

Estudi comparatiu dels residus que alliberen nou protectors solars comercials en l'aigua

Influència del període entre l'aplicació i el
contacte amb l'aigua, la tipologia i la marca
dels protectors.

Carla Oms Marin
Tutors: Esther Ruiz i Jordi Turón
Institut Montsoriu
2014-2015

Resum

En aquest treball de recerca, s'ha investigat l'evolució en el temps de la quantitat de residus alliberats per diferents protectors solars en l'aigua. Concretament, s'han estudiat tres foto-protectors de les tres marques següents: *Garnier*, *ISDIN* i *VICHY*; concretament un oli, una crema i un esprai de cadascuna d'elles. D'aquests protectors s'han quantificat els residus deixats en l'aigua a través d'un anàlisi de DQO (Demanda Química d'Oxigen) per permanganat de potassi en quatre períodes de temps, zero, deu, vint i trenta minuts respecte del moment d'aplicació en la pell. Gràcies a aquest experiment s'ha conclòs que els foto-protectors amb filtres físics alliberen més residus que els que en tenen de químics; que la tipologia de protector que n'allibera menys són els olis, seguits dels esprais i en última instància les cremes; que d'entre les marques estudiades deixen més residus els foto-protectors *Garnier*, que els *ISDIN* i els *VICHY*; i que, efectivament, els residus es redueixen amb el pas del temps però de forma concreta en cada tipologia.

Paraules clau: residus, protector solar, filtre físic, filtre químic, oli, crema, esprai.

Abstract

In this research, I have investigated the evolution over the time progress of the amount of waste released by different sunscreens in water. Specifically, three lotions of each of the three following brands: *Garnier*, *ISDIN* and *VICHY*, have been studied. An oil, a cream and a spray have been picked of each of the three brands. These products were analysed in four time periods: zero, ten, twenty and thirty minutes from the time of application on the skin. Through a COD (Chemical Oxygen Demand) analysis with potassium permanganate, the residues released by the sunscreens were quantified. The conclusions were that the sunscreen with physical filters release more waste that the ones with chemical filters; that the type of lotion that releases less waste is the oils, followed by the sprays and ultimately creams; that the brands that release more waste are *Garnier*, *ISDIN* and *VICHY* in this order; and that the waste is reduced over time, but in a different way for each specific type of sunscreen.

Key words: waste, sunscreen, physic filter, chemical filter, oil, cream, spray

Aquest treball de recerca ha sigut beneficiari d'una beca Botet i Sisó concedida per la Universitat de Girona, gràcies a la qual s'ha comptat amb la co-tutoria de Victòria Salvadó.

Índex

Resum.....	1
Abstract.....	1
Índex.....	3
1. Presentació.....	5
2. Estat de la qüestió.....	6
2.1 Contextualització.....	6
2.2 Antecedents.....	6
2.3 Aportació.....	7
3. Fonaments teòrics.....	8
3.1 Introducció.....	8
3.2 Radiació.....	8
3.2.1 La llum i les seves característiques.....	8
3.2.2 La llum solar.....	9
3.2.3 Efectes de l'exposició a radiació UV.....	11
3.2.4 Índex de radiació ultraviolada.....	11
3.3 Protectors solars.....	13
3.3.1 Definició.....	13
3.3.2 Tipus de protectors solars.....	13
3.3.3 Factor de protecció solar.....	14
3.3.4 Composició dels protectors solars.....	14
3.3.5 Residus dels protectors solars.....	17
3.4 Mètode de quantificació dels residus.....	18
3.4.1 DQO.....	18
3.4.2 Determinació de DQO per permanganat de potassi.....	18
4. Disseny de la part pràctica.....	19
4.1 Mesures.....	19
4.2 Material.....	19
4.2.1 Material de laboratori.....	19
4.2.2 Reactius.....	20
4.2.3 Protectors solars.....	20

4.3	Procediment	21
4.3.1	Neteja del material de laboratori.....	21
4.3.2	Preparació dels reactius	21
4.3.3	Preparació de les mostres	22
4.3.4	Reacció	22
4.4	Recol·lecció de resultats	23
4.4.1	Taula dels paràmetres dels protectors solars	23
4.4.2	Taula dels resultats del DQO	23
4.4.3	Taula dels resultats del DQO en relació al protector aplicat	24
4.5	Interpretació de dades.....	24
4.5.1	Gràfic per cada protector solar	25
4.5.2	Gràfic segons tipologia	25
4.5.3	Gràfic segons marca.....	26
4.5.4	Gràfics segons composició	27
5.	Resultats	28
5.1	Taula de resultats extrets de l'experiència pràctica	28
5.1.1	Taula dels paràmetres dels protectors solars	28
5.1.2	Taula dels resultats del DQO	29
5.1.3	Taula dels resultats del DQO en relació al protector aplicat	30
5.2	Representació gràfica.....	31
5.2.1	Gràfic per cada protector solar	31
5.2.2	Gràfic segons tipologia	36
5.2.3	Gràfic segons marca.....	40
5.2.4	Gràfic segons composició	44
6.	Conclusions.....	47
7.	Bibliografia i webgrafia	48
8.	Agraïments	51

1. Presentació

Aquest estudi analitza els residus que els protectors solars deixen en l'aigua. Concretament, es centra en quines cremes solars disponibles en el mercat són les que deixen més o menys quantitat de residus i de quina manera canvia aquesta quantitat si es varia el període de temps entre l'aplicació del producte a la pell i el seu contacte amb l'aigua.

De l'objecte d'estudi se'n deriven quatre hipòtesis diferents. Primerament, suposo que els protectors solars que deixaran més residus són aquells que tenen un filtre químic. En segon lloc que els protectors amb textura de base oliosa deixaran més residus que els de base alcohòlica. En tercer lloc, considero que els protectors solars més cars seran els que deixaran menys residus. Darrerament, crec que l'augment del període de temps entre l'aplicació sobre la pell i la immersió en l'aigua provocarà una disminució dels residus i si, contràriament, el període es redueix, la quantitat de compostos en l'aigua augmentarà.

La metodologia utilitzada per realitzar l'estudi comparatiu consistirà en aplicar una quantitat de protector prefixada inicialment en un tros de la superfície de la pell, esperar un temps variable entre zero i trenta minuts i submergir en aigua. Un cop fet això, s'estudiaran la quantitat de compostos orgànics en l'aigua amb un procés d'oxidació amb el permanganat de potassi que ens indicarà la DQO, és a dir, la demanda química d'oxigen. El procés es repetirà amb els diversos protectors i amb els diferents períodes de temps i es tabularan els resultats obtinguts.

2. Estat de la qüestió

2.1 Contextualització

Podem afirmar que aquest estudi és un treball científic, ja que s'inclou en els àmbits de la biologia i la química. En particular, s'encara cap a una temàtica mediambiental, perquè estudia els productes químics de les cremes com un indicador contaminant dels ecosistemes marins costaners afectats pel turisme massiu de banyistes a l'estiu.

2.2 Antecedents

Per tal de situar els antecedents d'aquest treball s'han consultat diverses pàgines web per trobar recerques relacionades amb l'objecte d'estudi que siguin útils, per una banda, per situar el treball i contextualitzar-lo, i per altra, per obtenir-ne informació que ens permeti ampliar els coneixements bàsics necessaris per la realització del treball.

Gràcies a un article periodístic del portal *Ambientum*¹, s'ha localitzat el treball *Sunscreen Products as Emerging Pollutants to Coastal Waters*², el qual dóna informació sobre l'impacte dels compostos dels protectors solars sobre el medi, a més d'indicar quins són aquestes substàncies i quan són més abundants. Per la gran aportació d'informació d'aquest estudi, es situa com l'antecedent més pròxim a la recerca que es vol dur a terme.

També s'ha trobat un altre treball, anomenat *The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions*³, que analitza la degradació dels filtres UV causada per l'efecte de la llum del sol i la reacció amb productes desinfectants com el clor, present en l'aigua de les piscines.

D'altra banda, s'han localitzat estudis que contemplaven la contaminació dels cosmètics com una variable o indicador de l'estat de l'ecosistema costaner, però sense més especificacions, només mencionant-los com una aportació de nutrients inorgànics i

¹ portal ambientum.com/ amb informació sobre el sector del medi ambient i la indústria.

² *Sunscreen Products as Emerging Pollutants to Coastal Waters*, realitzat per Antonio Tovar, investigador del UIB-CSIC en l'Institut Mediterrani d'Estudis Avançats.

³ *The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions*, realitzat per A. Joel M. Santos, investigador Centro de Investigação em Química (CIQ-UP) de la universitat de Porto, Portugal.

orgànics a les aigües costaneres. És el cas del capítol cinc, *Control de sistemes*, del llibre *Gestió i tractament d'aigües residuals*⁴.

