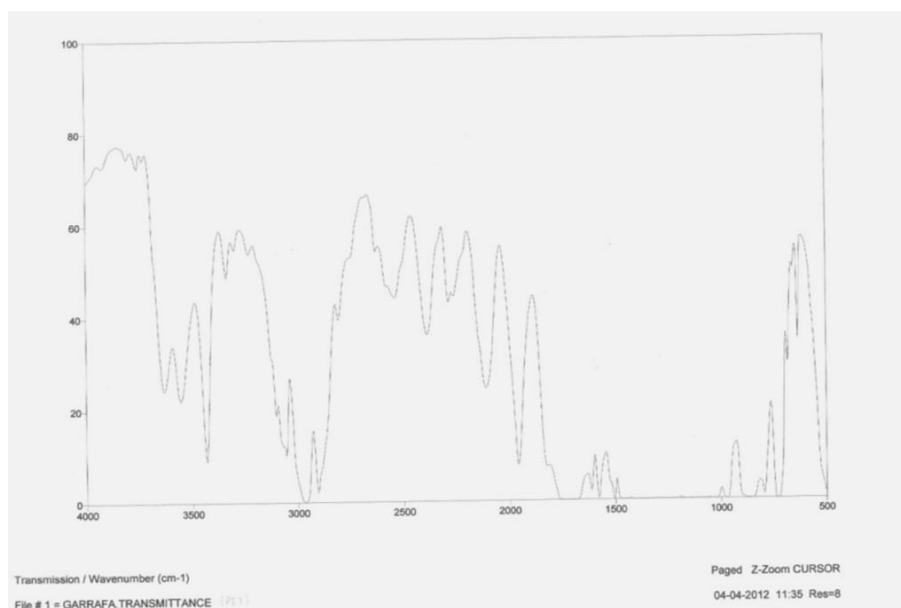


Figura 4.21. - Espectro de infravermelho obtido para a garrafa de água

Tabela 4.9.- Números de onda obtidos para o espectro da garrafa de água, PET e respetiva atribuição [79, 86, 88-90]

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ experimental	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (PET)	Atribuição
3431 - 3554	3425– 3552	Presença de aditivos
3056	3055	ν (C – H) aromático
2968	2964	ν a (C – H) alifático
2907	2906	ν s (C – H) alifático
1613	1614	ν (C - C)
1702	1711	ν (C = O)
1234	1234	ν (C -O)
1095	1095	
734	731	Grupo anel benzénico substituído

ν a: vibração de estiramento assimétrico; ν s: vibração de estiramento simétrico; ν : vibração de estiramento.

Ao analisar o espectro da figura 4.22 verifica-se a presença de ligações características do HDPE sendo essas, a ligação C-H a 2636 – 2996 cm^{-1} , C-H a 1479 cm^{-1} e a ligação C-C a 1640 cm^{-1} , tabela 4.10.

Embora não se tenha procedido à análise por FTIR da embalagem de creme, a qual foi comprovada por DSC como sendo LDPE, sabemos que a estrutura do LDPE e do HDPE é a mesma, apresentam por isso espectros idênticos, pelo que por FTIR será impossível obter uma distinção.

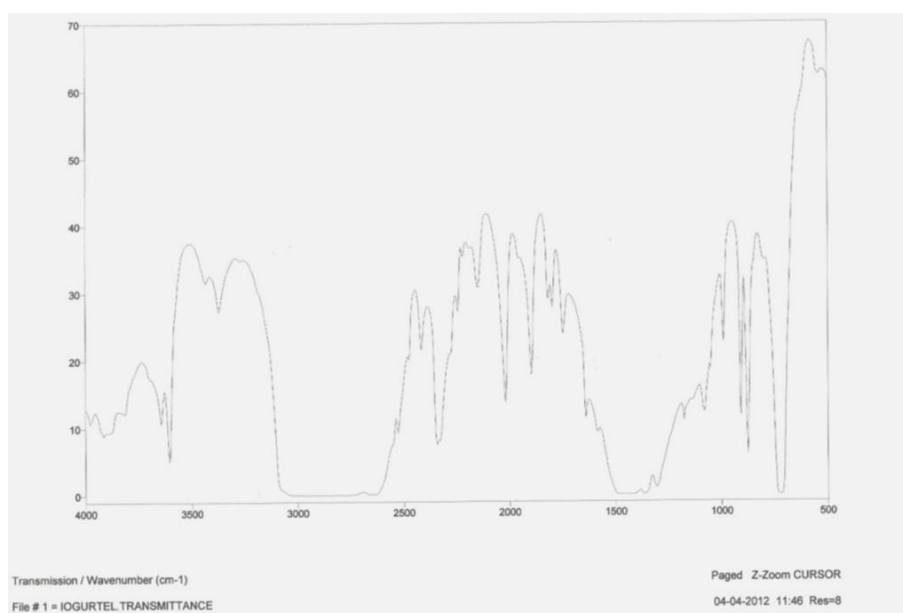


Figura 4.22. - Espectro de infravermelho obtido para a embalagem de iogurte líquido

Tabela 4.10. - Números de onda obtidos para o espectro da embalagem de iogurte líquido e respetiva atribuição [79, 86,88 - 90]

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (experimental)	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$ (HDPE)	Atribuição
2636 – 2996	2859-2899	ν (C – H)
1479	1463-1473	δ (CH ₂)
1640	1643	ν (C – C)
1367	1369	δ (CH ₂)
718,3	719-730	δ (CH ₂)

ν :vibração de estiramento; δ : deformação

Capítulo 5

APLICAÇÃO EM CONTEXTO ESCOLAR

Este mestrado tem como base a Formação Continua de Professores pelo que todo o trabalho desenvolvido com o projeto assenta na aplicação prática em contexto escolar. Torna-se por isso indispensável compreender qual a mais-valia deste projeto junto do público-alvo, os alunos do ensino secundário.

Tal como é defendido por vários autores, as aulas de ciências e, de um modo especial, as aulas em que são realizadas atividades laboratoriais, são um dos contextos escolares propício à aprendizagem a partir de dados e à sua utilização na construção de argumentos e ideias. [92].

Neste capítulo pretende-se explicar como se adaptou o projeto ao contexto de sala de aula e verificar a influência das atividades laboratoriais nos conhecimentos adquiridos pelos alunos.

5.1. Considerações iniciais

No programa de Química de 12.^o ano está contemplado o ensino dos plásticos, na unidade 3 - *Plásticos, Vidros e Novos Materiais*. Nesta unidade está prevista uma atividade prática obrigatória, em que utilizando uma marcha de análise é possível identificar os polímeros mais vulgares.

Para poder aplicar o projeto, foi necessário estabelecer uma parceria com o docente titular das turmas de 12.^o ano de Química. Assim foi possível aplicar os conhecimentos, adquiridos neste projeto, com os alunos das duas turmas do 12.^o ano da Escola Secundária de Ponte de Lima.

O docente titular introduziu a unidade de estudo, e após algumas aulas teóricas foi realizada a atividade laboratorial, figura 5.1, para identificação de polímeros existentes nas embalagens recolhidas, recorrendo a um protocolo adaptado (Anexo A).



Figura 5.1.- Docente e alunos, 12.^o ano

5.2. Descrição do projeto

Ao longo deste trabalho houve uma preocupação em analisar as condições que a escola oferece para a realização da reciclagem e avaliar a sensibilidade dos alunos para esse tema.

Como já foi referido no Capítulo 3 este projeto foi desenvolvido paralelamente a outro o *“Twist a tua energia faz a diferença”*. O projeto *Reciclagem de Polímeros* pôde assim ser aplicado na escola devido às alterações realizadas no âmbito do projeto Twist. Assim a aplicação em contexto escolar decorreu em diferentes fases:

1.^a fase: foi enviado um email ao docente e aos alunos com uma explicação do projeto e o protocolo que seria realizado na atividade prática.

