



Los alumnos deben llenar esta hoja y entregarla al supervisor junto con la versión final de su monografía.

Número de convocatoria del alumno			
Nombre y apellido(s) del alumno			
Nombre del colegio			
Convocatoria de exámenes (mayo o noviembre)	Mayo	Año	2015

Asignatura del Programa del Diploma en la que se ha inscrito la monografía: QUÍMICA
(En el caso de una monografía en lenguas, señale si se trata del Grupo 1 o el Grupo 2.)

Título de la monografía: ESTUDIO DE LA TOXICIDAD DEL AGUA EMBOTELLADA EN BASE A LA MIGRACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS DEL ENVASE AL AGUA.

Declaración del alumno

El alumno debe firmar esta declaración; de lo contrario, la calificación asignada será cero.

Confirmando que soy el autor de este trabajo y que no he recibido más ayuda que la permitida por el Bachillerato Internacional.

He citado debidamente las palabras, ideas o gráficos de otra persona, se hayan expresado estos de forma escrita, oral o visual.

Sé que el máximo de palabras permitido para las monografías es 4.000, y que a los examinadores no se les pide que lean monografías que superen ese límite.

Esta es la versión final de mi monografía.

Firma del alumno: _____ Fecha: 24/02/2015

Informe y declaración del supervisor

El supervisor debe completar este informe, firmar la declaración y luego entregar esta portada junto con la versión final de la monografía al coordinador del Programa del Diploma.

Nombre y apellido(s) del supervisor [MAYÚSCULAS]: _____

Si lo considera adecuado, escriba algunos comentarios sobre el contexto en que el alumno desarrolló la investigación, las dificultades que encontró y cómo las ha superado (ver página 13 de la guía para la monografía). La entrevista final con el alumno puede ofrecer información útil. Estos comentarios pueden ayudar al examinador a conceder un nivel de logro para el criterio K (valoración global). No escriba comentarios sobre circunstancias adversas personales que puedan haber afectado al alumno. En el caso en que el número de horas dedicadas a la discusión de la monografía con el alumno sea cero, debe explicarse este hecho indicando cómo se ha podido garantizar la autoría original del alumno. Puede adjuntar una hoja adicional si necesita más espacio para escribir sus comentarios.

El trabajo realizado por el alumno ha alcanzado los objetivos planteados.

El alumno ha sabido afrontar los problemas que han surgido a lo largo de la elaboración de la monografía, trabajando de forma autónoma.

Por otro lado, ha sabido en qué ocasiones convenía solicitar reunión con la tutora de la monografía. Por lo tanto, a parte del contenido, también se valora positivamente el seguimiento del trabajo.

El supervisor debe firmar esta declaración; de lo contrario, la calificación asignada será cero.

He leído la versión final de la monografía, la cual será entregada al examinador.

A mi leal saber y entender, la monografía es el trabajo auténtico del alumno.

Como se indica en la sección "Responsabilidades del supervisor" de la guía de la Monografía, se recomienda dedicar entre tres y cinco horas a cada alumno. Se contactará a los colegios cuando el número de horas dedicadas se deje en blanco, o cuando se indiquen cero horas y no se incluya una justificación. También se contactará a los colegios en caso de que el número de horas dedicadas sea excesivo en comparación con la cantidad de tiempo recomendada.

He dedicado horas a discutir con el alumno su progreso en la realización de la monografía.

Firma del supervisor: _____

Fecha: 26.02.2015

Formulario de evaluación (para uso exclusivo del examinador)

Número de convocatoria del alumno		
-----------------------------------	--	--

Criterios de evaluación	Nivel de logro				
	Examinador 1	Máximo	Examinador 2	Máximo	Examinador 3
A Formulación del problema de investigación	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text" value="2"/>	2	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>	2	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>
B Introducción	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text" value="2"/>	2	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>	2	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>
C Investigación	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text" value="3"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>
D Conocimiento y comprensión del tema	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text" value="4"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>
E Argumento razonado	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text" value="4"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>
F Aplicación de habilidades de análisis y evaluación apropiadas para la asignatura	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text" value="3"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>
G Uso de un lenguaje apropiado para la asignatura	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text" value="4"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>
H Conclusión	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text" value="2"/>	2	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>	2	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>
I Presentación formal	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text" value="3"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>
J Resumen	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text" value="2"/>	2	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>	2	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>
K Valoración global	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text" value="4"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>	4	<input style="width: 30px; height: 20px;" type="text"/>
Total (máximo 36)	<input style="width: 60px; height: 25px;" type="text" value="33"/>		<input style="width: 60px; height: 25px;" type="text"/>		<input style="width: 60px; height: 25px;" type="text"/>

Nombre del examinador 1: _____
[MAYÚSCULAS]

Número de examinador: _____

Nombre del examinador 2: _____
[MAYÚSCULAS]

Número de examinador: _____

Nombre del examinador 3: _____
[MAYÚSCULAS]

Número de examinador: _____

Para uso exclusivo del centro de evaluación del IB: B: _____

Para uso exclusivo del centro de evaluación del IB: A: _____

MONOGRAFIA EN QUÍMICA:

ESTUDIO DE LA TOXICIDAD DEL AGUA EMBOTELLADA EN BASE A LA MIGRACION DE COMPUESTOS ORGANICOS DEL ENVASE AL AGUA.

¿Cómo influyen la temperatura y los rayos ultravioletas en la degradación del polietileno tereftalato y por consiguiente en los niveles de toxicidad del agua?

Convocatoria: Mayo 2015
Cómputo de palabras: 3986.

RESUMEN

El objetivo de esta investigación es determinar la influencia de la temperatura y los rayos ultravioletas en el proceso de degradación del polietileno tereftalato y los niveles de toxicidad del agua por migración de compuestos orgánicos del envase de PET al agua, producto de su degradación. Los resultados obtenidos se comparan con los niveles máximos autorizados por la legislación española.

Como base experimental de este proceso se lleva a cabo la Demanda Química de Oxígeno (DQO) para medir la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar compuestos orgánicos a CO_2 y H_2O . La duración del estudio es de 10 días, en los que se compara los efectos de la temperatura y rayos ultravioletas, tanto en aguas embotelladas selladas como en botellas rellenas con agua de grifo, con la finalidad de determinar si existe diferencia alguna que influya en la aceleración del proceso de degradación. Complementariamente se pretende determinar si las lecturas de "No rellenar" de las etiquetas de las botellas de agua suponen una recomendación para la salud o son técnicas para la maximización de ventas del producto.

Después de realizar el estudio y la comparación con la normativa sanitaria española se concluye que los efectos de los rayos ultravioletas son mayores que los de la temperatura, aunque los niveles de DQO para las aguas no excede los niveles máximos autorizados. Sin embargo las botellas rellenas con agua de grifo sobrepasan ligeramente el límite máximo recomendado. Hay que tener en cuenta que este análisis es limitado ya que sólo se estudian los efectos bajo dos condiciones para la degradación del PET. Sería necesario realizar un análisis a largo plazo para determinar la influencia con más exactitud. Este estudio se centra únicamente en los niveles de DQO, por lo que se omiten otras fuentes de toxicidad como metales pesados o compuestos inorgánicos.

Cómputo de palabras: 300.