Relacionat amb la metodologia que s'ha de dur a terme per la realització de l'estudi, s'ha trobat la pràctica de química anomenada *Es degraden el plàstic i el vidre dels envasos d'aigua amb l'exposició a la llum solar o a la calor?*⁵, on s'explica com determinar la matèria orgànica oxidable a través de permanganat de potassi.

Després d'una exhaustiva cerca en diferents pàgines web⁶ es conclou que aquest treball no s'ha realitzat anteriorment.

2.3 Aportació

Degut a que l'estudi no s'ha realitzat anteriorment, podem afirmar que és una recerca i per tant, que innovarà i aportarà nou coneixement. Aquests coneixements poden ser útils per tal de saber quina crema solar comercial és la que contamina menys l'aigua marina i quin és el període de temps adequat que hem d'esperar abans de submergir-nos en l'aigua per tal de deixar la menor quantitat de residus possibles. Per tant, pot donar eines als banyistes i turistes de les costes per reduir mínimament el seu impacte i ajudar així, a conservar els ecosistemes marins.

⁴ El llibre *Gestió i tractament d'aigües residuals* d'ISBN 978-84-8458-260-1, de la Universitat de Girona i col·laboració de la Generalitat de Catalunya.

⁵ Pràctica *Es degraden el plàstic i el vidre dels envasos d'aigua amb l'exposició a la llum solar o a la calor?*, de Basili Martínez Espinet professor de l'IES Miquel Martí i Pol de Roda de Ter.

⁶ Les pàgines consultades són: Recercat, Google Scholar, CCUC (Catàleg col·lectiu de les universitats de Catalunya), Catàleg de les xarxes de biblioteques públiques de Catalunya, BDSE (Base de dades de sumaris electrònics) i Dialnet.

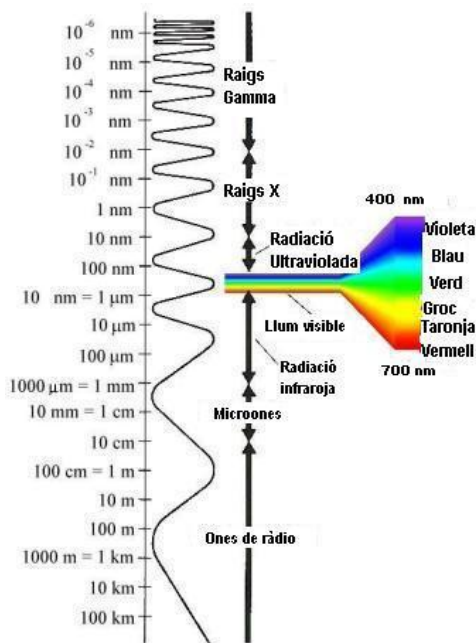
3. Fonaments teòrics

3.1 Introducció

Per realitzar aquesta recerca es fa necessària la definició d'alguns conceptes clau. Aquest són principalment les cremes solars i la seva composició; però per entendre-ho correctament és fa imprescindible tenir coneixements sobre la llum, la llum solar i els seus diferents rangs, quins són els efectes d'aquests en el cos i com es mesura la seva intensitat.

3.2 Radiació

3.2.1 La llum i les seves característiques



imatge 1

La llum⁷ inclou tot el camp de radiació conegut com l'espectre electromagnètic. A causa del seu comportament dual són necessaris dos models per descriure la seva conducta: el model ondulatori i el corpuscular.

El model ondulatori és utilitzat per explicar aspectes relacionats amb la seva propagació. Segons aquest model la llum és un tipus d'ona electromagnètica⁸, és a dir, una combinació de camps elèctrics i magnètics oscil·lants que es propaguen a través de l'espai transportant energia, fins i tot, a través del buit. Per descriure l'ona es necessiten els següents paràmetres: període, freqüència, velocitat de propagació i longitud d'ona.

- El període (T) és el temps fix necessari perquè es doni una oscil·lació, és a dir, que es passin dos màxims o mínims successius.

⁷ Llum, Viquipèdia <<http://ca.wikipedia.org/wiki/Llum>>

Fase 1, Física 1r batxillerat. Autors: Aureli Caamaño, Adolf Cortel, Maria Teresa Lozano i Lluís Pueyo. Editorial Teide . ISBN: 978-84-307-5254-6

⁸ Radiación electromagnética, Wikipedia <http://es.wikipedia.org/wiki/Onda_electromagn%C3%A9tica>

imatge 1 de <<http://ca.wikipedia.org/wiki/Infraroig>> i <<http://moodle.iespuigcastellar.xeill.net/>>

- La freqüència (f) és el nombre d'oscil·lacions completes que fa l'ona en un segon. Es calcula amb la següent fórmula:

$$f = \frac{1}{T}$$

Equació 1

- La longitud d'ona (λ) és la distància que recorre una ona en un període, la distància lineal entre dos punts equivalents entre dues oscil·lacions successives.
- La velocitat de propagació (v) és la distància que recorre l'energia que transporta l'ona per unitat de temps. Quan l'ona viatja pel buit, aquesta velocitat equival a $3,00 \times 10^8$ m/s i es representa amb la lletra c. La velocitat de propagació es pot calcular de la següent manera:

$$v = \frac{\lambda}{T} = \lambda f$$

Equació 2

El model corpuscular és utilitzat per analitzar la interacció de la llum amb la matèria. En aquest model, la llum és descrita com un torrent de partícules sense càrrega i sense massa anomenats fotons. L'energia de cada fotó es pot calcular mitjançant una expressió que integra aspectes corpusculars i aspectes ondulatoris. Aquesta expressió és la següent:

$$E = hf$$

Equació 3

on h és la constant de Plank amb valor $6,63 \times 10^{-34}$ Js. Amb l'*Equació 3* es pot observar que l'energia de les ones augmenta quan augmenta la freqüència, per aquesta raó, la part de l'espectre electromagnètic amb una freqüència superior a la del color blau del rang visible (de 700 a 790 THz) són suficientment energètiques com per destruir o produir mutacions en les cèl·lules humanes.

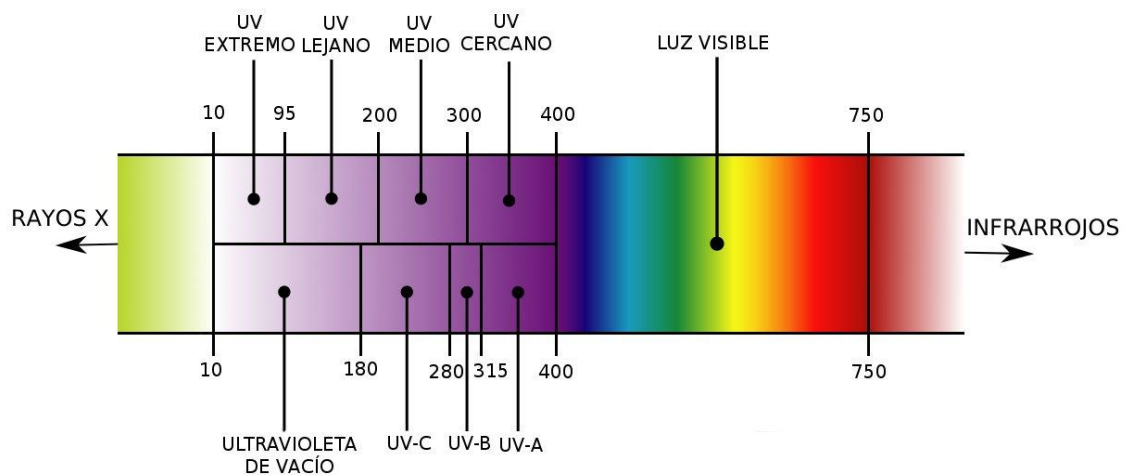
3.2.2 La llum solar

La llum solar⁹, és a dir, l'espectre total de radiació electromagnètica provinent del Sol que arriba a la Terra travessant l'atmosfera, es pot dividir en cinc regions segons la seva longitud d'ona:

- La llum ultraviolada C (UVC) té una longitud d'ona d'entre els 100 i els 280 nm. Aquesta rang de llum és invisible a l'ull humà i es majoritàriament absorbida per l'atmosfera de manera que n'arriba una petita quantitat a la Terra. És potencialment perillosa pels éssers humans.

⁹ Luz solar, Wikipedia <http://es.wikipedia.org/wiki/Luz_solar>

- La llum ultraviolada B (UVB) té una longitud d'ona d'entre 280 i 315 nm. En gran part és absorbida per l'atmosfera i juntament amb l'UVC és responsable de les reaccions fotoquímiques que comporten la producció de la capa d'ozó. S'ha demostrat que aquesta radiació danya la capa més superficial de la pell, sent la causant de les cremades de l'epidermis.
- La llum ultraviolada A (UVA) té una longitud d'ona que s'estén entre els 315 i els 400 nm. La majoria de rajos d'aquest rang que arriben a la superfície terrestre, són considerats menys nocius pels humans tot i que són la causa de l'envelliment prematur de la pell pels danys que provoca en les capes més profundes de la dermis.
- La llum visible s'estén entre 400 i 700 nm i és aquell tipus de llum visible per l'ull humà.
- Llum infraroja té una longitud d'ona d'entre 700 i 106 nm. Aquest tipus de radiació és la responsable principal de la calor que proporciona el Sol.