2.ª fase: Os 36 alunos das turmas de Química do 12º ano da escola preencheram um inquérito, Anexo B.

3.ª fase: Realização de uma atividade laboratorial, em que os alunos com técnicas físico-químicas simples e utilizando uma marcha de análise, Anexo A, teriam que identificar os polímeros presentes nos resíduos/embalagens recolhidos dos ecopontos amarelos da escola, figura 5.2.



Figura 5.2. - Alguns momentos decorrentes da realização da atividade laboratorial

Nesta fase organizaram-se os alunos em grupos de trabalho, os quais tiveram que identificar os polímeros que constituem três das embalagens em análise, figura 5.3: iogurte sólido, iogurte líquido, palhinha de sumo, garrafa de água, isolante de fio de cobre, embalagem de creme das mãos e embalagem de mousse de chocolate. O isolante foi distribuído a todos os grupos para que assim pudessem saber a técnica de identificação do PVC.



Figura 5.3.- Resíduos/embalagens recolhidos dos ecopontos amarelos

4.ª fase: Procedeu-se à apresentação e registo no quadro dos resultados/conclusões obtidos nos grupos de trabalho. Assim todos os alunos tiveram acesso às conclusões de todos os grupos.

5.ª fase: Após aplicação da atividade laboratorial apresentaram-se os resultados obtidos pelas técnicas de DSC e FTIR. Os resultados obtidos a partir destas técnicas

analíticas confirmaram de uma forma mais rigorosa a identificação obtida pelos testes laboratoriais físicos e químicos.

6.ª fase: Preenchimento do mesmo inquérito pelos 36 alunos, figura 5.4, para se poder avaliar o impacto da atividade laboratorial e os conhecimentos adquiridos.



Figura 5.4.- Preenchimento dos inquéritos

7.ª fase: Após a lecionação de todos os conteúdos referentes aos polímeros, organizou-se e proporcionou-se aos alunos uma palestra sobre polímeros e reciclagem proferida pela Professora Doutora Gabriela Botelho.

5.3. Resultados da aplicação dos inquéritos

Os inquéritos foram aplicados a 36 alunos antes (inquérito I) e após (Inquérito II) a atividade laboratorial. Nesse inquérito é possível verificar as dúvidas existentes dos alunos sobre os polímeros antes da atividade laboratorial e comparar com os resultados obtidos após a experimentação.

Dos 36 alunos de Química de 12.º ano verificamos que 64 % são do sexo feminino e 36 % são do sexo masculino (figura 5.5.).

Relativamente às idades, a maioria não apresenta nenhuma retenção de ano, tendo por isso 50 % dos alunos ainda 17 anos (figura 5.6.).

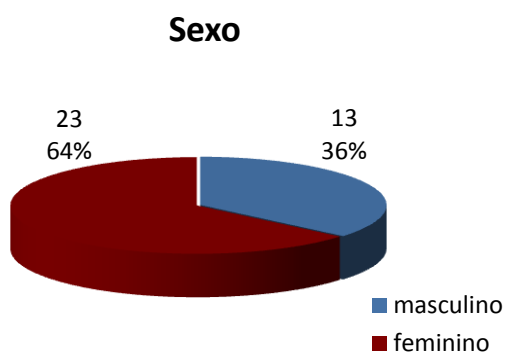


Figura 5.5.- Sexo dos alunos

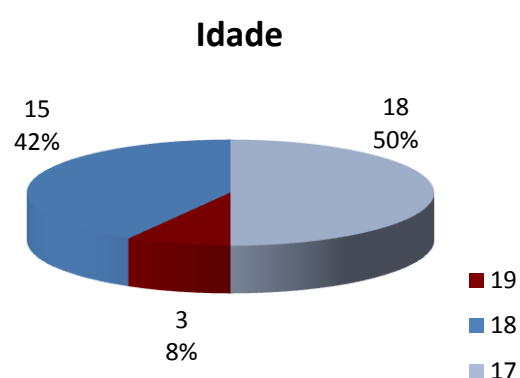


Figura 5.6. - Idade dos alunos.

Para melhor interpretação dos resultados procedeu-se ao registo dos dados, obtidos nos inquéritos I e II, em gráficos de barras.

Todos os plásticos têm na sua constituição polímeros, no entanto 33 % dos alunos no inquérito I considera que os plásticos só são polímeros, e 11 % não sabem, figura 5.7.

Verificamos que em resposta ao inquérito II e após a atividade laboratorial 89 % dos alunos já sabe que o plástico na prática conterá, para além da matriz macromolecular, impurezas (ocasionais ou provenientes do processo de polimerização) e aditivos. Os aditivos são incorporados nos polímeros por forma a conferir-lhes propriedades específicas, quer durante a sua transformação quer enquanto produtos acabados (por exemplo: retardadores de chama – para aumentar a resistência à combustão) [93] e apresentam ainda pigmentos que lhe dão a cor e a tonalidade desejada.

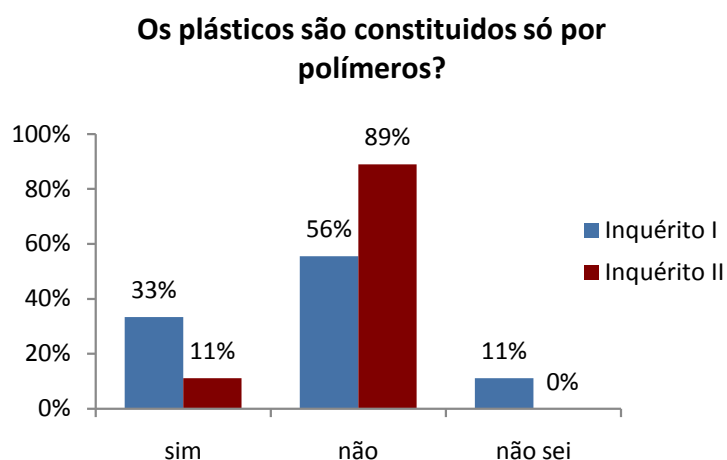


Figura 5.7. - Resultados obtidos na Questão 1

Relativamente às questões 2 e 3, verifica-se que os alunos estão bem informados sobre a reciclagem das embalagens e onde as devem depositar figuras 5.8 e 5.9. Assim no que diz respeito a estas questões a atividade laboratorial não teve influência nos resultados obtidos.

Os plásticos são recicláveis?

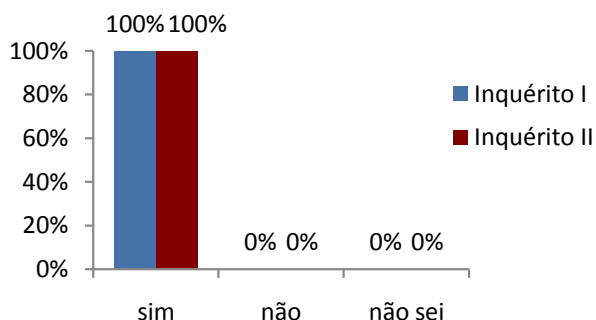


Figura 5.8. - Resultados obtidos na Questão 2

Se sim que ecoponto escolhias?

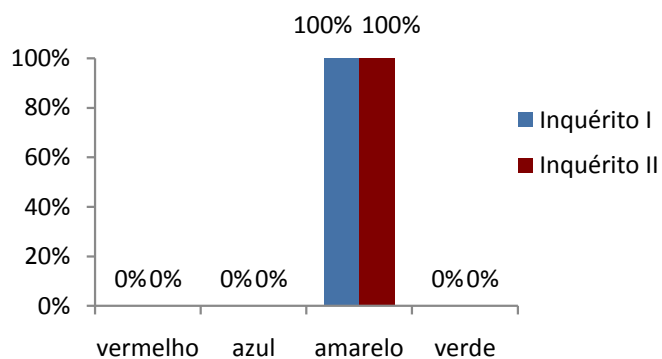


Figura 5.9. - Resultados obtidos na Questão 3

O facto de se usar uma elevada quantidade de embalagens de plástico, fez com que houvesse um aumento substancial de lixo que era conduzido para as lixeiras e aterro. Surgiu assim a necessidade de haver legislação que regulamentasse a gestão dos resíduos/embalagens.