Índice

1. INTRODUCCIÓN	4
2. PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN:.....	5
3. MARCO TEÓRICO.....	5
3.1 Proceso de producción de PET.....	5
3.1.1 Esterificación directa.	5
3.1.2 Reacción de policondensación en fusión.	6
3.1.3 Uso de catalizadores	6
3.2 Degradación del PET.	7
4. MÉTODO	8
4.1 Determinación de migración de compuestos orgánicos usando Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	8
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	9
5.1 Preparación de medios con rayos UVA y sin rayos UVA	10
5.2 Preparación de soluciones	11
5.3 Diseño del experimento.....	11
5.4 Materiales	11
5.5 Reactivos.....	12
5.6 Procedimientos.....	12
6. OBTENCIÓN DE RESULTADOS	13
7. ANÁLISIS DE RESULTADOS	15
8. CONCLUSIÓN	21
9. BIBLIOGRAFÍA	23

1. INTRODUCCIÓN

El motivo de esta investigación se remonta al verano de 2014. La ciudad donde vivo, Barcelona, es una ciudad con playa a la cual acuden millones de turistas cada verano. Muchos turistas compran bebidas a vendedores ambulantes que transportan las bebidas sin refrigeración. Durante el periodo de uso, las botellas quedan expuestas al sol, a altas temperaturas y a un índice de humedad elevado lo que puede producir una degradación del envase. Sucede, que al abrirla y dar un sorbo, el agua ha adquirido un sabor diferente. Esto es debido a la migración de compuestos orgánicos del envase de plástico al agua.

Por esta razón este trabajo se centra en analizar los niveles de toxicidad del agua embotellada en base a la migración de compuestos orgánicos en función de la temperatura y la radiación solar. Para determinar estos valores se realiza la prueba de Demanda Química de Oxígeno y se comparan si los niveles están dentro de los parámetros establecidos por la ley.

Un primer planteamiento del trabajo, descartado, se basó en la determinación de compuestos de antimonio como elementos tóxicos para la salud humana. Sin embargo, debido a la extremadamente baja concentración de éstos y la falta de espectrofotómetros impedían el desarrollo de este trabajo desde esta perspectiva.

Finalmente la pregunta planteada fue: **¿Cómo influyen la temperatura y los rayos ultravioletas en la degradación del polietileno tereftalato y por consiguiente en los niveles de toxicidad del agua?**

embotellada

Como hipótesis se establece que los niveles de toxicidad aumentarán conforme aumenta el tiempo de exposición, de forma más notoria en la exposición a temperaturas elevadas. En cuanto a los niveles de toxicidad se establece que no sobrepasarán los límites establecidos ya que de lo contrario su venta quedaría prohibida.

2. PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN:

Estudio de los niveles de toxicidad en agua embotellada en base a la migración de compuestos orgánicos por degradación del plástico debido al cambio de temperatura y exposición a rayos ultravioletas.

3. MARCO TEÓRICO.

En España se consume una media de 110.91 litros de agua embotellada per cápita[1] al año. Las botellas de agua destinadas al empaquetamiento de agua y otros líquidos para el consumo público están fabricadas de una material llamado polietileno tereftalato (PET). Este material es un plástico de uso general hecho a partir de la policondensación de etilenglicol (EG), un líquido incoloro derivado del etileno, y ácido tereftálico purificado (PTA), un sólido cristalino derivado del xileno, mediante un proceso de reacciones químicas.

3.1 Proceso de producción de PET

Actualmente existen dos procesos por los cuales producir polietileno tereftalato: ruta dimetil-tereftalato (DMT) y la ruta ácido tereftálico purificado (PTA). La síntesis de PET requiere dos procesos:

3.1.1 Esterificación directa.

El proceso de esterificación directa (Figura 1) se lleva a cabo con exceso de monoetilenglicol (MEG) el cual produce un prepolímero que contiene tereftalato de bis-hidroxiethyla (BHET), una corta cadena de oligómeros y agua[2]. Esta reacción es auto-catalizada por el grupo ácido carboxílico. El agua es el subproducto del proceso de esterificación directa y es destilada de la reacción. Otro de los productos secundarios formados a partir de la reacción es el dietilenglicol (DEG).

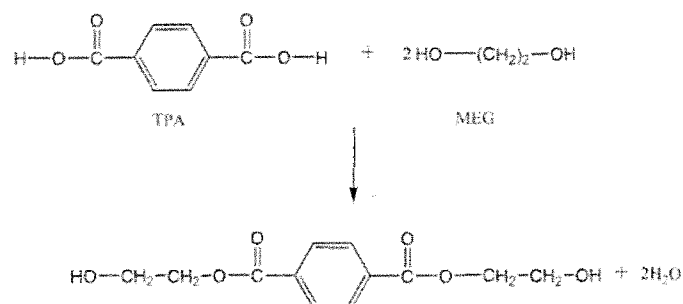


Figura 1 – Proceso de esterificación directa PTA + MEG.

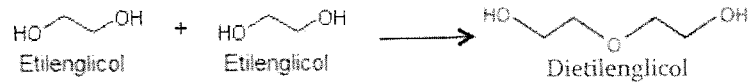


Figura 2 – Formación de dietilenglicol.

3.1.2 Reacción de policondensación en fusión.

El producto del primer proceso se somete a una reacción de policondensación en estado de fusión, añadiendo un catalizador específico y el subproducto EG se extrae mediante alto vacío. La temperatura se eleva hasta los 280°C – 290°C y la presión se reduce rápidamente hasta 25 Pa. Esta reacción produce polietileno tereftalato[3].

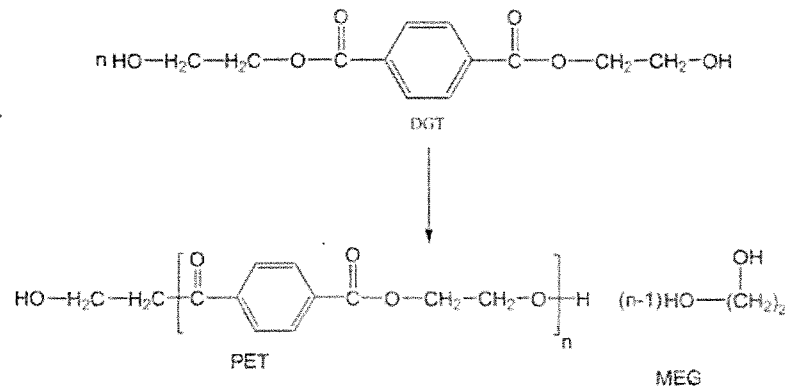


Figura 3 – Ecuación estequiométrica de síntesis de PET

Difusión controlada: Debido a la reversibilidad de la policondensación, el proceso se encuentra en equilibrio constante, y el glicol producido por la reacción se extrae rápidamente para evitar una reacción inversa.

3.1.3 Uso de catalizadores

Los catalizadores son utilizados como coordinadores del ión metal del enlace éster del carbonilo para incrementar su polaridad y así permitir el ataque nucleofílico que acelerará el proceso de la reacción.

3.2 Degradación del PET.

Aunque el PET es reconocido por su gran capacidad como barrera contra el agua y la humedad, este plástico está sujeto a varios tipos de degradación como la degradación térmica, hidrolítica o la fotodegradación causada por factores como la presión o la temperatura a la que son procesados, así como el contacto post-procesamiento con luz solar.

Estos factores causan una migración de componentes tanto orgánicos como inorgánicos del plástico al agua que contienen, de entre los que se conocen acetaldehídos, monómeros[4], catalizadores o productos de degradación[5].

3.2.1 Los efectos de la temperatura y la luz solar

La temperatura y la luz solar son dos factores principales que causan la degradación polietileno tereftalato. Estas degradaciones reciben el nombre de degradación térmica y fotodegradación. Ambos factores serán los únicos estudiados en este trabajo.