Imatge 2

3.2.3 Efectes de l'exposició a radiació UV¹⁰

Petites quantitats de radiació UV són beneficioses i fins i tot essencials per l'organisme, ja que participen en la producció de vitamina D. De fet, aquests tipus de rajos s'han arribat a utilitzar per tractar malalties com el raquitisme, la icterícia o la psoriasi.

Tanmateix, l'exposició perllongada a la radiació solar pot produir efectes crònics en la pell, els ulls i el sistema immunitari. L'eritema (cremada) és una de les conseqüències més conegudes de l'excessiva exposició al sol; però a llarg termini aquesta pot causar canvis degeneratius de les cèl·lules de la pell, els vasos sanguinis i el teixit fibrós, causants de l'envelliment prematur de la pell o, fins i tot, aparició de càncer i danys en l'ADN.

3.2.4 Índex de radiació ultraviolada

L'índex de radiació ultraviolada (UVI)¹¹ és la mesura internacional de la intensitat de la radiació UV en un lloc i moment determinat. Aquest índex és utilitzat per informar a la població dels riscos derivats de l'exposició solar continuada. L'UVI varia contínuament a causa d'un seguit de factors:

- L'alçada del Sol, és a dir, en les hores en què el sol està a la seva màxima elevació (durant el migdia) el nivell de radiació UV serà més alt. Per tant, l'índex variarà segons l'hora del dia i l'època de l'any.
- La latitud. L'UVI és major en les zones més pròximes a l'equador ja que els rajos de Sol incideixen de forma ortogonal i el gruix d'atmosfera travessada és menor.
- L'estat meteorològic. Malgrat que la radiació UV pot travessar els núvols, el nivell de radiació és major als dies de cel clar.

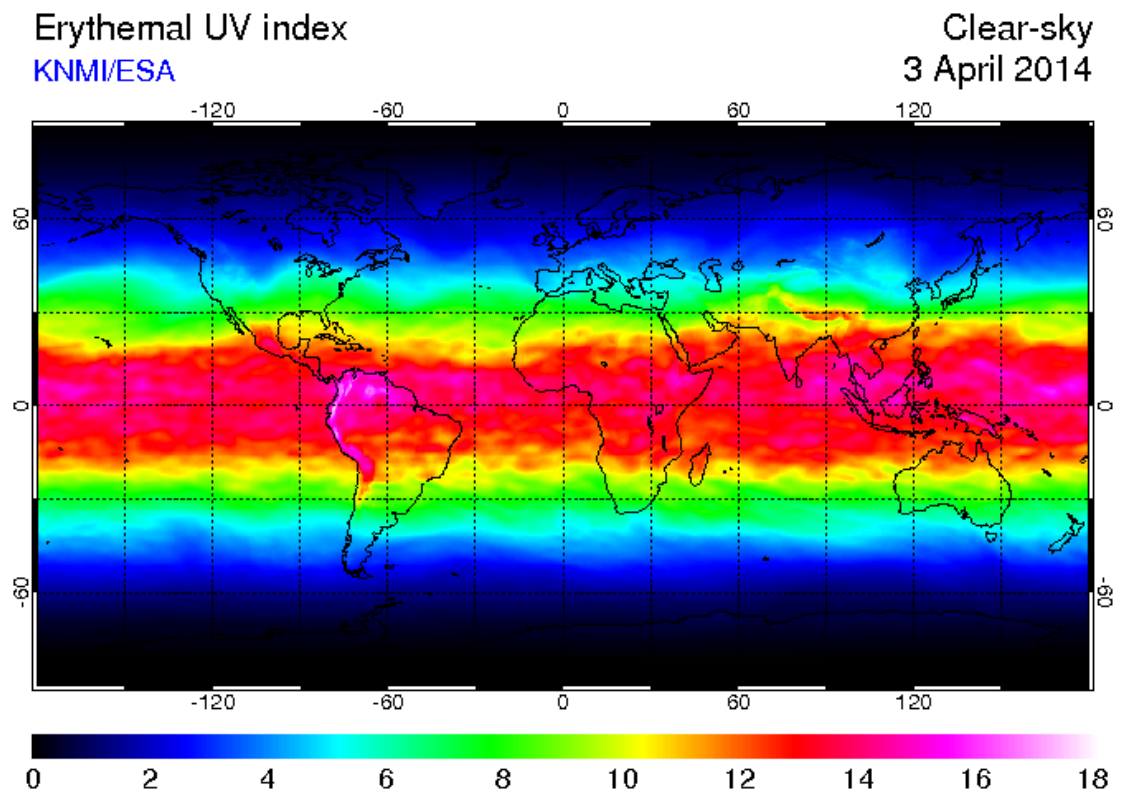
Imatge 2 de <<http://uvcblog.wordpress.com/>>

¹⁰ Health effects of UV radiation, WHO (World Health Organization)
<<http://www.who.int/uv/health/en/>>
Sun damage and prevention, Mark F. Naylor i Kevin c. Farmer
<<http://www.telemedicine.org/sundam/sundam2.4.1.html>>

¹¹ Índex de radiació ultraviolada, Viquipèdia
<http://ca.wikipedia.org/wiki/%C3%8Dndex_de_radiaci%C3%B3_ultraviolada>
Ultraviolet radiation and Health, WHO <http://www.who.int/uv/uv_and_health/en/>

Imatge 3 de <http://www.temis.nl/uvradiation/world_uvi.html>

- L'altitud. Amb l'augment d'aquesta també s'augmenta l'índex de UVI ja que a major altura menys gruix d'atmosfera. Per cada 1000 metres que s'augmenti l'altura l'UVI augmenta entre un 10 i un 12%.
- L'ozó, perquè els nivells d'aquest gas de l'atmosfera varien segons l'època i els dies.
- La superfície, ja que depenent d'ella la reflexió o la dispersió de la radiació es donarà en major o menor grau.



Imatge 3

3.3 Protectors solars

3.3.1 Definició

Un protector solar¹² és qualsevol producte d'ús tòpic, sigui gel, loció o esprai, que s'utilitza per evitar o disminuir el risc de patir cremades degudes a l'exposició al sol.

3.3.2 Tipus de protectors solars

Els protectors solars es divideixen en dos tipologies de protectors solars, segons el tipus de filtre¹³ que porten: els protectors amb filtres físics i els protectors amb filtres químics.

- Els filtres físics, també anomenats pantalles totals, reflecteixen totalment la radiació solar impedit que aquesta penetri a la pell. Aquests filtres són inorgànics com el diòxid de titani i l'òxid de zinc.
- Els filtres químics absorbeixen la radiació solar, transformant-la en un altre tipus d'energia que no resulti nociva a la pell. Aquests filtres són orgànics, majoritàriament amb molècules aromàtiques conjugades amb grups carbonil. Les molècules tenen els electrons distribuïts, de manera que els enllaços dins de la molècula són més febles. Quan absorbeixen els fotons d'alta energia UV, causant que l'estructura electrònica passi a un estat d'energia més alt, es facilita el trencament dels enllaços i les molècules es tornen més reactives. Llavors les molècules orgàniques conjugades es transformen en altres productes, degradant-se amb l'exposició del sol.

A banda dels filtres solars les cremes contenen altres components com antioxidants per alentir l'oxidació de molècules, conservants, agents colorants, fragàncies, controladors de viscositat i estabilitzadors.

¹² Sunscreen, Wikipedia <<http://en.wikipedia.org/wiki/Sunscreen>>

¹³ Llistat de ingredients cosmètics permesos en la Unió Europea, filtres UV en les pàgines 143 i 144 <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:ES:PDF>>

3.3.3 Factor de protecció solar

El factor de protecció solar (FPS)¹⁴ és un índex que indica el temps que una persona pot estar exposada al sol sense cremar-se. Aquest índex es reflecteix en l'envàs dels protectors solars, que indiquen un nombre multiplicador del temps que usualment una persona pot passar al sol sense cremar-se. Per exemple, si normalment pots passar deu minuts exposat al sol sense cremar-te, si utilitzes una crema solar de protecció 15 podràs passar uns 150 minuts al sol.

Tot i així, aquesta mesura és una aproximació, perquè suposa que la intensitat de radiació UV sempre és la mateixa, a més els protectors solars poden ser remoguts per l'aigua, la suor o la roba. Per tant, el FPS també dependrà de l'índex UV, del tipus de pell, la quantitat de protector aplicat, la freqüència d'aplicació...

