

Es degraden el plàstic i el vidre dels envasos d'aigua amb l'exposició a la llum solar o a la calor?

Do plastic and glass bottles decompose with exposure to sunlight or heat?

Basili Martínez Espinet / IES Miquel Martí i Pol, Roda de Ter



resum

L'objectiu d'aquest treball és presentar una investigació sobre la possible degradació dels envasos de plàstic i de vidre per a aigües minerals, en la qual s'utilitza com a tècnica una volumetria redox per retrocés. Mitjançant aquesta tècnica analítica, es mesura la quantitat de matèria orgànica oxidable que conté una aigua mineral i es comparen les dades obtingudes amb aigües minerals contingudes en envasos de plàstic (polietilè tereftalat, PET) i de vidre exposades a la radiació solar. S'analitza la correlació dels resultats i s'exposen les conclusions.

paraules clau

Investigació, valoració per retrocés, oxidabilitat al permanganat, PET (polietilè tereftalat), aigua mineral.

abstract

The aim of this paper is to present a lab investigation about the possible decomposition of plastic and glass packaging of bottled water, by using an inverse redox titration. By this technical analysis we measure the amount of oxidizable organic matter in the bottled water and we compare the data of the water stored in plastic (polyethylene terephthalate, PET) and glass bottles which have been exposed to the sun. We analyze the results and explain our conclusions.

keywords

Investigation, inverse titration, permanganate oxidizability, PET (polyethylene terephthalate), bottled water.

Introducció

Els envasos de plàstic per a ús alimentari convé que siguin completament inerts, però, d'altra banda, aquesta estabilitat és un problema quan els envasos esdevenen un residu.

Els plàstics es degraden a causa de l'efecte de la radiació ultravioleta, l'oxidació, la humitat i la calor. Principalment els plàstics destinats a envasos han de passar unes proves d'envelliment accelerat. Aquestes proves es fan en unes càmeres on es controlen les condicions d'humitat i de temperatura, i estan sotmeses a una radiació UV de 313 nm de longitud d'ona. El PET és un plàs-

tic adient per a envasos, però és bastant permeable a l'oxigen gas, i aquest fet, a la llarga, pot portar problemes de degradació i de migracions. Per mesurar la migració de components en el PET, les normatives europees utilitzen tècniques cromatogràfiques específiques per a cada component i exposicions de deu dies a 40 °C.

L'oxidabilitat de la matèria orgànica al permanganat de potassi s'utilitza normalment per determinar la matèria orgànica oxidable que contenen les aigües blanques relativament netes. És un dels paràmetres més importants de l'ISQA (índex simplificat de qualitat de l'aigua), que és un

índex que avalua la qualitat de les aigües naturals mitjançant la suma de cinc paràmetres físics i químics. L'anàlisi de l'oxidabilitat al permanganat ha estat utilitzada a bastament com una forma d'avaluació de la quantitat de matèria orgànica que conté una aigua. Les formes en les quals es pot presentar la matèria orgànica són molt diverses i complexes i se solen avaluar amb índexs d'oxidació estandarditzats i acceptats per organismes oficials. Alguns d'aquests índexs són la DQO (demanda química d'oxigen), la DBO₅ (demanda biològica d'oxigen) i el TOC (carboni orgànic total).

Objectius del treball

El treball proposat s'adreça a alumnes de segon curs del batxillerat amb els objectius de realitzar una investigació i introduir una tècnica analítica nova que inclou una valoració per retrocés i assaigs en blanc, alhora que es treballen conceptes de la química del batxillerat. Les dues reaccions implicades en el procés analític són reaccions d'oxidació-reducció: l'oxidació de la matèria orgànica al permanganat i la reacció del permanganat amb l'oxalat en medi àcid. També es pretén que els alumnes valorin la importància de treballar amb ordre, cura i neteja en el laboratori químic.

D'altra banda, el treball té la finalitat de fer reflexionar els alumnes sobre la qualitat dels envasos de plàstic i la problemàtica dels plàstics i el medi ambient. En concret, es proposa que esbrinin si podem observar diferències de qualitat entre els envasos de vidre i els de plàstic (PET) emprats en les aigües envasades. Amb aquest treball també es pretén que els alumnes coneguin de primera mà la implicació de la química en aspectes de salut, alimentació i medi ambient, i donar a conèixer el món dels plàstics, els quals tenen un pes específic molt important en la indústria del nostre país.