En la degradación térmica se produce una escisión de las cadenas de enlace éster que resulta en una disminución del peso molecular, ya sea por la escisión de los enlaces éster o debido al aumento de grupos carboxilos. La reacción principal se resume como el reemplazamiento de grupos hidroxilos con grupos ácido carboxílico formando en el proceso acetaldehído. Los átomos de hidrógeno extraídos reaccionan con oxígeno para formar radicales peróxidos y hidroperóxidos, que son térmicamente y fotoquímicamente inestables, por lo que contribuyen a la descomposición del polietileno. La presencia de humedad e impurezas ácidas o alcalinas afectarán en la hidrólisis. Al ser un polímero hidrofóbico, la velocidad de hidrólisis dependerá de la naturaleza de las cadenas. Es decir, el aumento de la concentración de grupos carboxilos producirá un aumento en la velocidad de hidrólisis.[6]

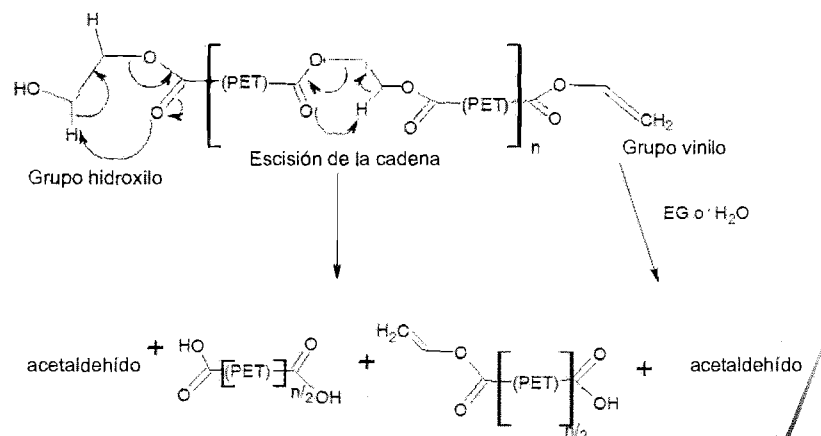


Figura 4 – Degradación del PET

Fuente: INTECH Open Access

La fotodegradación de PET se da lugar debido a la exposición del compuesto a rayos UV. Cuando el PET se expone a rayos ultravioleta se degrada de forma rápida y produce un deterioro tanto en las propiedades físicas como mecánicas. Este proceso produce una escisión de las cadenas y una reticulación de las fibras dándoles unas características frágiles y descoloridas o un color amarillento[7]. Los principales productos de esta reacción son formaciones de grupos carboxílico e hidroxilo, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

La velocidad de degradación depende de la temperatura aplicada en la reacción así como la cantidad y el tipo de metales utilizados como catalizadores durante la transesterificación y policondensación.[8]

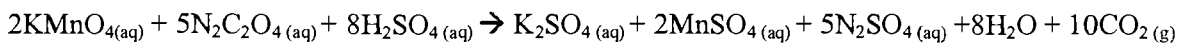
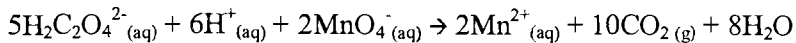
4. MÉTODO

4.1 Determinación de migración de compuestos orgánicos usando Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno es un método utilizado para medir la cantidad de oxígeno necesario para oxidar compuestos orgánicos a CO₂ y H₂O mediante la acción de agentes oxidantes fuertes en condiciones ácidas[9].

En esta monografía la determinación se va a llevar a cabo a partir de la oxidación del permanganato de potasio (KMnO₄), aunque puede también utilizarse dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇).

La ecuación de las reacciones químicas son las siguientes:



El exceso de la solución de KMnO₄ reacciona con la materia orgánica; a continuación se añade una cantidad de oxalato equivalente a la de KMnO₄. El exceso de oxalato se valora con solución de permanganato. En esta valoración no se necesita indicador alguno ya que el final se aprecia con el viraje de color del KMnO₄.

El análisis de DQO con este método implica que la cantidad de materia orgánica oxidable es proporcional a la cantidad de permanganato de potasio valorada.

5.1 Preparación de medios con rayos UVA y sin rayos UVA

Debido a que los efectos de los rayos UVA es uno de los factores a investigar, fue necesario crear dos medios en los que unas botellas estuvieran en contacto directo con una bombilla de luz solar de 100W y otro medio completamente a oscuras en el que se llevaron a cabo los otros experimentos.

Para garantizar una exposición óptima de las botellas a los rayos UVA se construyó una caja de cartón con un interior forrado de papel de aluminio con el que evitar el escape y por consiguiente la reflexión de los rayos UVA así como de calor. Sin embargo, al realizar una prueba antes de comenzar con la parte experimental se observó que además de reflejar los rayos ultravioletas, el papel de aluminio absorbía el calor, elevando las temperaturas por encima de los 50°C. Se decidió sustituir por una caja sin forrado para poder establecer unos valores lo más exactos posibles.

Para realizar la prueba a oscuras aplicando calor, se introdujeron las botellas de agua dentro de una caja de cartón forrada con papel de aluminio a una temperatura de 35°C.



Figura 5: Preparación del medio con rayos UV

Fuente: Propia



Figura 6: Preparación del medio de calor a oscuras

Fuente: Propia

5.2 Preparación de soluciones

Las soluciones a partir de las cuales se realizó el experimento, el permanganato de potasio y el oxalato de amonio, debían estar en condiciones específicas para que el experimento diera resultados fiables. En especial este último ya que debía contener una molécula de agua de cristalización para que la reacción fuera efectiva. Estos reactivos debían permanecer fuera de la luz solar y olores fuertes para poder obtener resultados fiables.

5.3 Diseño del experimento:

- 6 botellas de agua selladas expuestas a radiación solar durante 12 horas al día a una temperatura de entre 30-40° C durante 10 días.
- Exponer 6 botellas a 40°C en la oscuridad durante 12 horas diarias durante 10 días.
- 6 botellas de agua rellena con agua del grifo que se dejan reposar a temperatura ambiente durante 1 día y posteriormente son expuestas a radiación solar durante 12 horas al día a una temperatura de entre 30-40° C durante 10 días.
- 6 botellas de agua rellena con agua del grifo que se dejan reposar a temperatura ambiente durante 1 día y posteriormente son expuestas a una temperatura de entre 30-40°C en la oscuridad.

5.4 Materiales

- Probeta graduada de 100mL para medir el agua problema.
- Pipeta aforada de 10 mL para medir la solución de permanganato.
- Pipeta aforada de 10 mL para medir la solución de oxalato.
- Probeta de 10 mL para medir el ácido sulfúrico.
- Bureta de 25 mL.
- Matraz Erlenmeyer de 250 mL.
- Matraces aforados para las soluciones de permanganato y de oxalato.
- Mechero Bunsen.
- Reactivos y material poroso, o perlas de vidrio.
- Papel de filtro

5.5 Reactivos

1. La concentración de Permanganato de potasio es 0,0025 M. Se prepara disolviendo en agua destilada ultra pura 0,400 g de permanganato de potasio cristalizado y diluyéndolo con agua destilada ultra pura hasta un volumen de 1 L. La solución obtenida se debe valorar periódicamente para poder obtener unos resultados lo más exactos posibles.