A adoção da Diretiva 94/62/CE - cujo princípio orientador consiste na harmonização das disposições dos Estados-membros relativas à gestão de embalagens e resíduos de

embalagens – transposta para o ordenamento jurídico nacional através do Decreto-Lei nº 366-A/97 (alterado pelo DL 162/2000) define que: haja prevenção e redução no impacto ambiental dos resíduos de embalagens (conceção de embalagens com menor peso e volume e integração de materiais mais facilmente recicláveis) e fixa ainda metas de valorização e reciclagem para os Estados-membros [49].

Deste modo, há 15 anos surge a primeira campanha publicitária sobre a reciclagem de embalagens, figura 5.10.



Figura 5.10.- Primeira campanha publicitária sobre a reciclagem lançada pelo Sistema Ponto Verde (atual Sociedade Ponto Verde) em 1997 [49]

Surge a denominada política dos 3 R's (Reduzir, Reutilizar, Reciclar) agora mais recente os 4 R's (Reduzir, Reutilizar, Reciclar e Recuperar), sendo tema obrigatório nos livros escolares do ensino secundário.

Verifica-se ainda, que toda a informação é essencialmente dirigida às crianças, figura 5.11, como sendo o principal motor para a melhor consciencialização da importância do Ambiente e por isso necessidade de reciclar. Provocando a mudança de hábitos nas crianças assegura-se um futuro ambientalmente melhor.



Figura 5.11.- Campanha publicitária sobre a reciclagem de embalagens lançada pelo Sistema Ponto Verde (atual Sociedade Ponto Verde) em 2002 [49]

Analisando-se as idades verifica-se que estes alunos fazem parte de uma geração para quem a reciclagem de embalagens sempre existiu, uma vez que as primeiras campanhas publicitárias sobre este assunto surgem quando eles tinham aproximadamente 3/4 anos.

Relativamente às questões mais específicas deste projeto verifica-se uma diferença substancial de conhecimentos adquiridos após a atividade laboratorial. O que confirma que as atividades laboratoriais são um meio facilitador da aprendizagem [2, 29].

Analisando a figura 5.12 verifica-se que somente 33 % sabem que as embalagens de iogurte são constituídas essencialmente por PE e PS. Registou-se no entanto uma alteração da resposta no inquérito II, em que 92 % já identificaram o PE e o PS como os polímeros mais comuns nas embalagens de iogurte.

Identifica os polímeros mais presentes nas embalagens de iogurtes.

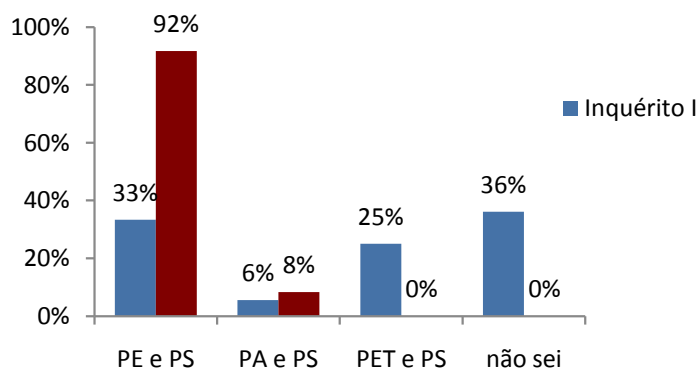


Figura 5.12. - Resultados obtidos na Questão 4

Já na figura 5.13, apesar de 89 % dos alunos saberem que as garrafas de água são constituídas por PET conhecimento reforçado por dois dos alunos de uma das turmas serem oriundos do Brasil, onde as garrafas de água são denominadas garrafas de PET. A atividade laboratorial permitiu esclarecer as dúvidas dos 11 %, como se verifica na resposta unânime obtida no inquérito II.

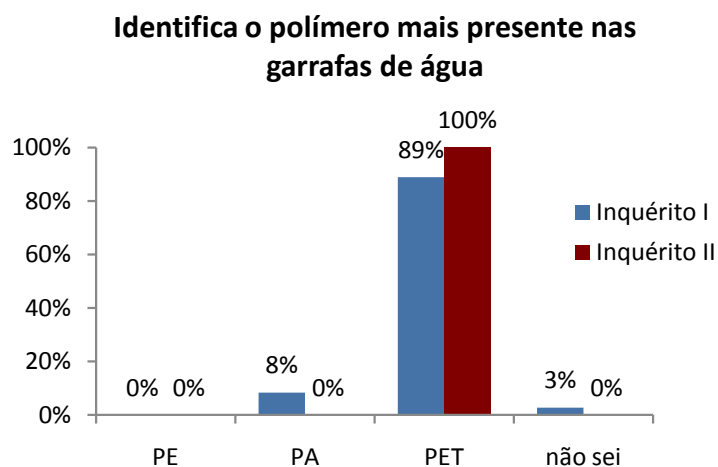


Figura 5.13. - Resultados obtidos na Questão 5

Como já foi referido quando se realizou a atividade laboratorial já haviam sido lecionados as principais informações sobre os polímeros. No entanto verifica-se que somente 56 %, figura 5.14, tinham adquirido a competência de que os polímeros têm massa molecular elevada. Após troca de ideias confirmamos que os alunos conseguiram chegar à conclusão de que se os polímeros são constituídos por macromoléculas, têm obrigatoriamente massa molecular elevada, o que se constatou na resposta ao inquérito II, figura 5.14.

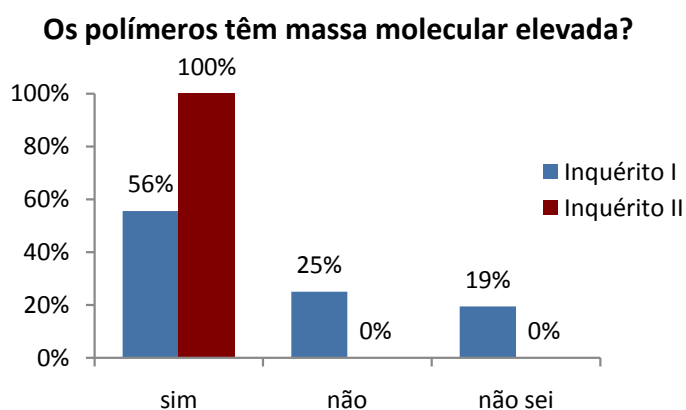


Figura 5.14. - Resultados obtidos na Questão 6

Da análise dos resultados, figura 5.15, verifica-se que 53 % dos alunos responderam que o teste da chama seria o método mais adequado para identificarem o PVC e que após a atividade laboratorial todos tinham já adquirido esse conhecimento. Os alunos mostraram particular interesse por este teste, uma vez que a chama obtida a partir do isolante do fio de cobre era verde, permitindo identificar o cloro. Para além disso como foi um teste realizado por todos os grupos, todos concluíram o mesmo. Conversando com os alunos concluímos que no inquérito I quem identificou o teste da chama como o método eficaz para deteção do PVC, havia estudado o protocolo que foi enviado por email, antes da sua aplicação na aula.