3.3.4 Composició dels protectors solars

Tipus	Components	Principi actiu
Garnier esprai	Alcohol denat., homosalate, octocrylene, ethylhexyl salicylate, butyl methoxydibenzoylmethane, C12-15 alkyl benzoate, drometrizole trisiloxane, ethylenediamine/stearyl dímer dilnoleate copolymer, acrylates/octylacrylamide copolymer, ethylhexyl triazone, tocopherol, hydroxyisohexyl 3-cyclohexene carboxaldehyde, limonene, linalool, benzyl salicylate, benzyl alcohol, alpha-isomethyl ionone, BHT, butylphenyl methylpropional, citronellol, citral, coumarin, parfum	Homosalate, Butyl methoxydibenzoylmethane Octocrylene Ethylhexyl triazone Drometrizole trisiloxane
Garnier crema	Aqua, C12-15 alkyl benzoate, octocrylene glycerin, propylene glycol, isohexadecane, butyl methoxydibenzoylmethane, nylon-12, titanium dioxide nano, alcohol denat., potassium cetyl phosphate, synthetic wax, ethylhexyl triazone, CI77491, CI77492/iron oxides, cocos nucífera oil/coconut oil, tocopherol, hydroxycitronellal, stearic acid, phenoxyethanol, PEG-100 stearate, triethanolamine, palmític acid, dimethicone, synthetic fluorophlogopite, benzyl salicylate, benzyl alcohol, xanthan gum, benzyl	Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid Butyl methoxydibenzoylmethane Titanium dioxide

¹⁴ Factor de protecció solar, Viquipèdia
<http://ca.wikipedia.org/wiki/%C3%8Dndex_de_protecci%C3%B3_solar>

	benzoate, linalool, caprylyl glycol, terephthalylidene dicamphor sulfonic acid, acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer, gardènia tahitensis flower extract, disodium EDTA, aluminum hydroxide, glyceryl stearate, parfum/fragrance	
Garnier oli	Caprylic/capric triglyceride, Octyldodecanol, C12-15 alkyl benzoate, Alcohol denat., Ethylenediamine/stearyl dimer dilinoleate copolymer, Octocrylene, Ethylhexyl salicylate, Butyl methoxydibenzoylmethane, Diethylhexyl butamido triazone, Ethylhexyl triazone, Drometrizole trisiloxane, CI 60725/violet 2, Tocopherol, Hydroxycitronellal, Haematococcus pluvialis/haematococcus pluvialis extract, Benzyl salicylate, Benzyl alcohol, Pentaerythrityl tetra-di-t-butyl hydroxyhydrocinnamate, Benzyl benzoate, Linalool, Rosmarinus officinalis leaf extract/rosemary leaf extract, Butyrospermum parkii butter/sheea butter, Astaxanthin, Parfum/fragrance	Butyl methoxydibenzoylmethane Octocrylene Ethylhexyl triazone drometrizole trisiloxane Diethylhexyl butamido triazone Ethylhexyl salicylate
VICHY oli	Caprylic/capric, triglyceride, octyldodecanol, C12-15, alkyl benzoate, alcohol denat, octocrylene, ethylenediamine/estaryl dimer dilinoleate copolymer, ethylhexyl salicylate, butyl methoxydibenzoylmethane, dethylhexyl butamido triazone, ethylhexyl triazone, brometrizole trisiloxane, pentaerytherityl tetra-di-t-butyl hydroxyhydrocinnamate, parfum/fragrance	Butyl methoxydibenzoylmethane Octocrylene Ethylhexyl triazone Ethylhexyl salicylate
VICHY esprai	Butane, aqua/water, homosalate, dicaprylyl ether, octocrylene, glycerin, ethylehexyl salicylate, dimethicone, styrene/acrylates copolymer, butyl methoxydibenzoylmethane, PEG-30 dipolyhydroxystearate, nylon-12, methyl methacrylate crosspolymer, cyclohexasiloxane, drometrizole trisiloxane, polymethylsilsequioxane, p-anisic acid, caprylyl glycol, disodium edta, disteardimonium hectorite, dodecene, isodidecane, lauryl PEG/PPG-18/18 methicone, PEG-8 laurate, phenoxyethanol, poloxamer 407, poly C10-30 alkyl acrylate, propylene carbonate, sodium chloride, tocopherol, parfum/fragrance	Homosalate Butyl methoxydibenzoylmethane Octocrylene drometrizole trisiloxane

VICHY crema	Aqua/water, C12-15 alkyl benzoate, glycerin, propylene glycol, isohexadecane, titanium dioxide nano, butyl methoxydibenzoylmethane, nylon-12, octocrylene, zein starch/corn starch, alcohol denat., potassium cetyl phosphate, synthetic wax, ethylhexyl triazone, acrylates/10-30 alkyl, acrylate crosspolymer, aluminum hydroxide, bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine, caprylyl glycol, dimethicone, disodium EDTA, drometrizole trisiloxane, glyceryl stearate, palmitic acid, PEG-100 stearate, phenoxyethanol, silica (nano)/silica, stearic acid, tocopherol, triethanolamine, xanthan gum, parfum/fragrance	Butyl methoxydibenzoylmethane Octocrylene Ethylhexyl triazone drometrizole trisiloxane Titanium dioxide
ISDIN oli	Paraffinum liquidum (mineral oil), butylene glycol dicaprylate/dicaprate, dibutyl adipate, diethylhexyl carbonate, C12-15 alkyl benzoate, octocrylene, dicaprylyl carbonate, alcohol denat., ethylhexyl salicylate, butyl methoxydibenzoylmethane, VP/hexadecene copolymer, cyclopentasiloxane, cyclohexasiloxane, diethylhexyl butamido triazone, aqua/water, tocopheryl acetate, dihydroxy methylchromonyl palmitate, parfum/fragrance, BHT, linalool, tocopherol	Butyl methoxydibenzoylmethane Octocrylene Diethylhexyl butamido triazone Ethylhexyl salicylate
ISDIN crema	Aqua/water, alcohol denat., octocrylene, C12-15 alkyl benzoate, butyl methoxydibenzoylmethane, dibutyl adipate, bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine, cyclopentasiloxane, tromethamine, cyclohexasiloxane, ammonium acryloyldimethyltaurate/VP copolymer, methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol (nano), phenylbenzimidazole sulfonic acid, polyacrylamide, PEG-40 hydrogenated castor oil, phenoxyethanol, C13-14 isoparaffin, carbomer, panthenol, tocopheryl acetate, parfum/fragrance, decyl glucoside, xanthan gum, acrylates/C10-30 alkyl acrylate crosspolymer, disodium EDTA, laureth-7, BHT, linalool, propylene glycol	Phenylbenzimidazole sulfonic acid Butyl methoxydibenzoylmethane Octocrylene Methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol Bis-ethylhexyloxyphenol methoxyphenyl triazine
ISDIN esprai	Alcohol denat., octocrylene, butyl methoxydibenzoylmethane, C12-15 alkyl benzoate, ethylhexyl salicylate, dibutyl	Butyl methoxydibenzoylmethane Octocrylene

	adipate, aqua/water, cyclopentasiloxane, 4-methylbenzylidene camphor, diethylhexyl butamido triazone, cyclohexasiloxane, acrylates/ethylhexylacrylamide copolymer, perfum/fragrance, BHT, tocopheryl acetate, linalool	Diethylhexyl butamido triazone 4-methylbenzylidene camphor Ethylhexyl salicylate
--	--	--

3.3.5 Residus dels protectors solars¹⁵

Una creixent consciència dels riscos associats amb l'exposició de la pell als raigs ultraviolats (UV) en les últimes dècades ha donat lloc a un major ús de productes cosmètics de protecció solar que condueixen a la introducció de nous compostos químics en el medi marí.

En aigües properes a les costes es detecten concentracions variables al llarg del dia de benzofenona 3, 4-metilbenciliden càmfora, diòxid de titani (TiO₂), òxid de zinc (ZnO) i nutrients inorgànics com nitrogen (N), fòsfor (P), alumini (Al), ferro (Fe) i silici (Si) que es concentren principalment a la micro-capa de la superfície de l'aigua.

La presència de filtres UV en l'aigua de mar suggereix efectes inhibidors rellevants en el fitoplàncton. Afecta la taxa de creixement del fitoplàncton marí *Chaetoceros gracilis*, que és una espècie molt estesa a la Mediterrània occidental, augmentant-ne la toxicitat.

Les aportacions de nutrients inorgànics estimulen la producció primària, per tant, tenen un paper important en la dinàmica del fitoplàncton prop de la costa. El ferro, juntament amb el fòsfor, són micronutrients essencials pel creixement del fitoplàncton i també un factor limitant de la producció primària a la Mediterrània occidental. Fet que provoca que un augment d'aquests permeti l'aflorament de fitoplàncton i proliferació d'algues.