2. La concentración del Oxalato de amonio es 0,00625 M. Se pesan 0,888 g de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Este reactivo ha de ser desecado con papel de filtro en una estufa durante un período de 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo se disuelve en 100 mL de agua destilada ultra pura. Se añaden 40 mL de ácido sulfúrico concentrado y se completa hasta un volumen de 1 L.

3. La concentración de Ácido sulfúrico es de 1:3. Se prepara diluyendo un volumen de ácido sulfúrico (100 mL) en dos volúmenes de agua destilada ultra pura (200 mL). En este experimento sólo son necesarios 100mL de H_2SO_4 por lo que se pueden añadir 33,33 en 66,66 mL de agua destilada. Sin embargo esta disolución tendrá un margen de error de $\pm 0,01\text{mL}$.

5.6 Procedimientos

1. Con una probeta graduada se introducen en un matraz Erlenmeyer 100 ml de agua problema.

2. A continuación se añaden 5,0 mL de ácido sulfúrico 1: 3 y 10 mL de solución de permanganato de potasio, medidos con la pipeta aforada. Se hacen hervir durante 10 minutos exactos al baño maría.

El permanganato de potasio reacciona de forma explosiva en contacto con ácido sulfúrico[11] a temperaturas muy elevadas por lo que es conveniente usar este método para establecer un control de la temperatura.

3. Una vez apagado el fuego, se añaden de inmediato 10ml de solución de oxalato.

4. A continuación se realiza una titulación del exceso de oxalato de amonio con solución de permanganato hasta que adquiera un color rosa pálido permanente.



Figura 7: Baño maría de la muestra de agua, KMnO_4 y H_2SO_4

Fuente: Propia

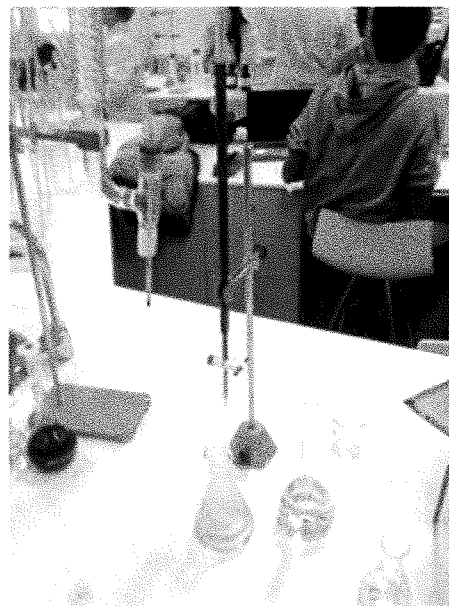


Figura 8: Probeta y matraz Erlenmeyer después de la titulación.

Fuente: Propia

6. OBTENCIÓN DE RESULTADOS

Tabla 1: Resultados de la exposición de botellas de agua selladas a rayos UVA y calor y en botellas rellenas con agua de grifo.

	Demanda Química de Oxígeno /g de $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ($\pm 0,03\text{g}$)					
	Día 0	Día 2	Día 4	Día 6	Día 8	Día 10
Rayos UVA	0,19	0,26	0,40	0,59	0,81	1,10
Temperatura	0,19	0,88	1,45	1,57	1,63	1,80
Rayos UVA agua de grifo	1,07	1,26	1,58	1,71	1,97	2,38
Temperatura agua de grifo	1,07	1,34	1,65	2,02	2,32	2,55

Esta tabla recoge los resultados obtenidos a lo largo de los 10 días de exposición a diversas temperaturas.

Los cálculos empleados para la obtención de los resultados han sido:

$$DQO = \frac{(A - B)N \cdot 8000}{100}$$

A= los ml de KMnO_4 empleados en la prueba del blanco

B= los ml de KMnO_4 empleados en la muestra

N= La normalidad del KMnO_4 .

$$N = g \text{ de } \text{KMnO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{KMnO}_4}{158,04g} \cdot \frac{5 \text{ eq}}{1 \text{ mol}} = x \text{ equivalencias gramo}$$

Las valoraciones hechas durante la parte experimental no se han hecho de forma automatizada o a ordenador por lo que se destaca un error humano en el punto de neutralización de las disoluciones así como un margen de error en la bureta de $\pm 0,03\text{mL}$ que influyen en los resultados de los cálculos matemáticos.

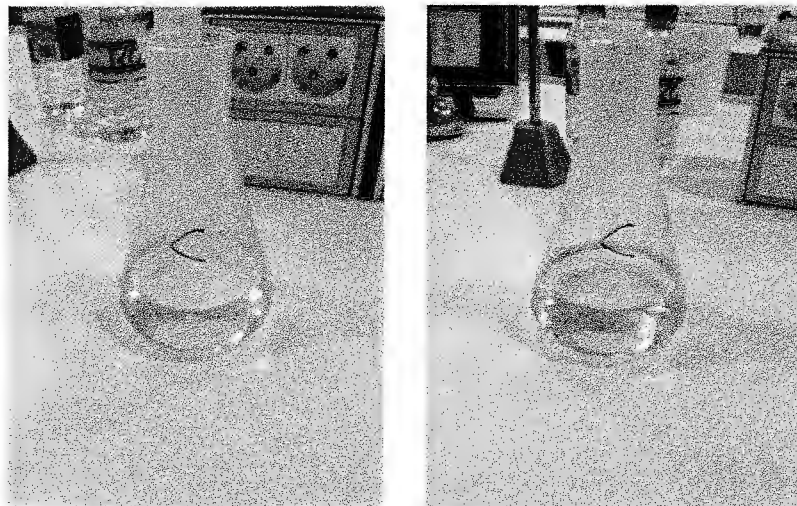


Figura 9: Muestra de agua con exceso de oxalato antes y después de la valoración.

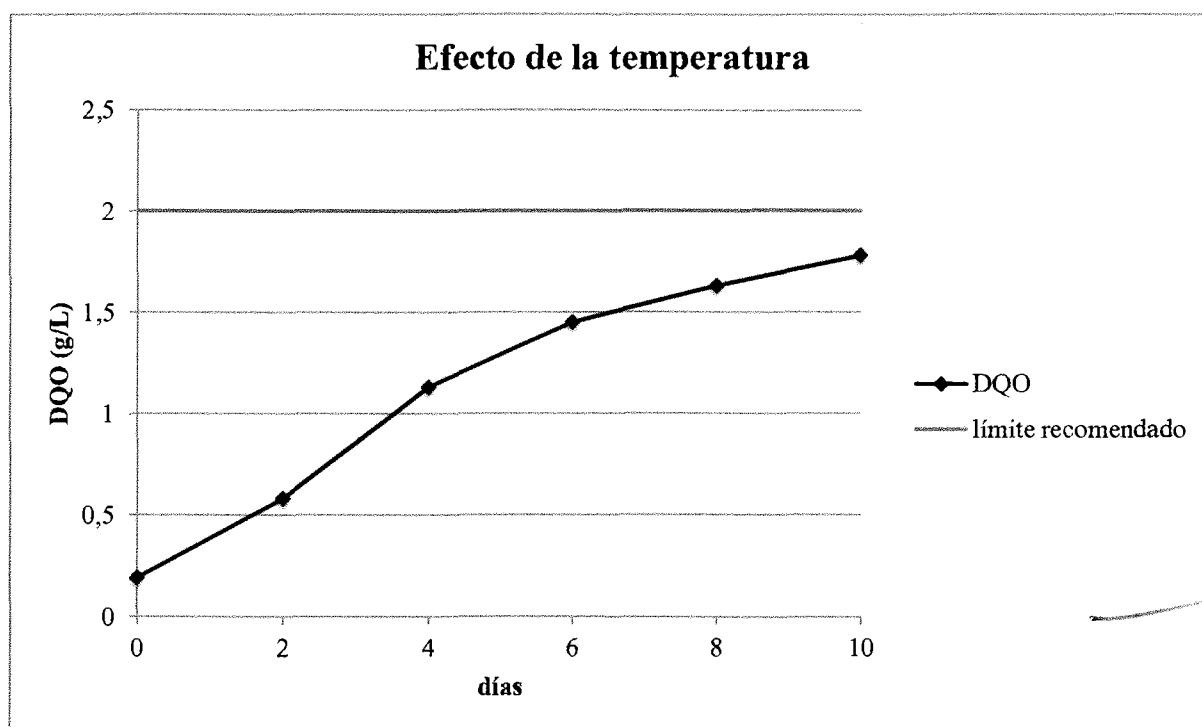
Fuente: Propia

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS :

Para el análisis de las pruebas realizadas se compararán los resultados obtenidos con aquellos parámetros que han de cumplir regidos por la Reglamentación Técnico-Sanitaria española. Empezaremos analizando los efectos de altas temperaturas en la migración de compuestos orgánicos del envase de plástico al agua y por tanto los niveles de oxígeno en ésta.

Los gráficos a continuación muestran la progresión ascendente de los valores de DQO en función de las condiciones a las que son sometidas.

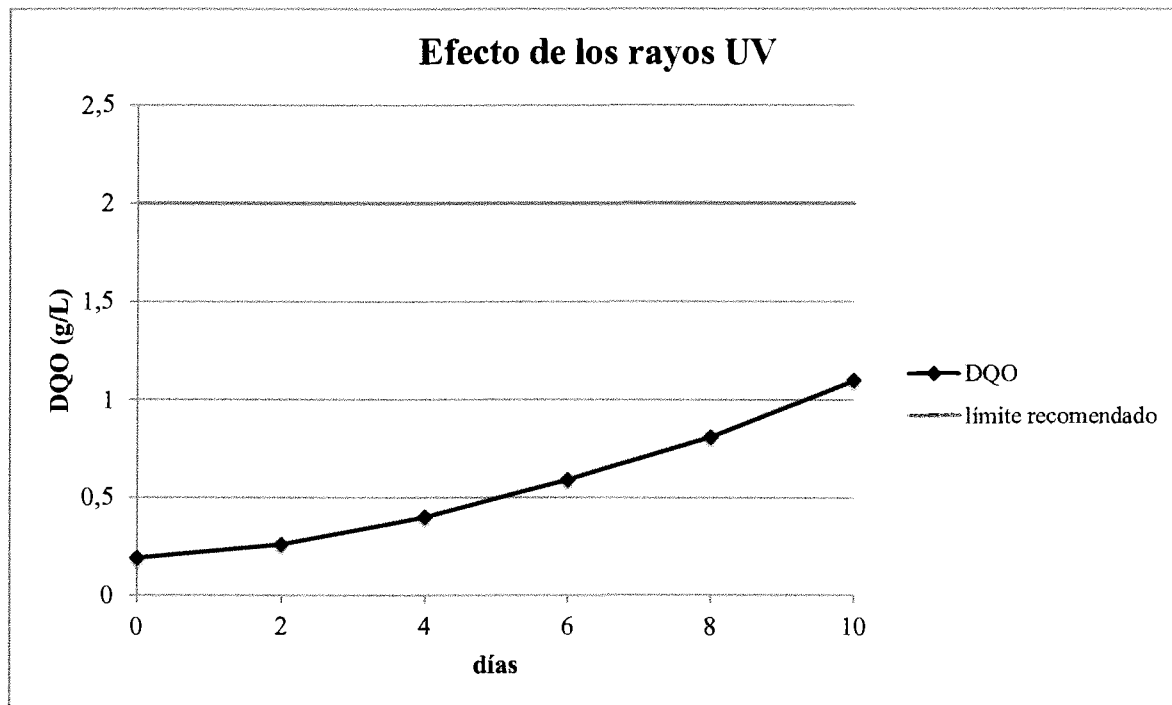
Gráfico 1: Efecto de la temperatura elevada en los valores de DQO de envases de PET sellados en función del número de días de exposición



Los niveles de Demanda química de Oxígeno obtenidos al inicio de la fase experimental fueron de $0,19 \text{ g O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. El gráfico muestra un aumento de la DQO en $1,53 \text{ g g O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ desde el inicio (día 0 – $0,19$) hasta el final (día 10 – $1,72$). En el transcurso de cada medición los niveles de DQO aumentaban en una media $29,04\%$ respecto al valor anterior. El gráfico se presenta como una curva pronunciada que demuestra el comportamiento del polietileno tereftalato durante la degradación térmica: en el reemplazamiento de grupos hidroxilos con grupos ácido carboxílico los átomos de hidrógeno reaccionan con oxígeno y al ser térmicamente y fotoquímicamente inestables contribuyen a la descomposición del polietileno.

Según la legislación española los niveles de DQO presentes en las botellas de agua selladas están lejos de sobrepasar los niveles máximos autorizados ($5\text{g de O}_2\cdot\text{L}^{-1}$) aunque están cerca de los niveles máximos recomendados ($2\text{g de O}_2\cdot\text{L}^{-1}$).

Gráfico 2: Efecto de los rayos UV en los valores de DQO del agua de envases de PET sellados en función del número de días de exposición.



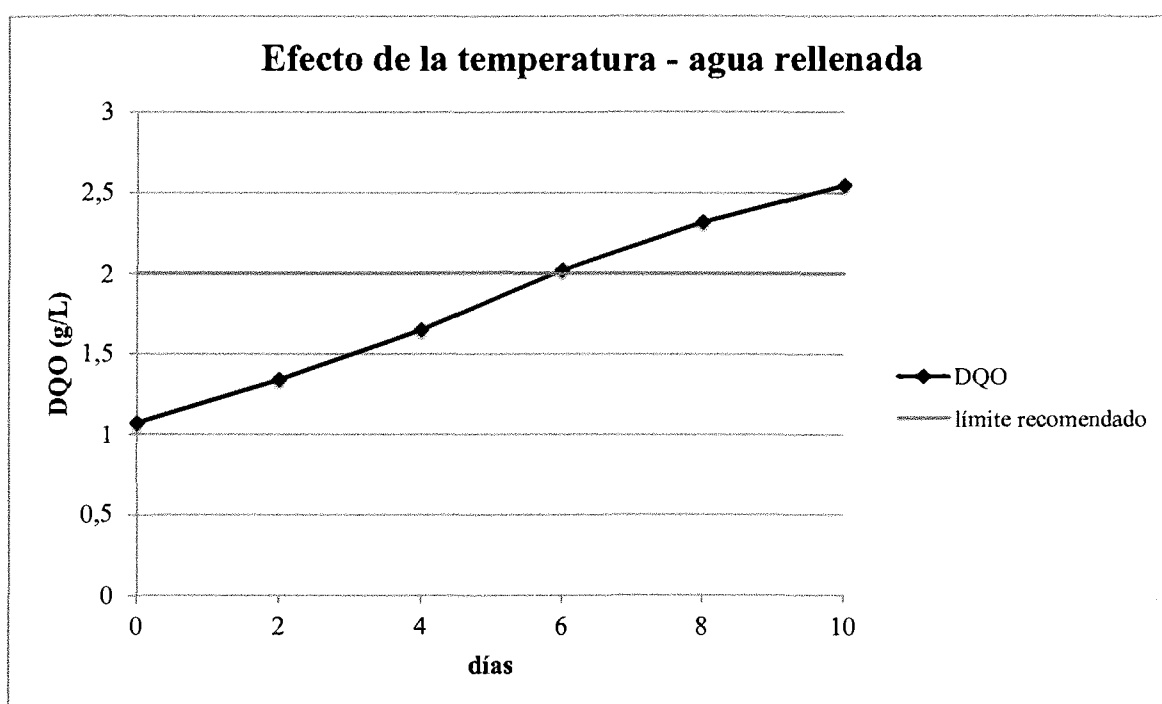
Los niveles de DQO producidos por la exposición a rayos ultravioleta del agua de botellas selladas son inferiores a aquellos sometidos a temperaturas de $30\text{-}40^\circ\text{C}$. Los niveles al inicio de las pruebas experimentales eran de $0,19$ y al cabo de 10 días fueron de $1,1\text{g de O}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Sin embargo, los niveles de DQO en cada una de las pruebas aumentaban en una media de $42,25\%$ respecto a los niveles anteriores. Esto demuestra que si bien los niveles de DQO fueron inferiores en comparación a aquellas botellas sometidas al calor, los efectos que los rayos ultravioleta ejercen sobre los envases de polietileno tereftalato y por consiguiente en los niveles de toxicidad del agua que almacenan resulta mayor a largo plazo. Los niveles de DQO de las botellas sometidas a rayos ultravioleta cumplen la legislación española, estando por debajo de los niveles máximos recomendados.