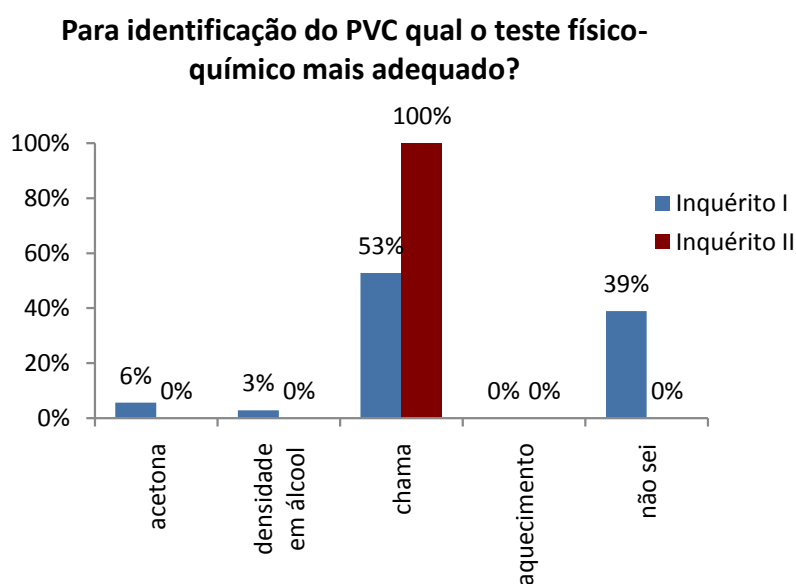


Figura 5.15.- Resultados obtidos na Questão 7

Em conclusão, notou-se que a técnica da marcha de análise é um método que motiva e aumenta o grau de curiosidade dos alunos figura 5.16, uma vez que não lhes é dada a informação do polímero que estão a utilizar, mas é solicitado que o identifiquem.



Figura 5.16. - Teste de densidade em água

Este método é simples, de fácil implementação e de baixo custo. Os reagentes utilizados são comuns em qualquer laboratório e são de diminuto custo e as amostras de um modo geral são reutilizáveis. Tudo isto permite que seja aplicado em todas as escolas, mesmo as que carecem de recursos físicos e materiais adequados ao ensino da química.

Com o resultado do inquérito verificamos que a atividade prática permitiu esclarecer as dúvidas existentes. Revelou-se bastante esclarecedora e motivadora, como é possível verificar na figura 5.17, em que à exceção das questões 2 e 3, todas as outras tiveram um incremento das respostas corretas após a atividade laboratorial. Deste modo e ainda com base na figura 5.17, há um aumento de 28 % de respostas corretas, o que comprova as conclusões retiradas sobre a importância das atividades experimentais em contexto de sala de aula.

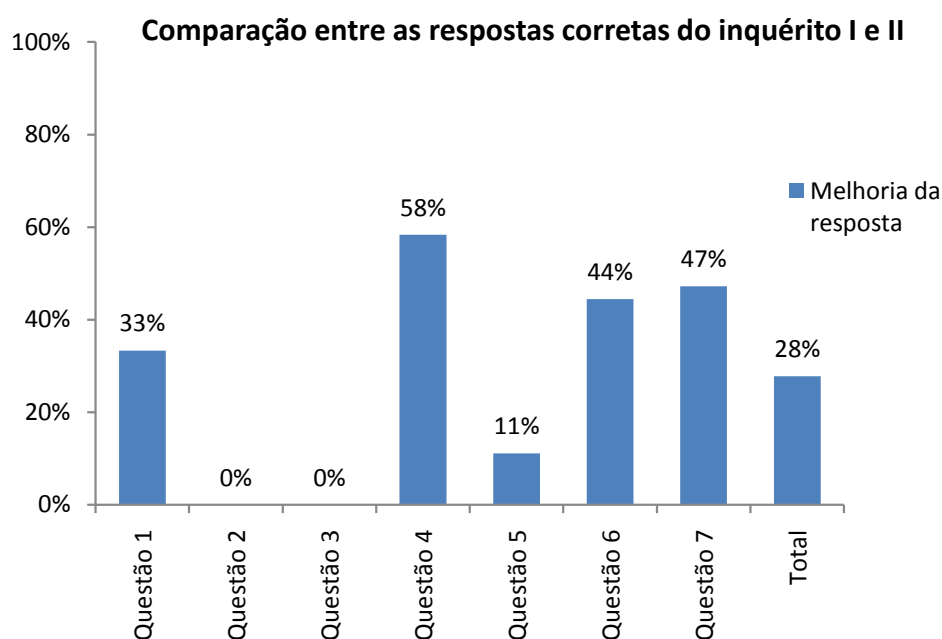


Figura 5.17.- Relação entre as respostas corretas antes e após a atividade laboratorial

Tal como indica Hodson [94] as atividades laboratoriais têm a potencialidade de permitir atingir objetivos relacionados com:

- A motivação dos alunos;
- A aprendizagem de conhecimento conceptual, ou seja conceitos, princípios, leis, teorias;
- A aprendizagem de competências e técnicas laboratoriais, aspetos fundamentais do conhecimento procedimental;
- A aprendizagem de metodologia científica, nomeadamente no que se refere à aprendizagem dos processos de resolução de problemas no laboratório, os quais envolvem, não só conhecimentos conceptuais mas também conhecimentos procedimentais;
- Desenvolvimento de atitudes científicas, as quais incluem, rigor, persistência, raciocínio crítico, pensamento divergente, criatividade, etc. [94].

Não há dúvida de que o trabalho laboratorial permite a melhor aquisição dos conhecimentos como se verificou com a atividade em questão, pois conclui-se que a atividade laboratorial reforçou os conhecimentos já adquiridos e permitiu a melhor aquisição de novos conhecimentos.

Como refere Silva, o trabalho laboratorial não contribui só para o desenvolvimento de competências dos domínios substantivo, processual e epistemológico, mas também para o desenvolvimento da competência de aprender a aprender. [32]

É muito importante que o crescimento dos indivíduos ocorra de uma forma integral, e que eles se tornem cidadãos críticos e ativos na sociedade, como é referido por Jiménez Raya, Lamb e Vieira para isso contribui o trabalho experimental sendo uma competência para se desenvolver como participante autodeterminado, socialmente responsável e criticamente consciente em (e para além de) ambientes educativos, por referência a uma visão da educação como espaço de emancipação (inter)pessoal e transformação social [95].

Capítulo 6

CONCLUSÃO

Neste último capítulo realiza-se uma reflexão geral sobre o cumprimento dos objetivos delineados e apresentam-se as principais conclusões relativas ao trabalho desenvolvido sobre a reciclagem de polímeros, os testes que permitiram identificar os constituintes dos resíduos/embalagens, e a sua aplicação em contexto de sala de aula. Finalmente propõem-se algumas sugestões que poderiam ser executadas no âmbito deste trabalho.

6.1. Conclusões gerais

Sabe-se que muitos recursos estão a ser gastos a um ritmo insustentável para o Planeta e que, por isso, há que encontrar formas de os poupar, de encontrar alternativas e/ou de os reciclar, por isso na última década assistiu-se a uma maior sensibilização para as questões ambientais. Este trabalho, juntamente com o *“Twist a tua energia faz a diferença”*, surge como um incentivo à adoção de uma consciência ambiental e promoção de boas práticas como é o caso da reciclagem em ambiente escolar. Coordenando a vertente ambiental com a vertente científica dá-se um contributo na abordagem dos conceitos de polímeros e reciclagem do programa da disciplina de Química 12º ano, na *Unidade 3: Plásticos, Vidros e Novos Materiais*.

Analisaram-se os principais resíduos/embalagens provenientes da Escola Secundária de Ponte de Lima em março, abril, maio e junho, sendo eles: as embalagens de iogurte líquido, leite com chocolate, chocolates e palhinhas, o que permitiu concluir que a comunidade escolar consome estes produtos em quantidade apreciável.