¹⁵ Informació extreta de *Sunscreen Products as Emerging Pollutants to Coastal Waters*, realitzat per Antonio Tovar, investigador del UIB-CSIC en l'Institut Mediterrani d'Estudis Avançats.

3.4 Mètode de quantificació dels residus

3.4.1 DQO

El DQO¹⁶, demanda química d'oxigen, és un paràmetre que mesura la quantitat de substàncies que són susceptibles de ser oxidades als medis químics líquids on estan dissoltes o en suspensió. Aquest paràmetre, que es mesura en mil·ligrams d'oxigen diatòmic per litre (mgO₂/l), s'utilitza per calcular el grau de contaminació de l'aigua per matèria orgànica.

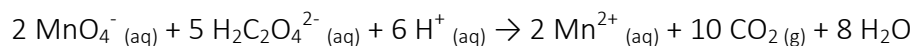
3.4.2 Determinació de DQO per permanganat de potassi

Per la determinació de la DQO per permanganat de potassi es necessiten tres reactius:

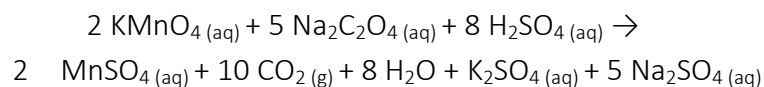
- Àcid sulfúric (H₂SO₄)
- Permanganat de potassi (KMnO₄)
- Oxalat d'amoni (C₂O₄(NH₄)₂ · H₂O)

L'àcid sulfúric s'utilitza per donar un ambient àcid a la mostra, que també s'escalfa per tal de donar les condicions òptimes perquè es doni la reacció.

El permanganat de potassi reacciona amb la matèria orgànica seguint la reacció següent:



L'oxalat d'amoni reacciona amb el permanganat de potassi, juntament amb l'àcid sulfúric, raó per la qual serveix per quantificar-lo, segons la reacció següent:



¹⁶ Demanda química d'oxigen (DQO), Viquipèdia
<http://ca.wikipedia.org/wiki/Demanda_qu%C3%ADmica_d'oxigen>

4. Disseny de la part pràctica

La realització d'aquest treball consta d'una part fonamentalment pràctica i experimental, a partir de la qual s'extrauran les dades necessàries pels resultat i conclusions posteriors. L'experimentació consistirà en la quantificació dels residus que ha alliberat la pell untada amb protector solar al submergir-la en l'aigua; cada una de les mesures es farà modificant una de les dues variables, el protector solar o el període de temps d'espera, per valorar posteriorment la seva influència sobre la mesura de residus.

4.1 Mesures

En aquest cas l'experiment tindrà dues variables independents, el període de temps comprès entre l'aplicació i immersió en l'aigua, i el protector solar aplicat. Aquestes variables s'aniran modificant per tal de fer patent la influència que exerceixen sobre la variable dependent, és a dir, la quantitat de residus presents en l'aigua.

Per tal d'assegurar que els canvis mostrats en la variable dependent responen únicament en les modificacions dels valors de les variables independents, es mantindran constants la resta de variables i factors que poden afectar-los. Per aquesta raó, els experiments es faran a la mateixa temperatura, en llocs no exposats directament a la llum del sol, sempre amb el mateix volum d'aigua i amb la mateixa tipologia de pell per tal de no variar l'absorció d'aquesta davant dels cosmètics. Així, podrem considerar negligible el marge d'error degut a aquests factors concrets.

4.2 Material

Per dur a terme la investigació experimental de la recerca es necessita: el material de laboratori, els reactius i, d'altra banda, els protectors solars els residus de les quals es quantificaran.

4.2.1 Material de laboratori

- Proveta graduada de 100 ml
- Dos matrassos aforats de 1 L
- Matràs Erlenmeyer de 600 ml
- Pipeta aforada de 10 ml
- Pipeta aforada de 5 ml
- Dues buretes

- Matràs Erlenmeyer de 250 ml
- Vareta de vidre
- Vidre de rellotge
- Trossos de ceràmica
- Pipum
- Placa calefactora
- Balança
- Paper de filtre
- Dos peus de suport i pinces

4.2.2 Reactius

- Àcid sulfúric (H_2SO_4)
- Permanganat de potassi (KMnO_4)
- Oxalat d'amoni hidratat ($\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Aigua destil·lada (per tal de fer-la encara més pura es bull prèviament i es tapa per evitar que s'hi dissolguin gasos)

4.2.3 Protectors solars

- VICHY, broma hidratant invisible, FPS 30
- VICHY, llet hidratant, FPS 30
- VICHY, oli sec, FPS 40
- ISDIN, esprai transparent, FPS 50⁺
- ISDIN, gel crema, FPS 50⁺
- ISDIN, oli actiu, FPS 30
- GARNIER delial, esprai protector, FPS 30
- GARNIER delial, llet bronzejadora, FPS 30
- GARNIER delial, oli protector, FPS 30

4.3 Procediment

El procediment¹⁷ de l'experiment constarà de quatre etapes diferents: la neteja i desinfecció del material de laboratori, la preparació dels reactius que participaran en la reacció, la preparació de les mostres i la reacció.

4.3.1 Neteja del material de laboratori

Per netejar el material i assegurar-se que les restes i brutícies de les anteriors reaccions no interfereixen en la reacció del procediment, s'ha de seguir als següents passos:

Primer de tot, s'ha de netejar el material de vidre amb aigua calenta i sabó, després s'esbandeix diverses vegades per assegurar que no han quedat restes de detergent. Un cop fet això, es passa aigua destil·lada pel material i es deixa assecar sobre un paper de filtre.

4.3.2 Preparació dels reactius

Es necessita preparar tres dissolucions de reactius: permanganat de potassi a 0,0025 M, oxalat d'amoni 0,00625 M i àcid sulfúric 1:3.

Per preparar el permanganat de potassi es pesen 0,400 grams de permanganat cristal·litzat en un vidre de rellotge, es posen en un vas de precipitats on també s'hi afegeix aigua destil·lada, es barreja amb la vareta de vidre fins que es dissolgui, tot seguit s'aboca la dissolució en el matràs aforat d'1 L, en el que s'afegeix aigua destil·lada fins a enrasar.

La dissolució d'oxalat d'amoni es prepara, primerament, dessecant l'oxalat d'amoni hidratat amb paper de filtre, després se'n pesa 0,888 grams en el vidre de rellotge i es dissol en 100 ml d'aigua destil·lada mesurats amb la proveta graduada de 100 ml dins d'un vas de precipitats. S'afegeix 40 ml d'àcid sulfúric amb la pipeta i s'aboca tota la dissolució en un matràs aforat de 1 L que s'acaba d'omplir fins a enrasar.

La preparació de la dissolució d'àcid sulfúric es realitza abocant 100 ml d'àcid sulfúric mesurats amb la pipeta graduada dins d'un vas de precipitats amb 200 ml d'aigua destil·lada. El procés s'ha de fer lentament per tal d'evitar esquitxades i cremades, portant bata, guants i ulleres com a mesura de protecció.

¹⁷ Procediment extret de la pràctica *Es degraden el plàstic i el vidre dels envasos d'aigua amb l'exposició a la llum solar o a la calor?*, de Basili Martínez Espinet professor de l'IES Miquel Martí i Pol de Roda de Ter.

4.3.3 Preparació de les mostres

En primera instància, es troba quan pesa cada gota de cadascuna de les cremes per poder mesurar amb facilitat les petites quantitats de cremes necessàries per l'experimentació. Depenent d'aquest paràmetre es fixarà una quantitat determinada (un múltiple del pes de cada gota trobat) i en funció d'aquesta una superfície de pell concreta sobre la qual s'aplicarà la crema, per tal que es compleixi la concentració de $2,2 \text{ mg/cm}^2$ recomanats¹⁸.

Després de rentar les mans amb sabó, esbandir-les amb aigua calenta diverses vegades i eixugar-les amb paper de filtre, es marca en la pell un quadrat que tingui la superfície estipulada amb una plantilla que s'hauria preparat prèviament. A l'àrea de l'interior de la figura marcada s'aplica el volum de protector solar que li correspon i s'espera un temps variable abans de submergir la pell en 250 ml d'aigua durant 30 segons.

4.3.4 Reacció

En 100 ml de dissolució problema s'afegeixen els trossos de ceràmica, 5 ml de la dissolució 1:3 d'àcid sulfúric i 10 ml de la solució de permanganat mesurats amb les pipetes aforades de 5 i 10 ml respectivament. Finalment es fa bullir la barreja durant 10 minuts i s'afegeix 10 ml de la dissolució d'oxalat d'amoni.