Comparando los resultados de diferentes condiciones aplicadas sobre unas botellas similares puede verse que el patrón de ambos gráficos difieren ligeramente. Las botellas de agua expuestas a temperaturas elevadas sufren en un principio una degradación más rápida que aquellas sometidas a rayos ultravioletas, debido a la escisión dinámica de las cadenas y la

reacción de los átomos de hidrógeno con oxígeno que permiten una mayor degradación. Sin embargo, el gráfico muestra una ligera disminución del “ritmo” posiblemente por la formación de cadenas hidrófobas que reducen la hidrólisis.

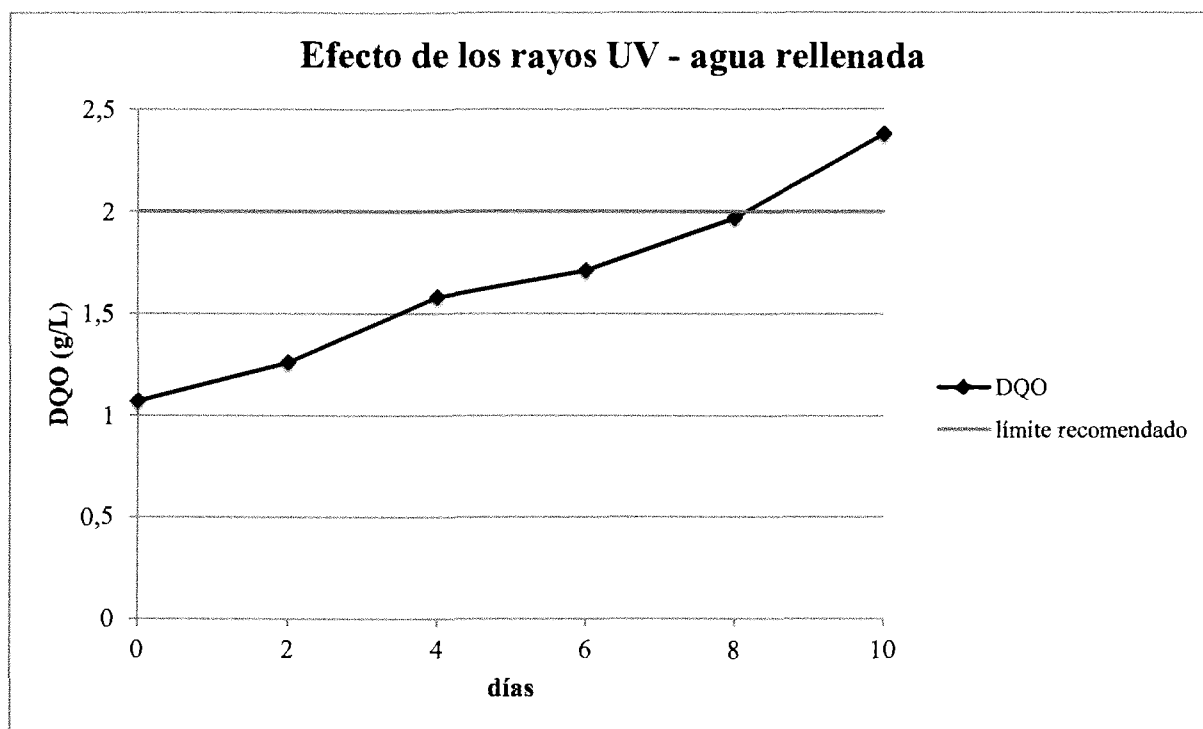
En cambio, el gráfico del efecto de los rayos ultravioleta muestra un aumento exponencial de los niveles de DQO demostrando un mayor efecto en la degradación del PET, más rápida a largo plazo.

Gráfico 3: Efecto de temperaturas elevadas en los valores de DQO del agua de grifo de envases de PET en función del número de días de exposición.



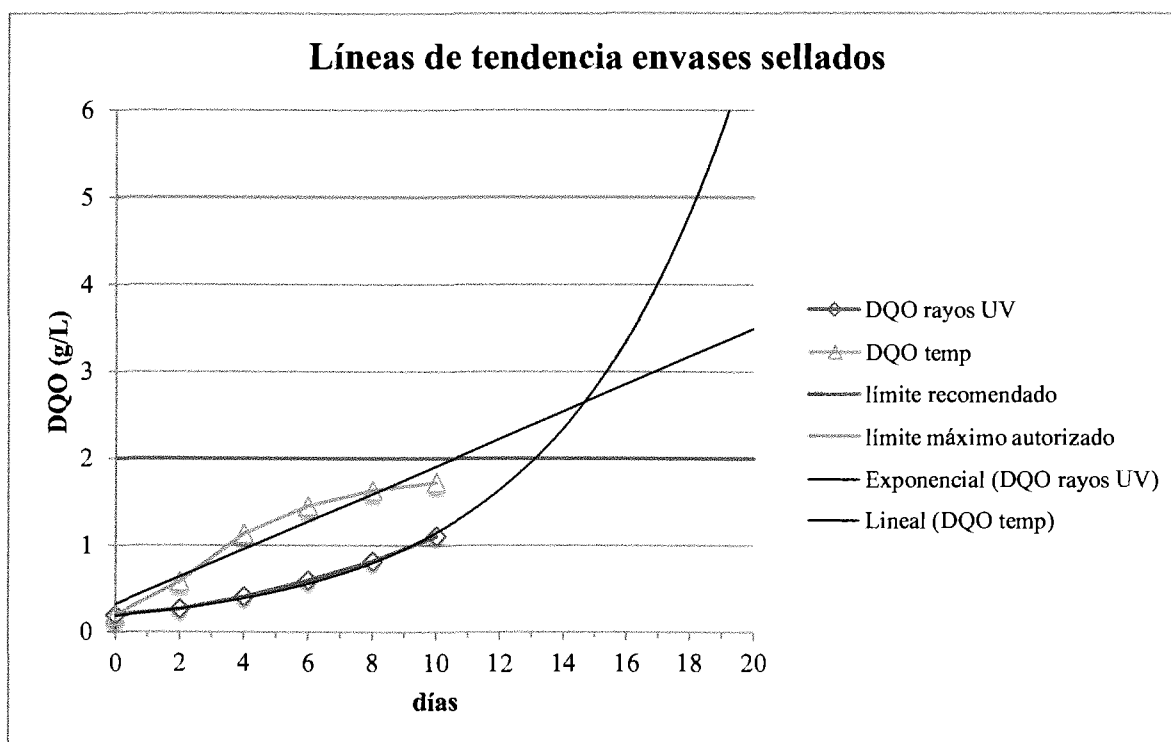
Respecto a las pruebas realizadas a las botellas de PET con agua rellenada del grifo los niveles de DQO partieron desde 1,07g de $O_2 \cdot L^{-1}$, niveles que podemos encontrar en el agua de la ciudad de Barcelona directamente del grifo y sin pasar por procesos osmóticos de purificación adicionales. En estas muestras, los niveles de DQO aumentaron en 1,48g de $O_2 \cdot L^{-1}$ progresivamente a lo largo de los 10 días, con una media de aumento de los niveles de DQO por prueba de 19,10% con respecto al anterior. Al final del período de estudio los niveles obtenidos en la valoración de botellas continentales de agua de grifo sometidas a temperaturas de entre 30-40°C son de 2,55g de $O_2 \cdot L^{-1}$ por lo que exceden el límite recomendado, aunque están lejos de superar el nivel máximo autorizado establecido por la ley.