Procedeu-se à seleção de resíduos/embalagens recolhidos dos ecopontos amarelo da escola, para serem sujeitos a diferentes análises: testes físico-químicos, DSC e FTIR. Foram selecionados sete resíduos/embalagens: iogurte sólido, iogurte líquido, mousse de chocolate, garrafa de água, creme das mãos, isolante de fio condutor e palhinha de sumo.

Os testes físico-químicos permitiram identificar os polímeros constituintes dos resíduos/embalagens. Assim foram identificados: iogurte líquido - HDPE, iogurte sólido e mousse - PS, garrafa de água – PET, palhinha – PP, isolante de fio condutor – PVC e creme das mãos – LDPE. Estes testes não permitiram uma identificação absoluta do HDPE e do LDPE, uma vez que apresentam características físicas e químicas muito similares.

A análise térmica por DSC reforçou os resultados obtidos pelos testes físico-químicos, e permitiu a rigorosa identificação do HDPE presente no iogurte líquido e o LDPE da embalagem de creme das mãos. Esta técnica permitiu concluir que o PS é totalmente amorfo enquanto que o HDPE, o LDPE, o PP, o PET, e o PVC são polímeros semicristalinos. Para cada polímero respetivamente foram obtidos os seguintes graus

de cristalinidade: 34,20 %, 24,25 %, 41,63 %, 26,76 %, 23,60 %. Devido ao elevado grau de cristalinidade obtido para o PVC concluiu-se que deverá conter diminuta quantidade de impurezas e aditivos. Relativamente ao HDPE apresenta maior grau de cristalinidade que o LDPE tal como esperado segundo a literatura.

A análise espectral só pode ser aplicada a resíduos/embalagens transparentes ou ligeiramente translúcidos pelo que não foi possível utilizá-la com a embalagem de creme nem com o isolante do fio condutor. Para os restantes resíduos/ embalagens os resultados reforçaram todas as conclusões obtidas pelas técnicas anteriores, pois permitiram comprovar a estrutura química dos polímeros previamente identificados.

O DSC e o FTIR são técnicas de custos elevados pelo que não existem nos laboratórios de ensino secundário.

Propôs-se aos alunos de 12.º de Química da Escola Secundária de Ponte de Lima a realização de uma atividade laboratorial: aplicação dos testes físico-químicos aos resíduos/embalagens, sendo-lhes somente fornecidas pequenas amostras dos mesmos.

Para se avaliar o impacto da atividade laboratorial na aquisição dos conhecimentos foi distribuído um inquérito (Anexo B) no qual constavam algumas questões referentes às temáticas: reciclagem e polímeros. Esse inquérito foi novamente distribuído após a atividade. Estes inquéritos permitiram concluir que a atividade laboratorial foi uma mais valia na aquisição dos conhecimentos pelos alunos, o que se verificou pelo aumento de 28 % de respostas corretas no segundo inquérito face ao primeiro. A prática experimental em Ciências é fulcral para estimular o raciocínio, a curiosidade e a autonomia nos alunos na procura incessante de respostas a problemas do dia-a-dia, fornecendo-lhes a estrutura e as ferramentas adequadas para um bom desempenho enquanto indivíduo inserido numa sociedade.

6.2. Sugestões para implementação e melhoria do trabalho desenvolvido

Relativamente ao trabalho desenvolvido poderia ser complementado sujeitando-se os resíduos/embalagens à técnica de TGA ou até promover uma análise da separação dos resíduos/plásticos recolhidos do ecoponto amarelo, tendo como base as suas propriedades físico-química ou as diferenças de solubilidade.

Este trabalho proporciona o desenvolvimento dos conceitos de polímeros e reciclagem, mas acima de tudo promove uma dinâmica de preocupação com o Ambiente. Assim propõe-se a realização dos ensaios físico-químicos numa atividade laboratorial para identificação de outro tipo de resíduos/plásticos diferentes dos abordados e propõe-se a visita à estação de tratamento de resíduos da área da Escola.

Era interessante tendo em vista tratarem-se de alunos de 12.º ano de Química que fosse estabelecida uma parceria com uma Universidade, de forma a que os alunos pudessem utilizar as técnicas de DSC e FTIR nos resíduos por eles selecionados, sendo também uma excelente forma de promover o incentivo na progressão de estudo, nomeadamente na área da investigação em química dos materiais.

Capítulo 7

BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://world-you-like.europa.eu/pt/porque-e-importante/reutilizacao-reciclagem>, acessado em novembro de 2012.
- [2] A. Almeida, *Educação em Ciências e Trabalho Experimental: Emergência de uma Nova Conceção*. In Veríssimo, A. et al. (Coords.). *Ensino Experimental das Ciências. (Re)pensar o ensino das ciências*, Ministério da Educação – Departamento do Ensino Secundário, Lisboa, 2001.
- [3] J. Li, D. Klahr, *The Psychology of Scientific Thinking: Implications for Science Teaching and Learning*. In J. Rhoton & P. Shane (Eds.) *Teaching Science in the 21st Century*. National Science Teachers Association and National Science Education Leadership Association: NSTA Press, 2006, 2.
- [4] I. P. Martins, et al, *Programa de Química 12 ano, Curso Científico-Humanístico de Ciências e Tecnologias*. Ministério da Educação Direção Geral de Inovação e de Desenvolvimento Curricular, Lisboa, 2004.
- [5] Senhorães, et al., *Uma atividade laboratorial: valor educativo e transferibilidade*. Congresso de Docência Universitária, Vigo, 2- 4 de julho de 2009.
- [6] J. Pacheco, A. Flores, *Formação e Avaliação de Professores*, Porto Editora, Porto, 1999.
- [7] Zeichner, K. *A formação reflexiva de professores: ideias e práticas*, Educa, Lisboa, 1988.
- [8] C. Marcelo, *A formação de professores: novas perspectivas baseadas na investigação sobre o pensamento do professor*, In: António Nóvoa (Org.) *Os professores e a sua formação*, Lisboa, Publicações Dom Quixote, 1992, 51-76.
- [9] L. Leite, E. Esteves, *Ensino Orientado para a Aprendizagem Baseada na Resolução de Problemas na Licenciatura em Ensino de Física e Química*; VIII Congresso Galaico Português PsicoPedagogia, Universidade do Minho, setembro de 2005.
- [10] www.educare.pt acessado em outubro de 2012.
- [11] R. Canário, *Centros de Formação das Associações de Escolas: Que Futuro?* In: A. Amiguinho e R. Canário (org.). *Escolas e Mudança: O Papel dos Centros de Formação*. Lisboa: Educa, 1994, 13-58.

- [12] A. Forte, *Formação Contínua: contributos para o desenvolvimento profissional e para a (re)construção da(s) identidade(s) dos professores do 1.º CEB*, Dissertação de Mestrado em Educação, Área de Especialização em Desenvolvimento Curricular, Universidade do Minho, julho de 2005.
- [13] A. Giddens, *As Consequências da Modernidade*. Oeiras: Edições Celta, 3:ª Ed.,1996.
- [14] A. Hargreaves, *Os professores em tempos de mudança: o trabalho e a cultura dos professores na idade pós-moderna*, Alfragide, McGraw-Hill, 1998.
- [15] C. Day, *Desenvolvimento Profissional de Professores. Os desafios da aprendizagem permanente*. Porto Editora, Porto, 2001.
- [16] C. Garcia, *Formação de professores – para uma mudança educativa*, Porto Editora, Porto, 1999, 26.
- [17] A. Cachapuz, *Ciência, educação em ciência e ensino das ciências*, 1ª ed., Instituto de Inovação Educacional - Ministério da Educação, Lisboa, 2002.
- [18] A. Giordan, *Une didactique pour les sciences expérimentales*, Éditions Belin, Paris, 1999.
- [19] S. Lucas, C. Vasconcelos, *Perspectivas de ensino no âmbito das práticas lectivas: Um estudo com professores do 7º ano de escolaridade*; Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias Vol. 4 Nº 3, 2005.
- [20] F. Cachapuz, et al. *Perspectivas de Ensino*, Textos de Apoio n.º1, Formação de Professores – Ciências. Centro de Estudos de Educação em Ciência, Porto, 2000.
- [21] D. Hodson, *Filosofia de la ciencia y educacion científica*. In Porlán R. et al (Org.). *Constructivismo y enseñanza de las ciencias*. Sevilla: Díada Editoras, 1988, 5-21.
- [22] J. Praia, *O trabalho laboratorial no ensino das ciências: contributos para uma reflexão de referência epistemológica*. In CNE (Ed.), *Ensino experimental e construção de saberes*, Lisboa, Ministério da Educação, 1999, 55-75.
- [23] D. Boud, G. Feletti, *Changing problem-based learning*, Londres, 1997, 1-14.