Imatge 4



Imatge 5



Imatge 6

Per valorar l'excés d'oxalat es posa la dissolució de permanganat en la bureta i es deixa caure gota a gota la solució fins que es dona un viratge i la coloració de la dissolució problema es torna d'un color rosa pàl·lid permanent. El volum d'aquesta dissolució que s'haurà gastat donarà la demanda química d'oxigen en ppm d' O_2 .

¹⁸ $2,2 \text{ mg/cm}^2$ de pell exposada és la dosis recomanada, utilitzada per la FDA (Food and Drug Administration) en les seves proves sobre l'eficàcia de la protecció solar.

Imatge 4 dissolució problema amb l'àcid sulfúric i el permanganat de potassi.

Imatge 5 dissolució problema amb l'àcid sulfúric i el permanganat de potassi després de bullir durant deu minuts.

Imatge 6 dissolució problema després de la valoració.

4.4 Recol·lecció de resultats

Els resultats obtinguts en les diferents fases de l'experiència pràctica es col·locaran en les tres taules següents, per tal de facilitar el posterior tractament de les dades i obtenció de conclusions.

4.4.1 Taula dels paràmetres dels protectors solars

crema		gotes per fer 1g (gotes)	massa gota (mg/gota)	plantilla			
marca	tipus			nº gotes	massa aplicada (mg)	àrea (cm ²)	aresta (cm)
Garnier	oli						
	esprai						
	crema						
ISDIN	oli						
	esprai						
	crema						
VICHY	oli						
	esprai						
	crema						

Taula 1

En la Taula 1, s'expressaran els paràmetres propis de cada un dels protectors solars i relacionats amb aquests, quines seran les mides de la plantilla, i per tant, quina quantitat de foto-protector s'utilitzarà en l'experiència pràctica

4.4.2 Taula dels resultats del DQO

Crema		Temps											
		0 minuts			10 minuts			20 minuts			30 minuts		
Marca	Tipus	1a	2a	Ā	1a	2a	Ā	1a	2a	Ā	1a	2a	Ā
Garnier	oli												
	esprai												
	crema												
ISDIN	oli												
	esprai												
	crema												
VICHY	oli												
	esprai												
	crema												

Taula 2

En la *Taula 2*, s'expressaran els resultats obtinguts de la DQO, en la primera i segona repetició, seguit de la mitjana aritmètica d'ambdues; en cada un dels nou protectors diferents i en els diferents períodes.

4.4.3 Taula dels resultats del DQO en relació al protector aplicat

Crema		Protector aplicat (mg)	DQO (mgO ₂ /L)				DQO (mgO ₂ /L·mg protector)			
Marca	Tipus		0	10	20	30	0	10	20	30
Garnier	oli									
	esprai									
	crema									
ISDIN	oli									
	esprai									
	crema									
VICHY	oli									
	esprai									
	crema									

Taula 3

En la *Taula 3*, s'expressaran el total del protector aplicat a la pell i els resultats mitjans de la DQO, seguit de la relació que hi ha entre aquests dos valors que s'obté de la divisió del DQO entre la massa de protector aplicat.

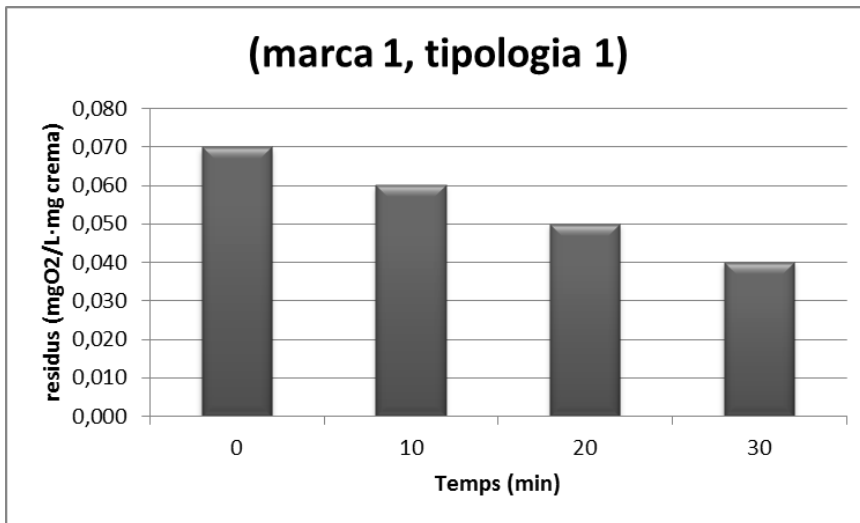
4.5 Interpretació de dades

Els resultats obtinguts en l'experiència pràctica i col·locats en les taules anteriors, es representaran gràficament en forma de gràfics de barres per poder interpretar els resultats i extreure'n conclusions.

Les representacions seran gràfics de barres, on en els eixos d'abscisses representaran els diferents períodes de temps en minuts (zero, deu, vint i trenta) i els eixos d'ordenades expressaran la quantitat de residus en mgO₂/L·mg_{protector}.

4.5.1 Gràfic per cada protector solar

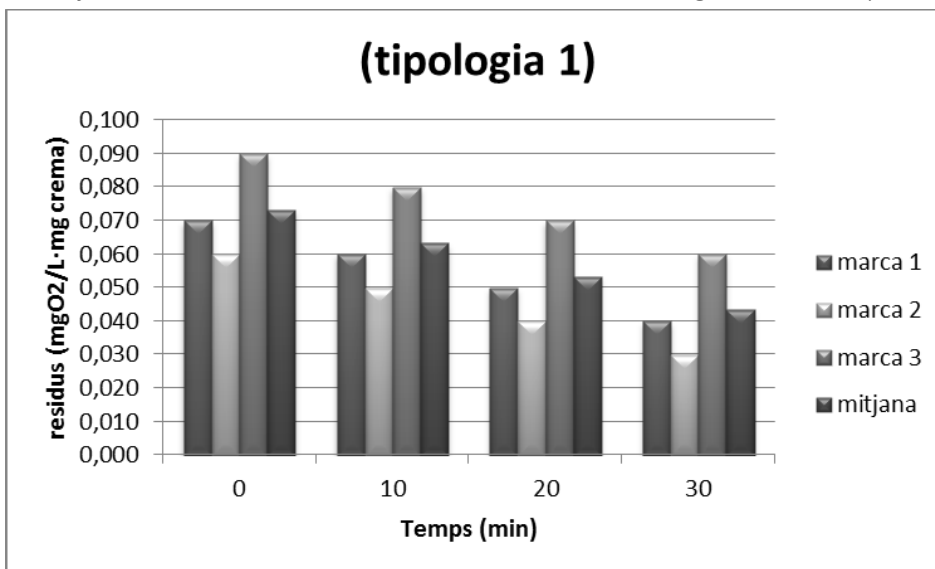
Es farà un gràfic per expressar els resultats per cadascun dels nou protectors solars estudiats.



Modelització de gràfic 1

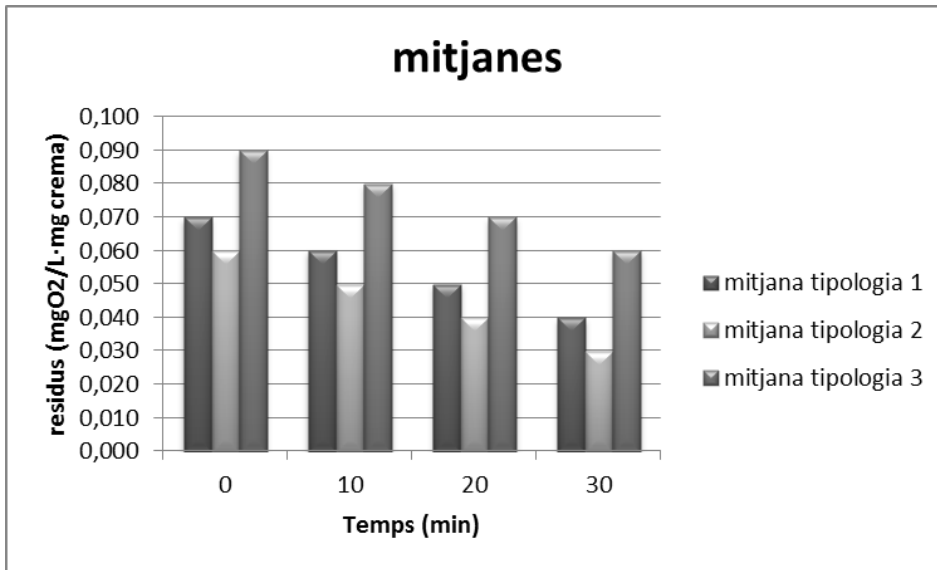
4.5.2 Gràfic segons tipologia

Es farà un gràfic on s'expressen el valor dels tres protectors de la mateixa tipologia, més la mitjana aritmètica dels tres. Per tant, es creen tres gràfics: oli, esprai i crema.