Gráfico 4: Efecto de los rayos UV en los valores de DQO del agua de grifo de envases de PET en función del número de días de exposición



En cuanto a los niveles de DQO hallados en el agua de grifo almacenada en botellas de PET sometidas a rayos ultravioleta, los niveles mínimos fueron de $1,07 \text{ g de O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ y los niveles al cabo de 10 días fueron de $2,38 \text{ g de O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Estos niveles muestran una diferencia de $1,28 \text{ g}$, y un aumento del $17,47\%$ respecto a la medición de los niveles dos días antes. El hecho de que la diferencia entre el día 0 y el día 10 sea menor en el agua rellenada que en el agua embotellada es porque cabe la posibilidad de que algunos compuestos orgánicos no se hayan oxidado completamente, o por otro lado, que en las demás reacciones haya habido una interferencia del ión Cl^- , el cual puede oxidarse con los reactivos utilizados[12], y que constituyen una de las limitaciones químicas de este procedimiento. En cualquier caso, los niveles de DQO obtenidos al final de los 10 días de exposición a rayos ultravioletas excede el valor máximo recomendado ($2 \text{ g de O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) pero no supera los niveles máximos autorizados.

Gráfico 5: Extrapolación de los gráficos de los niveles de DQO del agua de envases sellados expuestos a las dos condiciones estudiadas.

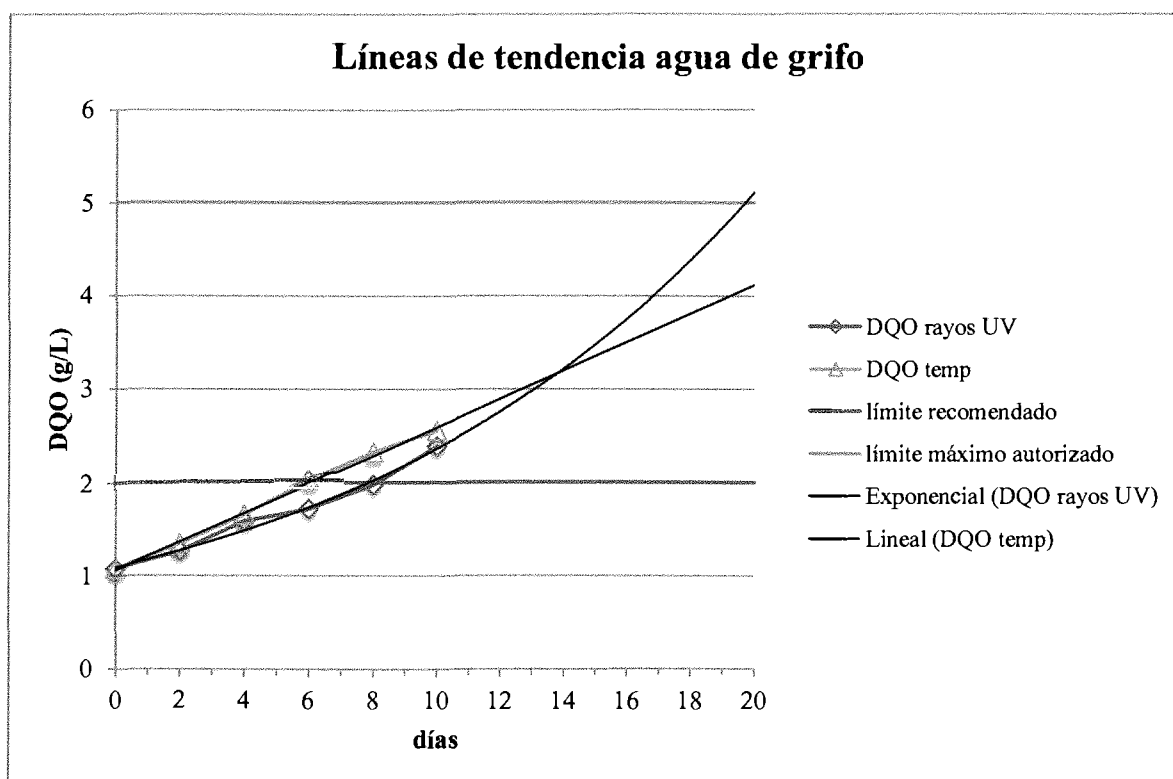


Este gráfico muestra el comportamiento a lo largo de 20 días de los valores de DQO del agua bajo la aplicación de rayos ultravioleta y temperatura. La extrapolación de los valores obtenidos en este estudio muestra un mayor efecto de los rayos ultravioletas en los niveles de DQO de aguas selladas que la temperatura a partir de los días 14 y 15 de exposición. En días posteriores se observa un valor de DQO considerablemente más alto de los rayos ultravioletas en comparación con la ascensión progresiva de aguas en exposición a temperatura. Partiendo de los límites establecidos por la legislación española, la extrapolación del gráfico “DQO temperatura” muestra que sobrepasaría los niveles recomendados a partir del día 11, pero no llegaría a sobrepasar los niveles máximos autorizados en los primeros 20 días. La extrapolación del gráfico “DQO rayos ultravioleta” aunque muestra una superación del límite recomendado más tarde, en torno a los días 13-14, superaría el límite máximo autorizado entre los días 17 y 18 de la prueba.

El siguiente gráfico muestra un comportamiento similar en los niveles de DQO de envases de PET rellenados con agua de grifo. El gráfico muestra una diferencia menor entre los dos conjuntos de valores, siendo la progresión de la degradación y por consiguiente los niveles de DQO de aguas bajo estas dos condiciones más similares que en las botellas de PET selladas. La extrapolación de ambas figuras muestra un mayor efecto de los rayos ultravioletas en los niveles de DQO que la temperatura, sobrepasando la primera condición a la segunda a partir de los días 13 y 14, 1 día menos que en el gráfico 5.