- [24] A. Cachapuz, J. Praia, *Ciência-Tecnologia-Sociedade: um compromisso ético*; Revista CTS, nº 6, vol. 2, dezembro de 2005, 173-194.
- [25] A. Barros, *Síntese e Caracterização de um Polímero Biodegradável*, Tese de Mestrado em Química – Formação Contínua de Professores; Universidade do Minho, 2011.
- [26] J. Delors, *Educação um tesouro a descobrir*, Relatório para a UNESCO da Comissão Internacional sobre Educação Para o Século XXI, Porto, Ed. ASA, 2001, 89.
- [27] L. Leite, *Da complexidade das actividades laboratoriais à sua simplificação pelos manuais escolares e às consequências para o ensino e aprendizagem das ciências*, Boletín das ciências, 61, 2001, 163-164.
- [28] D. Hodson, *Experiments in science teaching, Educational Philosophy and Theory*, 1988, 53-66.
- [29] L. Leite, *Contributos para uma utilização mais fundamentada do trabalho laboratorial no ensino das ciências*. Cadernos Didáticos de Ciências, Lisboa, DES.
- [30] L. Leite, *O trabalho laboratorial e a avaliação das aprendizagens dos alunos*, In Sequeira, M. et al (Org), Trabalho prático e experimental na educação em Ciências, Braga, Universidade do Minho, 2000, 91-108.
- [31] A. Cachapuz, *O trabalho experimental nas aulas de Física e Química*, Gazeta de Física, 12 (2), 1989, 65-69.
- [32] J. Silva, *Actividades laboratoriais e autonomia na aprendizagem das ciências*, In F. Vieira, M. A. Moreira, J. L. Coelho da Silva & M. C. Melo (eds.). *Pedagogia para a autonomia - Reconstruir a esperança na educação*. Actas do 4º Encontro do GT-PA (Grupo de Trabalho - Pedagogia para a Autonomia), Braga, Universidade do Minho, Centro de Investigação em Educação, 2009.
- [33] E. Carrapatoso, *Motivar os jovens para as áreas da ciência e tecnologia, reflexões*. Universidade do Porto, Artigo em Livro de Actas de Conferência Internacional, GCETE 2005 - Global Congress on Engineering and Technology Education, Santos, Brasil, 2005.

- [34] A. Afonso, L. Leite, *Concepções de futuros professores de Ciências Físico-Químicas sobre a utilização de actividades laboratoriais*, Revista Portuguesa de Educação, 13(1), 200,185-208.
- [35] S. Canevarolo, *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo, Artliber Editora, 2002.
- [36] <http://wikiciencias.casadasciencias.org>, acessado em outubro de 2012.
- [37] Lima C. *Manual de Polímeros e Materiais Poliméricos*, Universidade do Porto: <http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual%20Pol%A1meros%20e%20Materiais%20polimericos%20NV.pdf>, acessado em outubro de 2012.
- [38] G. Botelho, *Química, Degradação e Reciclagem de Polímeros*, Apontamentos da Unidade curricular Química Tecnologia e Novos materiais, Departamento Química; Universidade do Minho, 2011
- [39] <http://www.plasticseurope.org>, acessado em novembro de 2012.
- [40] Anúncio de um Simpósio 7-8-2012: *The age of plastic - Ingenuity + Responsibility* <http://www.incca.org/news/202-conferences-seminars-and-symposia/1053-symposium-announcement-the-age-of-plastic>, acessado em novembro de 2012.
- [41] In Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, n.º 24 (Série II), junho de 1986.
- [42] *Plastics – The facts 2011 An Analysis of European plastics production demand and recovery for 2010*, Plastics Europe – Association of Plastics Manufactures, Brussels, Belgium, <http://www.plasticseurope.org/information-centre/publications-test.aspx>, acessado em outubro de 2012.
- [43] *Plastics – The Facts 2012 An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011*, Plastics Europe – Association of Plastics Manufactures, Brussels, Belgium. <http://www.plasticseurope.org/information-centre/publications-test.aspx>, acessado em outubro de 2012.

- [44] P. Rebelo, *Degradação Catalítica do Polietileno*, Tese de Mestrado em Processamento e Caracterização de Materiais Escola de Engenharia, Universidade do Minho, setembro de 2009.
- [45] R. Prud'homme, H. Cloutier, *Rapid Identification of Thermoplastic Polymers*, Journal of Chemical Education, Canadá, vol. 62, n.º 9, setembro 1985, 815.
- [46] L. Santos, *Avaliação da Eficiência da Separação de Plásticos de Resíduos Sólidos Urbanos por Métodos de Dissolução Selectiva*, Mestrado em Processamento e Caracterização de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, setembro de 2009.
- [47] <http://en.wikipedia.org/wiki/Biodegradation>, acessado em novembro de 2012.
- [48] <http://www.incineracao.online.pt/reciclagem-incineracaoonlinept>, acessado em Novembro de 2012.
- [49] <http://www.pontoverde.pt>, acessado em outubro de 2012.
- [50] N. Miskolczia, L. Bartha, G. Deák, B. Jóver, *Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons*, Elsevier, Revista Polymer Degradation and Stability, 86, 2004, 357 e 366.
- [51] S. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*; Contents lists available at Science Direct, Elsevier, Waste Management 29, julho 2009, 2625–2643.
- [52] Subramanian, P. *Plastics recycling and waste management in the US*, Elsevier, Revista Resources, Conservation and Recycling 28, 2000; 253–263
- [53] <http://www.plastivida.org.br>, acessado em outubro de 2012.
- [54] N. Oliveira, *Solubilidade de gases em membranas poliméricas*, Tese de Doutoramento, Departamento de Química; Universidade de Aveiro; 2006.
- [55] T. Simões, et al, *Química em contexto, 3. Plásticos, vidros e novos materiais*, Porto Editora, Porto, 2005.