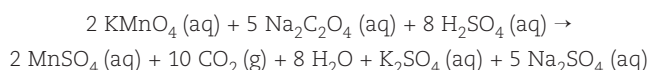
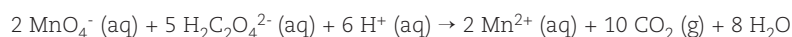


Figura 1. Els residus plàstics: un problema global?

Fonaments de la tècnica analítica

L'oxidabilitat al permanganat, també anomenada *DQO d'aigües netes*, és una mesura de la matèria orgànica susceptible de ser oxidada pel permanganat de potassi en medi àcid i en calent. Aquesta mesura s'acostuma a correlacionar amb altres mesures de matèria orgànica, com l'absorció a l'UV i el TOC. S'utilitza sobretot com a dada d'explotació i de control de potabilitzadores, i també s'acostuma a utilitzar en estudis de caracterització de la contaminació dels rius (ISQA).

L'analítica està adaptada a partir dels mètodes estàndards d'anàlisi d'aigua. Consisteix en una valoració per retrocés en la qual



totes les reaccions són d'oxidació-reducció. S'afegeix un excés de solució de permanganat de potassi que reacciona amb la matèria orgànica que conté l'aigua, s'afegeix a continuació una quantitat d'oxalat equivalent al permanganat i, finalment, es valora l'excés d'oxalat amb permanganat. Si s'observa que en la primera addició de permanganat apareix immediatament un precipitat marró-negre, cal afegir més permanganat. En aquesta anàlisi no cal afegir indicador, ja que el punt final s'aprecia pel viratge del color del permanganat que apareix.

Les reaccions químiques implicades són:

Material

- Proveta graduada de 100 mL per mesurar l'aigua problema.
- Pipeta aforada de 10 mL per mesurar la solució de permanganat.
- Pipeta aforada de 10 mL per mesurar la solució d'oxalat.
- Proveta de 10 mL per mesurar l'àcid sulfúric.
- Bureta de 25 mL.
- Matràs Erlenmeyer de 250 mL.
- Matrassos aforats per a les solucions de permanganat i d'oxalat.
- Fogó elèctric o bec Bunsen.
- Reactius i material porós, o perles de vidre.

El material ha d'estar ben net; cal que fem servir un procés de rentat amb aigua calenta i sabó, que reposi tota la nit, i després rentem el material amb aigua calenta diverses vegades, hi passem aigua destil·lada i l'assequem a l'estufa a 105 °C sobre paper de filtre.



Figura 1. Material i muntatge per a la determinació de matèria orgànica oxidable.

Reactius

1. Permanganat de potassi 0,0025 M. Es prepara dissolent en aigua destil·lada ultrapura 0,400 g de permanganat de potassi cristal·litzat i diluint-lo amb aigua destil·lada ultrapura fins a un volum d'1 L. La solució obtinguda s'ha de valorar periòdicament.
2. Oxalat d'amoni 0,00625 M. Es pesen 0,888 g de $C_2O_4(NH_4)_2 \cdot H_2O$ dessecat amb paper de filtre i es dissolen en 100 mL d'aigua destil·lada ultrapura. S'afegeixen 40 mL d'àcid sulfúric concentrat i es completa fins a un volum d'1 L. Cal verificar que l'oxalat d'amoni tingui una molècula d'aigua de cristal·lització; si no, s'han de refer els càlculs.
3. Àcid sulfúric 1:3. Es dilueix un volum d'àcid sulfúric (100 mL) en dos volums d'aigua destil·lada ultrapura (200 mL). Cal recordar d'abocar sempre lentament l'àcid sulfúric sobre l'aigua, ja que la reacció és molt exotèrmica i pot esquitxar i provocar cremades.

És important el fet de preparar els reactius amb aigua bidestil·lada o amb aigua destil·lada ultrapura.

Procediment

1. S'introdueixen, dins un matràs Erlenmeyer, 100 mL de l'aigua problema, mesurats amb una proveta graduada.
2. S'afegeixen 5,0 mL d'àcid sulfúric 1:3 i 10 mL de solució de permanganat, mesurats amb la pipeta aforada. Es fan bullir durant 10 min exactes en presència d'un material porós que en reguli l'ebullició.
3. Un cop apagat el foc, s'afegeixen ràpidament 10 mL de solució d'oxalat, mesurats amb la pipeta aforada, i es valora l'excés del mateix amb solució de permanganat fins a la coloració rosa pàl·lida permanent.