Si bien se puede observar que las líneas de tendencia del gráfico 5 indican una superación del límite máximo autorizado entre los días 17 y 18 para los niveles de DQO de envases de PET expuestos a rayos ultravioleta, las líneas de tendencia del gráfico 6 muestran que estos límites se sobrepasan a partir del día 20 de exposición. Del mismo modo, la línea de tendencia "DQO temperatura" del gráfico 6 supera los $4\text{g O}_2\cdot\text{L}^{-1}$, mientras que en la del gráfico 5 se encuentra entre los valores medios de 3 y 4.

Gráfico 6: Extrapolación de los gráficos de los niveles de DQO del agua de grifo de envases expuestos a las dos condiciones estudiadas.



8. CONCLUSIÓN:

En base a la pregunta planteada inicialmente, según la influencia de la temperatura y los rayos ultravioletas en la degradación del polietileno tereftalato y por consiguiente la migración de compuestos orgánicos del envase al agua almacenada, se puede concluir, tras haber realizado un análisis exhaustivo, que el efecto de la temperatura ha sido mayor que el de los rayos ultravioletas. La exposición de los envases se ha realizado en un periodo de 10 días. Durante las primeras tomas de muestras se observó que los niveles de DQO de envases de PET expuestos a temperatura fueron mayores a los de rayos ultravioletas; sin embargo, la progresión de la degradación se ralentizaba comparada con la de los rayos ultravioletas. Los gráficos que estudiaban el agua de envases expuestos a rayos ultravioleta mostraban un aumento exponencial de los niveles de DQO aunque no sobrepasaban los niveles DQO correspondientes a la degradación por temperatura. Al realizar una extrapolación de los niveles de DQO prolongando el tiempo de exposición se observó que, los efectos de los rayos ultravioletas en los envases de PET, son mayores a los de la temperatura.

El hecho de que los resultados obtenidos en esta investigación no cumplan resultados teóricos expresados en literatura sobre degradación del PET, puede deberse a que el significado del término rapidez, relacionado con la velocidad de degradación del polietileno tereftalato con aplicaciones de temperatura y rayos ultravioleta, comprenda un período de tiempo más extenso que aquél estudiado en esta monografía. En este caso, una línea de regresión entre ambos resultados indicaría el periodo en el que la velocidad de degradación del PET, por el efecto de la temperatura, es menor al de los rayos ultravioletas. El resultado de los gráficos indica una mayor velocidad de degradación del PET al exponerse a rayos ultravioletas a largo plazo.

Así mismo, se puede concluir que los niveles de la Demanda Química de Oxígeno obtenidos, durante el análisis de muestras sometidas a diferentes condiciones, no supera el valor máximo autorizado por la Reglamentación Técnico-Sanitaria española de 5g de $O_2 \cdot L^{-1}$ en alguno de los casos, sí que supera el valor máximo aconsejado de 2g de $O_2 \cdot L^{-1}$ en las botellas continentales de agua de grifo sometidas a cualquiera de las condiciones estudiadas.

Como conclusión complementaria a aquella desarrollada y fundamentada en el estudio químico del agua, se establece que rellenar las botellas con agua de grifo es un argumento orientado al marketing. Las etiquetas de las botellas de agua estudiadas incluyen una prohibición del rellenado de los envases con agua de grifo por riesgo tóxico del envase, por lo que se deduce del análisis anterior que al no superar los límites máximos establecidos por la

ley en un periodo de estudio de 10 días, la información que se incluye no tiene una finalidad informativa y/o de recomendación para la salud y bienestar humana.

Propuestas para futuras investigaciones:

Este experimento presenta varias limitaciones. Sólo se han evaluado dos tipos de degradación del PET de las cuatro existentes (térmica, fotodegradación, termo-oxidativa y biodegradación por medio de organismos), por lo que los resultados obtenidos a partir de la degradación artificial de este polímero puede no ser del todo fiable, si se compara con la degradación natural a la que pueden contribuir todos los procesos de degradación.

Con el fin de determinar de forma más precisa los niveles de toxicidad del agua, debería realizarse un estudio exhaustivo con un mayor número de réplicas, y analizar y evaluar cada uno de los posibles compuestos tóxicos del agua, a partir de técnicas más avanzadas como la cromatografía de gases o la espectrofotometría de absorción.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rodwan, Jr., John G. "Bottled Water 2011: The Recovery Continues." *BOTTLED WATER 2011* (2011): 9 pag. 2011. Web. 15 Sept. 2014. <<http://www.bottledwater.org/files/2011BWstats.pdf>>.
- [2] "Polyesters and Polyamides." *Google Books*. Ed. B. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, y B. Gupta. Elsevier, 17 junio 2008. Web. 20 Sept. 2014. <http://books.google.es/books?id=VgmkAgAAQBAJ&pg=PA13&lpg=PA13&dq=DMT+route+for+producing+PET+uses+antimony+as+catalyst&source=bl&ots=GBIVIMoppb&sig=0IQk9vPWPcjuMcIKzWtDwRAz6gQ&hl=es&sa=X&ei=CH1CVKPxFYXvav2ugtGJ&redir_esc=y#v=onepage&q=DMT%20route%20for%20producing%20PET%20uses%20antimony%20as%20catalyst&f=false>.
- [3] "Polyesters." *NPTEL*. IIT Dehli, 1 Jan. 2009. Web. 25 Sept. 2014. <<http://nptel.ac.in/courses/116102010/polymerisation/polyesters.html>>.
- [4] Cristina Bach, Xavier Dauchy, Marie-Christine Chagnon, and Serge Etienne. "Chemical Migration in Drinking Water Stored in Polyethylene Terephthalate (PET) Bottles: A Source of Controversy." *HAL*. Elsevier, 2012. Web. 24 Sept. 2014. <<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00683918/document>>.
- [5] Alin, Jonas. "Migration from Plastic Food Packaging during Microwave Heating." *Digitala Vetenskapliga Arkivet*. 1 Jan. 2012. Web. 24 Feb. 2014. <<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:529398/FULLTEXT01.pdf>>.
- [6] [7] [8] Venkatachalam, S., Anil K. Kelkar, Jayprakash V. Labde, Krishna Rao, Prashant R. Gharal, and Shilpa G. Nayak. *Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate)*. N.p.: INTECH Open Access, 2012. *INTECH*. 2012. Web. 30 Sept. 2014.
- [9] "COD Determination in Water/Wastewater Using Closed Reflux – Titrimetric Method." *MODIFIED PROCEDURE Chemical Oxygen Demand (COD)* (n.d.): n. pag. *King Fahd University of Petroleum & Minerals*. Web. 5 Oct. 2014. <<http://faculty.kfupm.edu.sa/CE/abukhari/Courses/CE370/CE370-Lab/COD%20Experiment.pdf>>
- [10] Estrada Fernández, Paulino, y M.C. Riobos. *Manual De Control Analítico De La Potabilidad De Las Aguas De Consumo Humano*. p.92 [1a. ed. Madrid: Díaz De Santos, 1986

[11] HOJA DE SEGURIDAD XV PERMANGANATO DE POTASIO." *Facultad De Química. UNAM* (n.d.): n. pag. Web. 12 Oct. 2014.

[12] Boyles, Wayne. "The Science of Chemical Oxygen Demand." *Technical Information Series 9* (1997): n. pag. *Hach Company*. 1999. Web. 14 Oct. 2014.

<<http://www.hach.com/quick.search-quick.search.jsa?keywords=The+Science+of+chemical+oxygen+demand>>.