- [56] Process Economics Program Report 199A, *Plastics Reclamation and Recycling*, Julho 1995, <http://www.ihs.com/products/chemical/technology/pep/plastics-reclamation-and-recycling-1995.aspx?pu=1&rd=chemihs>, acessado em novembro de 2012.
- [57] http://ec.europa.eu/environment/sme/legislation/waste_pt.htm, acessado em novembro de 2012.
- [58] *The European plastics industry, a partner in sustainable development*; Association of Plastics Manufactures <http://www-plasticseurope.org>, acessado em outubro de 2012.
- [59] <http://www.resulima.pt>, acessado em novembro de 2012.
- [60] K. Kolb, D. Kolb, *Method for Separating or Identifying Plastics*, Bradley University, Peoria, Journal of Chemical Education, 348.
- [61] V. Sencadas, *Influência das condições de processamento na morfologia e fases cristalinas do PVDF e nas transições de fase do copolímero P(VDF-TrFE)*, Tese de mestrado, Universidade do Minho, julho de 2005.
- [62] R. Alves, *Preparação e caracterização de electrólitos poliméricos para aplicação em dispositivos*, Tese de mestrado, Universidade do Minho, setembro de 2011.
- [63] M. Silva, M. Smith, *Introdução às Técnicas de Análise Térmica*, Departamento de Química, Universidade do Minho, 1993.
- [64] Y. Halse, J. Wiertz, J. Rigo, D. Cazzuffi, - *Chemical Identification Methods uses to Characterize Polymeric Geomembrane*, pp. 316-335, RILEM: Report of Technical Committee 103 – MGH – Mechanical and Hidraulic Testing of Geomembranes – Geomembranes: Identification and Performance Testing – Rollin, A. L.& Rigo, J.M., eds. Chapman and Hall, Cambridge, Great Britain, 1991.
- [65] G. Bannach, G. Perpétuo, É. Carvalheiro, C. Cavalheiro, R. Rocha, *Efeitos da História Térmica nas Propriedades do Polímero PET: Um Experimento para Ensino de Análise Térmica*, Química Nova, 34, n.º 10, 1825-1829, Brasil, 2011.
- [66] *Introduction to Fourier Transform. Infrared Spectrometry*, Thermo Nicolet Corporation, All rights reserved, worldwide, <http://www.mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>, acessado em outubro de 2012.

- [67] G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2003, p. 41-44.
- [68] A. Motta, E.A.R Duek, *Síntese, caracterização e degradação “in vitro” do Poli(L-ácido láctico)*, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, n.º 1, pag 26-32, 2006.
- [69] M. Paiva, *Apontamentos sobre Espectroscopia de Infravermelhos*, Universidade do Minho, outubro de 2006.
- [70] G. Botelho, *Protocolo Experimental da Acção de Formação Química e Ambiente*, Universidade do Minho, 2009.
- [71] <http://wikipedia.qwika.com>, acedido em outubro de 2012.
- [72] M. Malheiro, *Avaliação de metodologias de calibração e fenómenos de transferência de calor em DSC's*, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2006.
- [73] P. Griffiths, J. Hasset, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2.ª edição, Wiley-Blackwell, 2007.
- [74] J. Moreira, A. Marcos, P. Barros, *Potencialidades da Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na análise de vinhos*, Instituto da Vinha e do Vinho, Unidade Laboratorial de Vila Nova de Gaia.
- [75] P. Lodi, *Aspectos de Degradação de Geomembranas Poliméricas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e de Poli (cloreto de vinila) (PVC)*, Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2003.
- [76] Y. P. Khanna, W. P. Kuhn, *J. Polym. Sci., Part B: Polym, Phys*, 1997, 35, 2219.
- [77] W.J. Sichina, *DSC as Problem Solving Tool: Measurement of Percent Crystallinity of Thermoplastics*, *Thermal Analyses*, International Marketing Manager, 2000, <http://www.perkinelmer.com>, acedido em novembro de 2012.
- [78] F. Coutinho, I. Mello, L. de Santa Maria, *Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações*, Instituto de Química, UERJ, *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13, nº 1, p. 1-13, 2003.

- [79] A. Pereira, H. Louro *Identificação de polímeros por FTIR e ¹H-RMN*, Seminário II do mestrado Técnicas de Caracterização e Análise Química, Universidade do Minho, 2010/2011.
- [80] M. Suédina, L. Ramos, E. Carvalho, R. Rivadula *Efeitos da estabilização do Polipropileno nas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas de compósitos de Polipropileno/Atapulgita*, Revista Polímeros Ciência e Tecnologia, outubro-dezembro, 1993.
- [81] J. Brandrup, *Polymer Handbook*, 3.^a ed., John Willey, New York, 1980.
- [82] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fately, J. G. Grasselli, *The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecular*, 475, 1991.
- [83] D.A. Blackadder, *Some Aspects of Basic Polymer Science*, The Chemical Society, London, 1975.
- [84] F. Garforth, A. Stancliffe, *Polymers*, Polymer Industry Education Centre, Universidade de York, York, 1994.
- [85] T. Yoshii, H. Yoshida, T. Kawai, Effect of structural relaxation of glassy PET on crystallization process observed by the simultaneous DSC – XRD and DSC – FTIR; Elsevier, Science Direct, *Thermochimica Acta* 431, 2005, 177-181.
- [86] Wiley, et al *Characterization and Analysis of Polymers*, John Wiley & Sons, 2008.
- [87] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Polímero>, acedido em novembro de 2012.
- [88] F. Scheinmann, *An introduction to spectroscopic methods for the identification of organic compounds*, Pergamon Press, New York, 1976.
- [89] T.R. Crompton, *Analysis of polymers*, an introduction, Pergamon Press, Great Britain, 1989.
- [90] R. B. Seymour, C. E. Caarraher, *Introduccion a la Química de los polímeros*, Editorial Reverté S. A., Espanha, 2002.

[91] X. Zhou, Zhang, X. Pudun, X. Jiang, G. Rao, Influence of maleic anhydride grafted polypropylene on the miscibility of polypropylene/polyamide-6 blends using ATR-FTIR mapping, Elsevier, Science Direct, *Vibrational Spectroscopy* , 49, 17-21, 2009.

[92] C. Villani, S. Nascimento, *A argumentação e o ensino de ciências: Uma actividade experimental no laboratório didáctico de Física do Ensino médio*, *Investigações em Ensino de Ciências*, 2003, 8 (3), 1-24.

[93] <http://www.plastval.pt>, acedido em outubro de 2012.

[94] D. Hodson, *Hacia un enfoque más critico del trabajo de laboratório*, *Enseñanza de las Ciencias*, 1994, 299-313.

[95] M. Jiménez Raya, T. Lamb, F. Vieira, *Pedagogy for autonomy in language education in Europe*, *Towards a framework for learner and teacher development*, Dublin, 2007.

ANEXOS

ANEXO A

TRABALHO 1 - IDENTIFICAÇÃO, POR ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS, DE POLÍMEROS EXISTENTES NOS PLÁSTICOS USADOS NA ESPL.

Objetivo

Interpretar a finalidade de testes laboratoriais (isolados ou conjugados) na identificação de uma amostra de plástico.

Distinguir os diferentes tipos de polímeros através de testes físico-químicos.

Classificar um dado plástico em função do seu comportamento face ao aquecimento.

Introdução

Os polímeros podem ser distinguidos uns pelos outros pelas suas propriedades físicas e por ensaios químicos, nomeadamente densidade, solubilidade em determinados solventes orgânicos, cor da chama que produzem, etc..

Neste trabalho pretende-se distinguir alguns polímeros de outros usando uma sequência de análises que permita identificar o tipo de polímero em questão. Uma sequência de ensaios deste tipo denomina-se *marcha de análise*.

Procedimento experimental

a) Material e reagentes

2 tinas (para os testes de densidade)

1 tina pyrex para o teste de aquecimento

Placa de aquecimento

Bico de Bunsen

Pinça

Amostras de plásticos diferentes recolhidos dos resíduos do ecoponto amarelo da ESPL

Álcool isopropílico

Acetona

Óleo de milho

Fio de cobre

b) Marcha de análise

Cada grupo de trabalho recebe três amostras para efetuar a análise. Os testes seguem a ordem seguinte:

1) Teste da densidade

Colocar uma amostra de cada tipo de plástico a analisar numa tina ou num copo contendo água ($d = 1.0 \text{ g cm}^{-3}$) até metade da sua altura. Agitar com uma vareta e deixar repousar.

2) Teste da chama

Trata-se de um teste para detetar a presença de cloro. Coloca-se um fio de cobre na chama de um bico de Bunsen até ficar ao rubro (o fio de cobre deve estar limpo, mas não deve estar a ser aquecido pela primeira vez, pois caso contrário o próprio cobre produz chama verde). Com cuidado, toca-se com o fio na amostra de plástico. Leva-se o fio novamente à chama e observa-se a cor desta (verde ou amarela). A cor verde indica a presença de cloro no plástico.