Com que 1,0 mL de solució de permanganat 0,0025 M correspon a 0,10 mg d'oxigen (O_2) i s'han valorat 100 mL, el volum gastat (mL) dóna directament la demanda química d'oxigen expressada en ppm d' O_2 .



Figura 3. Oxidació de la matèria orgànica.

Determinació de matèria orgànica per valoració per retrocés

Orientacions per a la planificació de la investigació

Una manera d'introduir aquesta investigació a l'aula és a partir d'unes preguntes inicials relacionades amb els plàstics.

Bàsicament, hi ha tres aspectes relacionats que es poden discutir a l'aula:

a) Quines característiques creus que han de tenir els envasos de

plàstic destinats a contenir aliments?

b) Creus que el plàstic envelleix i es degrada?

c) Quina problemàtica creus que pot presentar el plàstic com a residu?

Es demana als alumnes que treballin en grup i que facin una recerca bibliogràfica per respondre les preguntes a) i c).

D'aquesta manera es poden discutir els diferents arguments respecte a la problemàtica mediambiental, la qual cosa permet, per

la seva transversalitat, la relació amb altres matèries. És un tema actual i controvertit, encara pendent de resoldre.

La pregunta b), sobre l'envelliment, la degradació i la possible migració de components del plàstic, es pot enfocar des d'un punt de vista més pràctic: es pot preguntar als alumnes, sense haver fet cap recerca prèvia, què es podria fer per comprovar que el plàstic es degrada. Surten algunes propostes que tenen lògica, com ara pesar els envasos abans i després del procés d'envelliment, i també es proposa de mesurar el gruix del plàstic abans i després. També va sortir una proposta interessant que consistia a intentar fabricar una ampolla amb un marcador i a analitzar el marcador a l'aigua mineral després del procés. Al final s'explica el mètode de l'oxidació al permanganat i el mètode del TOC, tot mostrant els avantatges d'aquest últim mètode. També es pot discutir quin experiment podem fer a la pràctica per comprovar la degradació del PET. De fet, el disseny de l'experiment que es desenvolupa a l'apartat següent prové de la discussió raonada que es du a terme de manera conjunta en el grup.

Es recorda als alumnes que és molt important que treballin amb cura, que tot el material que utilitzin en aquesta investigació ha d'estar ben net i que, quan el manipulin, tinguin cura de no embrutar-lo, ja que una mica de greix o brutícia pot falsejar els resultats. També es recorda que segueixin les normes de seguretat: el procés es fa en calent i cal anar amb compte amb els reactius. És convenient que els alumnes ja hagin fet abans alguna valoració i també és recomanable que tinguin una certa experiència en el laboratori per obtenir uns resultats fiables.

Disseny dels experiments d'exposició a la llum i a la calor

La composició de l'aigua mineral que hi ha a l'etiqueta (expressada en mg/L) és la següent: residu sec, 132; calci, 27,0; magnesi, 4,8; sodi, 9,6; bicarbonats, 112,3; clorurs, 4,1; sulfats, 9,7; fluor, 0,8. Les ampolles de plàstic són d'1,5L i estan fabricades amb PET (polietilè tereftalat).

Per dur a terme aquesta experiència, s'exposen els envasos a diferents condicions de llum i temperatura. Finalment, es fa una anàlisi organolèptica de l'aigua i una anàlisi de l'oxidabilitat de la matèria orgànica al permanganat de potassi, que permet

determinar el pas de matèria orgànica de l'envàs a l'aigua. S'han utilitzat condicions d'exposició a la llum i a la calor bastant dràstiques per fer l'estudi d'una manera accelerada.

La hipòtesi de partida és que és possible que la llum i la calor, en condicions relativament extremes, puguin fer que components orgànics de l'envàs de plàstic passin a l'aigua, mentre que a l'ampolla de vidre segurament això no passarà. També és probable que aquest efecte sigui més gran com més gran sigui la superfície de l'ampolla exposada a la radiació solar. I que també sigui més gran com més gran sigui el nombre de dies d'exposició a una determinada temperatura.