Modelització de gràfic 2

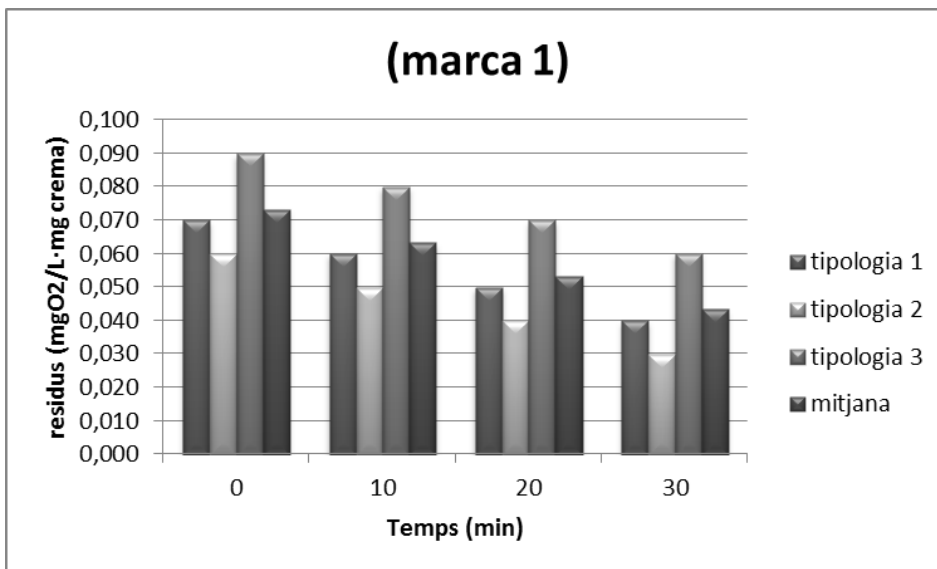
També es farà un gràfic amb la mitjana de cadascuna de les tres gràfiques anteriors, és a dir, la mitjana de cada una de les tipologies es representen en el mateix gràfic.



Modelització de gràfic 3

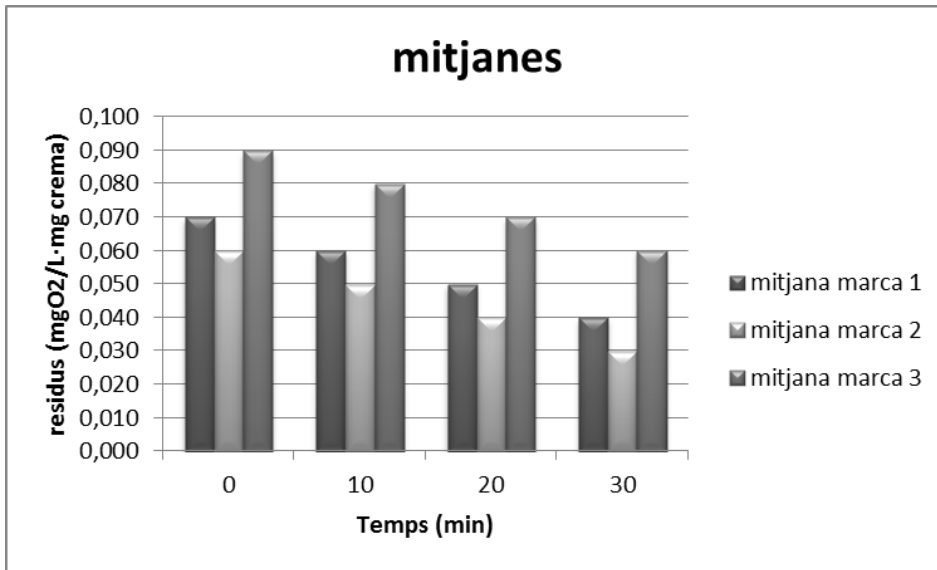
4.5.3 Gràfic segons marca

Es farà un gràfic on es representen els tres protectors de la mateixa marca juntament amb la mitjana aritmètica dels tres. Per tant, es fan tres gràfics diferents, un per cada marca: *Garnier*, *ISDIN* i *VICHY*.



Modelització de gràfic 4

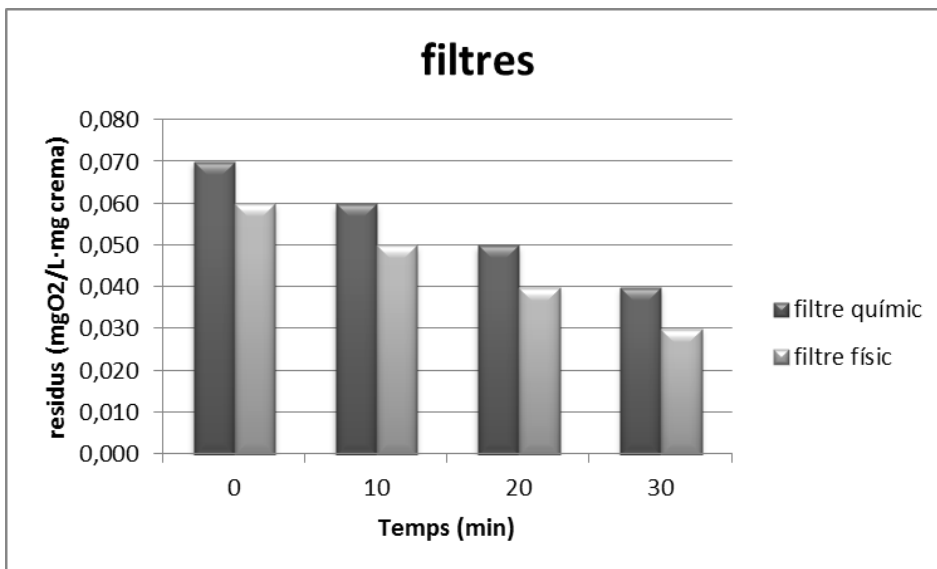
També es farà un gràfic amb la mitjana de cadascuna de les tres gràfiques anteriors, és a dir, la mitjana de cada una de les marques es representen en el mateix gràfic.



Modelització de gràfic 5

4.5.4 Gràfics segons composició

Es crearà un gràfic en el que es representen les mitjanes aritmètiques dels residus que alliberen aquells protectors que contenen filtres físics i els que en contenen de químics.



Modelització de gràfic 6

5. Resultats

Les dades obtingudes en l'experiència pràctica, tant el DQO com la mesura dels paràmetres propis de cada protector solar, es col·loquen en les taules descrites en l'apartat 4.4 i posteriorment amb aquests valors es creen els gràfics ja esmentats en el punt 4.5.

5.1 Taula de resultats extrets de l'experiència pràctica

5.1.1 Taula dels paràmetres dels protectors solars

crema		gotes per fer 1g (gotes)	massa gota (mg/gota)	plantilla			
marca	tipus			nº gotes	massa aplicada (mg)	àrea (cm ²)	aresta (cm)
Garnier	oli	50	20,0	3	60,00	27,3	5,2
	esprai	64	15,6	3	46,80	21,3	4,6
	crema	34	29,4	2	58,80	26,7	5,2
ISDIN	oli	49	20,4	4	81,60	37,1	6,1
	esprai	6	166,7	1	166,70	75,8	8,7
	crema	22	45,5	1	45,50	20,7	4,5
VICHY	oli	46	21,7	4	87,00	39,5	6,3
	esprai	58	17,2	4	69,00	31,4	5,6
	crema	21	47,6	2	95,20	43,3	6,6

Taula 4

En la Taula 4 hi ha representats paràmetres característics de cada protector solar i les quantitats d'aquests que s'han utilitzat per fer l'experiència pràctica.

En les dues primeres columnes s'indica de quin protector són les dades indicades en les files. En la columna tercera es representa quantes gotes són necessàries per fer un gram de massa. La quarta columna indica la massa de cada gota, calculada a partir de la mesura anterior seguint l'Equació 4:

$$\frac{1 \text{ g}}{n^{\circ} \text{ gotes}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = \text{mg/gota}$$

Equació 4

En la cinquena columna s'observa el número de gotes que s'utilitzaran de cada protector en l'experiència pràctica, en la columna següent la massa total d'aquestes (obtingut multiplicat els valors de la quarta columna amb els de la cinquena). En la columna número set s'indica l'àrea que ha de tenir el quadrat perquè en la zona de pell marcada hi hagi la concentració de 2,2 mg/cm² i en la columna següent l'aresta que ha de tenir aquest perquè això es compleixi.