3) Teste da densidade

Misturar 47,5 mL de álcool isopropílico ($d = 0.94 \text{ g cm}^{-3}$) com 52,5 mL de água destilada num copo de 100 mL. Introduzir as amostras, agitar com uma vareta e deixar repousar.

4) Teste da acetona

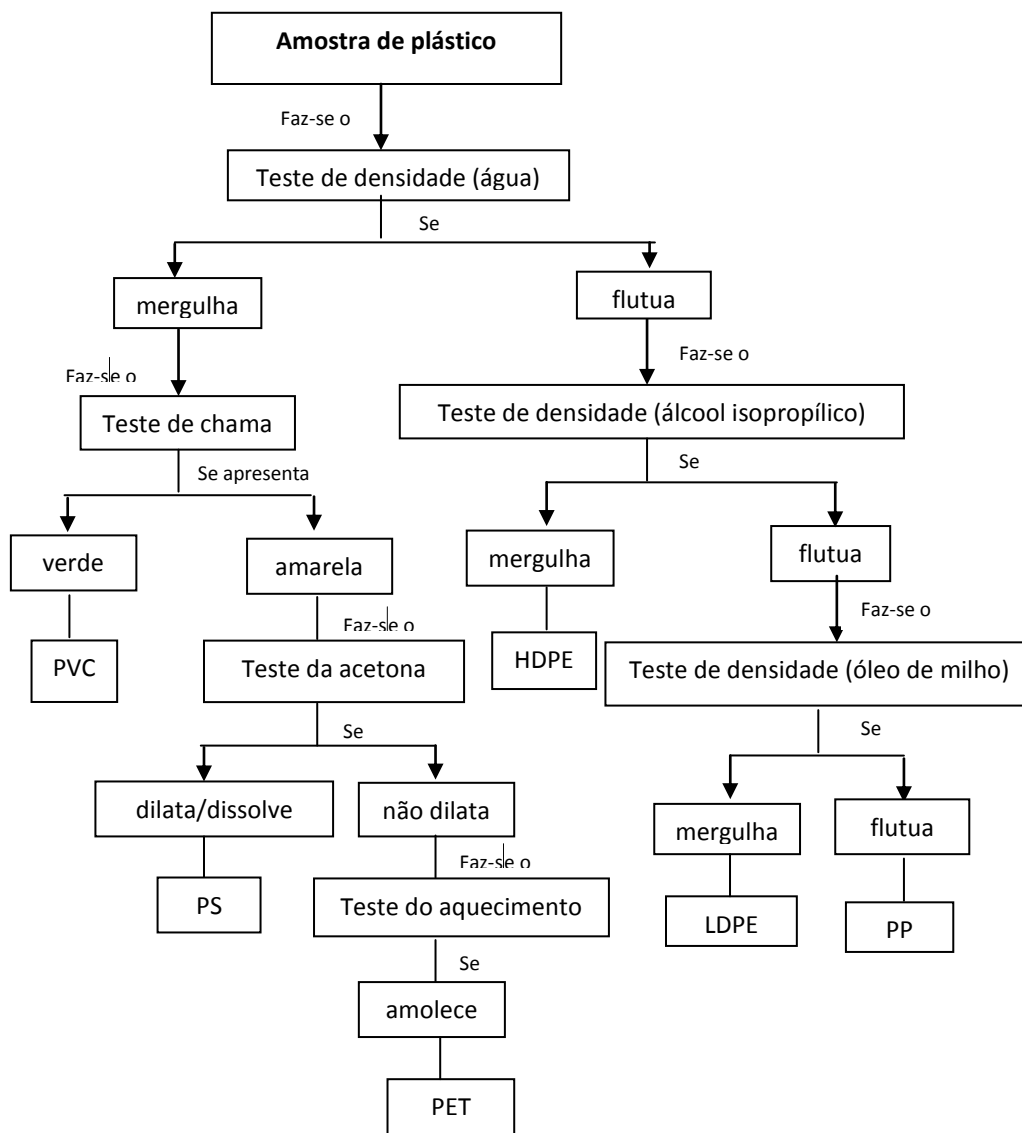
Colocar 20 mL de acetona num copo de 50 mL. Adicionar a amostra de polímero e esperar 10 minutos. O PS fica com a cor mais clara e amolece ao toque.

5) Teste de aquecimento

Colocar 50 mL de água num copo de 100 mL e levar à ebulição. Colocar a amostra e deixar em ebulição durante 15 minutos. Verificar com o auxílio de uma pinça se a amostra amolece ou não.

6) Teste da densidade

Colocar 50 mL de óleo de milho ($d = 0.92 \text{ g cm}^{-3}$) num gobelé de 100 mL. Introduzir as amostras, agitar com uma vareta e deixar repousar.



PVC – Poli(cloreto de vinilo)

PS – Poli(estireno)

PET – Poli(tereftalato de etilo)

HDPE – Poli(etileno) de alta densidade

LDPE – Poli(etileno) de baixa densidade

PP – Poli(propileno)

Registo de resultados

Preencher a tabela de acordo com os resultados obtidos.

Nº	Amostra	Teste de densidade			Teste de chama	Teste de aquecimento	Teste de acetona	Identificação do polímero
		Flutua? Sim ou não			Cor obtida	Amolece? Sim ou não	Dilata? Sim ou não	
		Água	Álcool	Óleo				
1								
2								
3								

Bibliografia:

T. R. Crompton "Practical Polymer Analysis" Plenum press (2000)

H. Cloutier, R. E. Prud`home "Rapid Identification of Thermoplastic Polymers" Journal of Chemical Education 62 (1985) 815.

L. R. Summerlin, J. L. Ealy Jr. "Demonstrações de Química" Sociedade Portuguesa de Química, Volume 1 (1993)

G. Botelho "Protocolos da ação de formação Química e ambiente" Universidade do Minho (2011)

ANEXO B**Inquérito I**

A importância da Química é cada vez mais crescente para o meio ambiente. A Química contribuiu para o desenvolvimento dos diferentes tipos de embalagens de plástico, promovendo assim para o crescimento do seu consumo. Encontrar soluções para o paradigma entre a necessidade de consumo dos recursos naturais e a sua preservação é um dos papéis importantes da Química de hoje. Um dos exemplos da atuação da química é a reciclagem de resíduos, permitindo transformar objetos materiais usados em novos produtos para consumo. Esta necessidade surge desde que se verificou os benefícios deste procedimento para o Planeta Terra.

Este inquérito, foi desenvolvido no âmbito do projeto de Mestrado **“Reciclagem de polímeros – uma abordagem em contexto escolar”** e é anónimo. Destina-se à recolha de elementos que ajudem a perceber como o tipo de abordagem e a atividade experimental podem alterar as concepções dos alunos.

Sexo: Feminino Masculino Idade: _____

1. Os plásticos são constituídos só por polímeros?

Sim Não Não sei

2. Os plásticos são recicláveis?

Sim Não Não sei

3. Se sim que ecopontos escolhias?

Vermelho
Azul
Amarelo
Verde

4. Identifica os polímeros mais presentes nas embalagens de iogurtes.

Poli(etileno) (PE)
Poli(amida) (PA)
Poli(tereftalato de etilo) (PET)
Não sei

5. Identifica os polímeros mais presentes nas garrafas de água.

Poli(etileno) (PE)
Poli(amida) (PA)
Poli(tereftalato de etilo) (PET)
Não sei

6. Os polímeros têm massa molecular elevada?

Sim Não Não sei

7. Para identificação do PVC qual o teste físico-químico mais adequado?

Acetona
Densidade em álcool
Chama
Aquecimento
Não sei