Anàlisi dels resultats

Els resultats de matèria orgànica obtinguts en les anàlisis es comparen amb els valors de la normativa per a aigües de beguda envasades. La normativa aplicable és el Reial Decret 1164/1991, de 22 de juliol, que aprova la reglamentació tecnosanitària de les aigües de beguda envasades (BOE núm. 178, de 26 de juliol de 1991). Aquesta reglamentació qualifica la matèria orgànica com a *component no desitjable* en les aigües de consum humà, i estableix com a valor màxim orientatiu de qualitat fins a 2 mg O₂/L i com a nivell màxim tolerable, 5 mg O₂/L.

Es van analitzar les aigües de les ampolles de plàstic i de vidre dels experiments d'exposició a la llum i a la calor. D'acord amb les recomanacions de la bibliografia consultada, es va fer una prova en blanc, és a dir, una anàlisi amb 100 mL d'aigua bidestil·lada, i el valor obtingut en aquesta anàlisi es va restar dels valors finals de cada sèrie d'experiments.

Cada grup de dues persones va fer una prova en blanc i dues mostres diferents i els resultats es van comparar amb els d'un altre grup. Les discrepàncies obtingudes només van ser significatives en una mostra, d'un total de vint-i-quatre anàlisis, que es va tornar a repetir per evitar confusions.

En els resultats que es presenten a les taules ja s'ha restat el valor obtingut en l'anàlisi de la prova en blanc.

Exposició a la llum

Els resultats de la taula 1 i del gràfic 1 corresponen a quatre ampolles de plàstic que han estat durant trenta dies a sol i serena amb diferents superfícies exposades a la llum. Les anàlisis de DQO corresponen a la mitjana de dues determinacions.

Exposició a la llum

S'agafen una ampolla d'aigua mineral de vidre i quatre de plàstic. De les quatre ampolles de plàstic, se'n deixa una tal qual i es tapa la superfície de les altres tres amb paper d'alumini: una quarta part, la meitat i les tres quartes parts, respectivament. L'ampolla de vidre es deixa tal qual, sense tapar. Es deixen els mateixos dies al terrat, a sol i serena. D'aquesta manera, si algun dia no fa sol, afectarà per igual totes les ampolles.

Es mesuren l'oxidabilitat al permanganat i les característiques organolèptiques abans i després de l'exposició a la llum.

Nota: en el nostre cas, l'experiment es va realitzar al mes de març, un mes amb moltes hores de sol, però amb màximes de temperatura no gaire altes.



Figura 4. Ampolles exposades a la llum.

Exposició a la calor

S'agafen una ampolla d'aigua mineral de vidre i quatre de plàstic i es deixen a l'estufa a 50 °C durant quatre, vuit, dotze i setze dies. Es mesuren l'oxidabilitat al permanganat i les característiques organolèptiques abans i després de l'exposició a la calor.



En el cas de l'envàs de vidre, es pot veure que l'efecte de la llum és negligible. L'efecte de la llum, però, és una mesura que té una certa correlació amb la DQO, ja que la DQO va augmentant a mesura que augmenta la superfície exposada. Tot i en aquestes condicions extremes, els valors estan gairebé per sota del valor màxim de qualitat, que és 2 mg/L, i encara lluny del nivell màxim tolerable, que és de 5 mg/L.

En el cas dels envasos de plàstic, es pot concloure que els resultats estan dins els marges, però és millor no exposar-los a la llum. També es pot dir que, pel que fa a l'exposició a la llum, és millor el comportament de l'envàs de vidre que el de plàstic. En el gràfic 1 s'ha fet la regressió, ja que, amb tants pocs punts, el resultat no és significatiu.

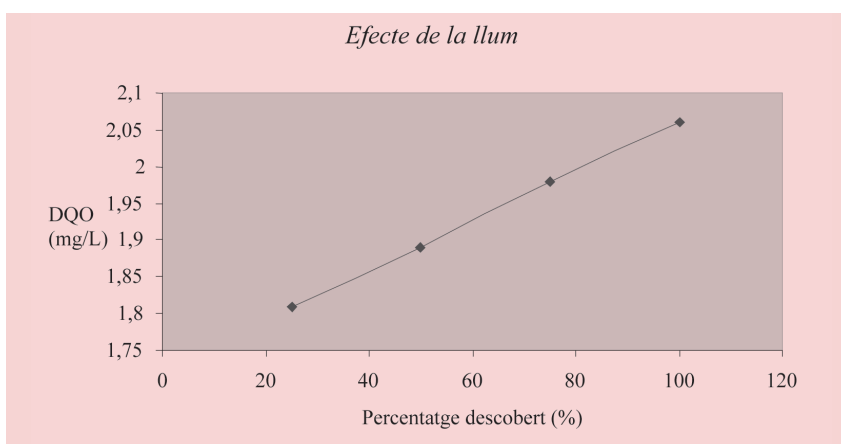
Exposició a la calor

La taula 2 i el gràfic 2 corresponen a les anàlisis d'aigua de quatre ampolles de plàstic que han estat un diferent nombre de dies a l'estufa a 50 °C i a l'aigua d'una ampolla de vidre que ha estat durant setze dies a la mateixa temperatura. L'efecte del nombre de dies en exposició en el cas de l'ampolla de plàstic a la temperatura que s'ha escollit, pensant en possibles condicions extremes, és menor que l'efecte de l'exposició a la llum, tot i que es posa de manifest un augment de la DQO en augmentar el temps. En el cas del vidre, l'efecte és negligible, però en el plàstic es pot observar un cert efecte. Els valors es mantenen per sota del nivell mínim de qualitat (són inferiors a 2 mg/L) i estan allunyats del valor màxim tolerable, que és de 5 mg/L. Les anàlisis de DQO s'han repetit dues vegades i s'ha anotat la mitjana.

No s'ha fet una correlació matemàtica, ja que el nombre de mostres és molt petit i no tindria cap validesa estadística.

Material de l'envàs	Superfície exposada	Gust abans	Gust després	DQO (mg/L) abans	DQO (mg/L) després
Plàstic	25 %	—	—	0,15	1,81
Plàstic	50 %	—	—	0,15	1,89
Plàstic	75 %	—	De plàstic	0,15	1,98
Plàstic	100 %	—	De plàstic	0,15	2,06
Vidre	100 %	—	—	0,15	0,25

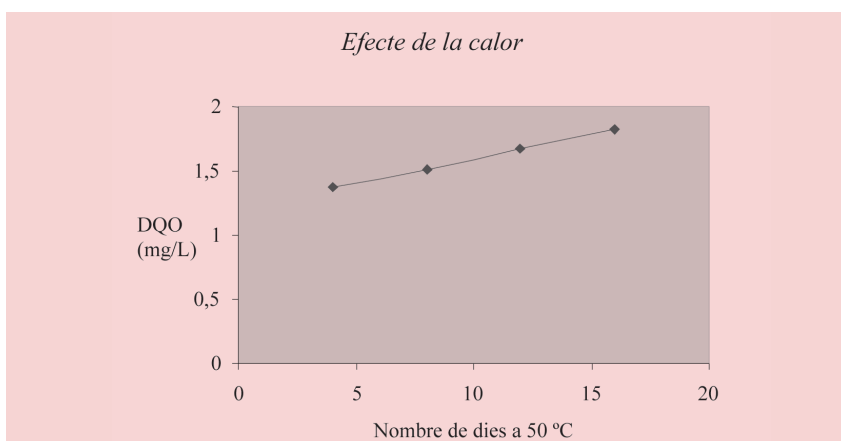
Taula 1. Resultats de l'experiment d'exposició a la llum durant trenta dies de quatre ampolles de plàstic (amb diferents superfícies exposades) i d'una ampolla de vidre



Gràfic 1. Valors de la DQO en funció del percentatge de la superfície de plàstic al descobert.

Material de l'envàs	Nombre de dies a 50 °C	Gust abans	caeDQO (mg/L) abans	DQO (mg/L) després	Plàstic
	4	—	0,15	1,38	Plàstic
	8	—	0,15	1,51	Plàstic
	12	—	0,15	1,67	Plàstic
	16	—	0,15	1,82	Vidre
	16	—	0,15	0,22	

Taula 2. Resultats de l'experiment de l'efecte de la calor en funció del nombre de dies d'exposició.



Gràfic 2. Valors de la DQO en funció del nombre de dies d'exposició a la calor (t = 50 °C).

La discussió del disseny de l'experiment per part dels alumnes ha estat una qüestió bastant raonada i consensuada, i ha suposat un diàleg entre tots (professor i grup) molt positiu. Els alumnes han pogut conèixer de primera mà com cal treballar en el laboratori químic i també la importància del treball cooperatiu i en equip

Conclusions i valoració

Aquest treball ha possibilitat als alumnes el fet de discutir una problemàtica actual, la dels plàstics com a material que s'utilitza com a envàs per contenir aliments, que presenta molts aspectes de caire transversal.

La investigació ha servit per comprovar que el plàstic de les ampolles d'aigua mineral PET experimenta un cert envelliment a causa dels efectes de la llum del sol (radiació UV) i de la calor, però, tot i les condicions extremes de l'experiment, els valors de DQO mesurats són bastant inferiors als valors màxims tolerables. S'ha posat de manifest que, a mesura que augmenta l'exposició a la llum i a la calor, hi ha un lleuger augment de la matèria orgànica a l'aigua de l'ampolla, i que l'efecte de la llum és més important que el de la calor.

Com a conclusió final de les anàlisis, es pot afirmar que, en les condicions extremes de temperatura dels experiments realitzats, tant els envasos de vidre com els de plàstic són segurs i

garanteixen la qualitat de l'aigua, i això també ha servit per comprovar la hipòtesi que els envasos de vidre, pel que fa a la matèria orgànica present a l'aigua en les condicions estudiades, són més recomanables que els de plàstic.

La discussió del disseny de l'experiment per part dels alumnes ha estat una qüestió bastant raonada i consensuada, i ha suposat un diàleg entre tots (professor i grup) molt positiu. La investigació ha fet adonar els alumnes de la complexitat i la feina que suposen les proves i les anàlisis per verificar si els envasos compleixen les normatives vigents. Els alumnes s'han adonat de la importància de treballar amb cura i s'han contrastat els resultats per parelles i al final amb tot el grup, de manera que s'ha pogut treure una conclusió fonamentada i coherent del treball, que s'ha fet de manera conjunta. Els alumnes han pogut conèixer de primera mà com cal treballar en el laboratori químic i també la importància del treball cooperatiu i en equip.

Referències bibliogràfiques

APHA; AWWA; WPCF (1989).

Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: American Public Health Association.

CREW, A. (1987). «A rationale for experiential education».

Contemporary Education, 58: s. p.

DEGRÉMONT, G. (1979). *Manual técnico del agua*. Bilbao: Grafo.

METCALF & EDDY, INC. (1995).

Ingeniería sanitaria: Tratamiento y reutilización de aguas residuales. Madrid: McGraw-Hill.

RICHARSON, T. L.; LOKENSGARD, E. (2003). *Industria del plástico: Plástico industrial*. Madrid: Paraninfo.

RODIER, J. (1989). *Anàlisi de les aigües: Aigües naturals, aigües*

residuals, aigua de mar.

Barcelona: Omega.

SANMARTÍ, N. (2002). *Didáctica de las ciencias en la educación secundaria obligatoria*. Madrid: Síntesis.

Pàgines web consultades

<<http://www.sociedadgeologica.es/archivos/geogacetas/Geo28/Art26.pdf>> (Consulta: gener 2009.)

<<http://www.acienciasgalilei.com/public/forobb/viewtopic.php>> (Consulta: desembre 2008.)

<http://aca-web.gencat.cat/aca/appmanager/aca/aca?_nfpb=true&_pageLabel=P1230454461208201717426> (Consulta: febrer 2009.)

<<http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/laserena/57>> (Consulta: febrer 2009.)

<<http://www.quiminet.com.mx/pr0/Pruebas%2Bde%2BDeterminaci%F3n%2Bdel%2Bvenejecimiento%2Bde%2Bmateriales%2Bpl%2Besticos.htm>> (Consulta: febrer 2009.)



Basili Martínez Espinet

és llicenciat en ciències químiques per la Universitat de Barcelona (UB) i diplomad en ciències ambientals per la Universitat de Vic (UVIC). Ha fet classes en cicles formatius de química ambiental i actualment treballa com a professor de física i química a l'IES Miquel Martí i Pol de Roda de Ter, on fa classes a l'ESO i al batxillerat. Fa divuit anys que és professor i li agrada molt la part experimental de les assignatures. Ha publicat alguns articles a les revistes electròniques *Ciències*, *Recursos de Física* i *A Pie de Aula*.

A. e. bmartine@xtec.cat.