5.1.2 Taula dels resultats del DQO

Crema		Temps											
		0 minuts			10 minuts			20 minuts			30 minuts		
Marca	Tipus	1a repetició	2a repetició	Ā	1a repetició	2a repetició	Ā	1a repetició	2a repetició	Ā	1a repetició	2a repetició	Ā
Garnier	oli	2,90	3,30	3,10	2,80	3,10	2,95	3,40	2,50	2,95	3,90	3,30	3,60
	esprai	9,00	7,80	8,40	1,50	1,20	1,35	1,60	1,80	1,70	1,50	1,30	1,40
	crema	9,80	9,10	9,45	8,60	4,60	6,60	7,50	3,10	5,30		4,80	
ISDIN	oli	2,40	2,10	2,25	3,50	3,80	3,65	2,70	3,60	3,15	2,10	1,90	2,00
	esprai	10,10	9,60	9,85	2,10	1,90	2,00	4,10	3,10	3,60	2,60	1,70	2,15
	crema	3,30	2,50	2,90	4,40	2,60	3,50	3,60	2,40	3,00	2,00	3,50	2,75
VICHY	oli	3,50	3,80	3,65	3,50	3,20	3,35	2,10	2,00	2,05	2,90	2,00	2,45
	esprai	5,80	5,70	5,75	5,20	8,50	6,85	6,50	7,30	6,90	5,00	5,20	5,10
	crema	10,00	9,70	9,85	5,20	7,50	6,35	6,40	4,20	5,30	7,50	8,40	7,95

Taula 5

En la *Taula 5* hi ha els resultats de l'experiència pràctica, és a dir, la demanda química d'oxigen (DQO) de les diferents mostres. Les files indiquen de quina crema es tracta i les columnes, el període de temps entre l'aplicació de la crema i la immersió en l'aigua, aquestes columnes estan subdividides en les dues repeticions de l'experiment i la mitjana aritmètica d'aquestes (\bar{A}). Els resultats numèrics estan expressats en mil·ligrams d'oxigen diatòmic per litre (mgO_2/L), sense tenir en consideració la quantitat de protector solar inicial aplicat en la pell.

5.1.3 Taula dels resultats del DQO en relació al protector aplicat

Crema		Protector aplicat (mg)	DQO (mgO_2/L)				DQO ($\text{mgO}_2/\text{L}\cdot\text{mg protector}$)			
Marca	Tipus		0 minuts	10 minuts	20 minuts	30 minuts	0 minuts	10 minuts	20 minuts	30 minuts
Garnier	oli	60,0	3,10	2,95	2,95	3,60	0,052	0,049	0,049	0,060
	esprai	46,8	8,40	1,35	1,70	1,40	0,179	0,029	0,036	0,030
	crema	58,8	9,45	6,60	5,30	4,80	0,161	0,112	0,090	0,082
ISDIN	oli	81,6	2,25	3,65	3,15	2,00	0,028	0,045	0,039	0,025
	esprai	166,7	9,85	2,00	3,60	2,15	0,059	0,012	0,022	0,013
	crema	45,5	2,90	3,50	3,00	2,75	0,064	0,077	0,066	0,060
VICHY	oli	87,0	3,65	3,35	2,05	2,45	0,042	0,039	0,024	0,028
	esprai	69,0	5,75	6,85	6,90	5,10	0,083	0,099	0,100	0,074
	crema	95,2	9,85	6,35	5,30	7,95	0,103	0,067	0,056	0,084

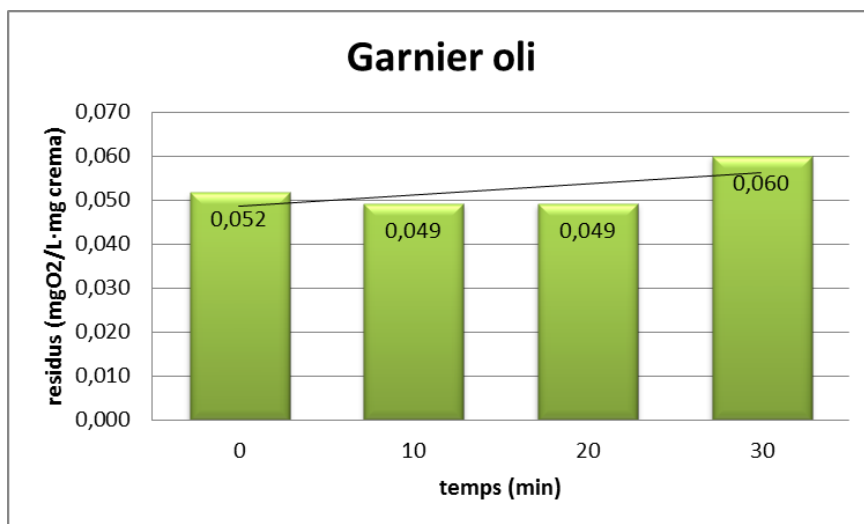
Taula 6

En la *Taula 6* s'expressa la demanda química d'oxigen respecte dels mil·ligrams de protectors que s'havia aplicat originalment en la pell abans de la immersió, representant així, en la última columna, la quantitat de residus que allibera un protector solar per mg d'aquest mateix protector aplicat en la pell.

5.2 Representació gràfica

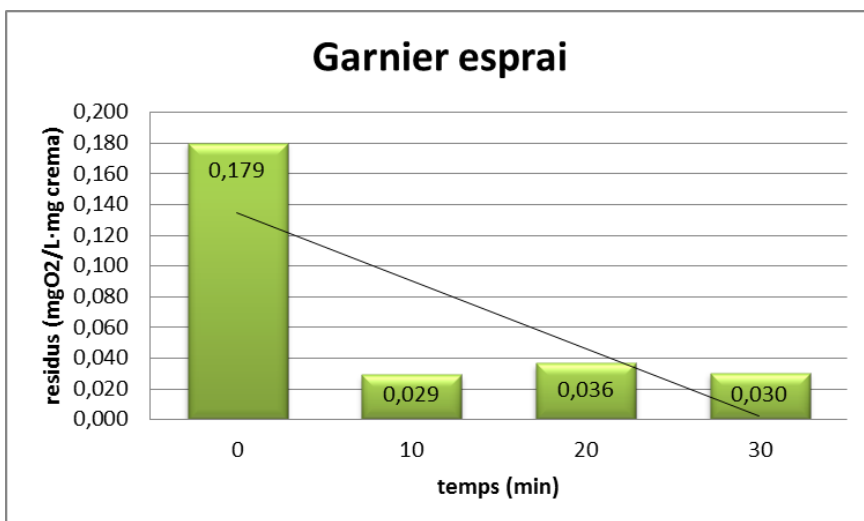
Els resultats de la *Taula 3* (de l'última columna), es representen en gràfics on en l'eix d'abscisses s'indica el temps en minuts, i en l'eix d'ordenades s'expressa la quantitat de residus en l'aigua per cada mil·ligram de crema que s'havia aplicat en la pell.

5.2.1 Gràfic per cada protector solar



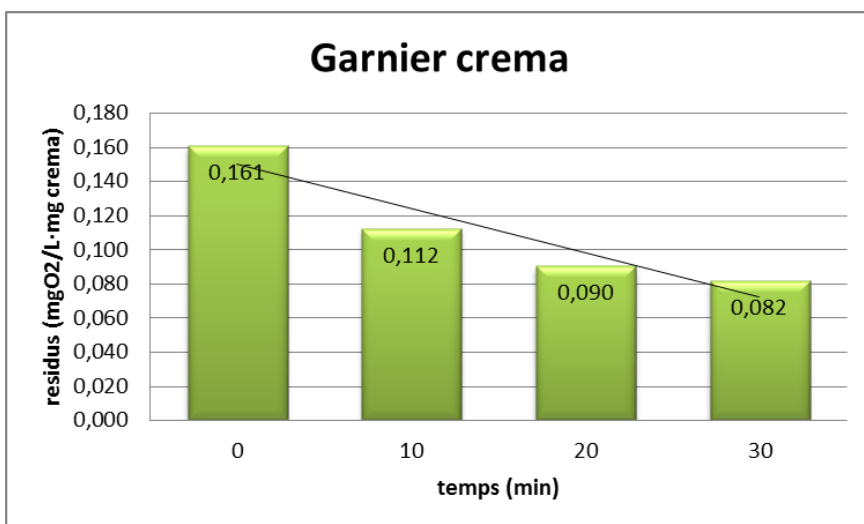
Gràfic 1

En el *Gràfic 1* s'observa l'evolució dels residus de l'oli de la marca *Garnier*. Els residus inicials de 0,052 mgO₂/L · mg crema, en primera instància disminueixen fins als 0,049 en deu minuts, quantitat que es manté durant els deu minuts següents, però que després augmenta fins a 0,060 mgO₂/L · mg crema, probablement a causa de l'adhesió de matèria a la pell durant el període de trenta minuts. Tenint en compte l'error comès, s'adverteix que els residus disminueixen de forma ínfima i es mantenen més o menys constants.



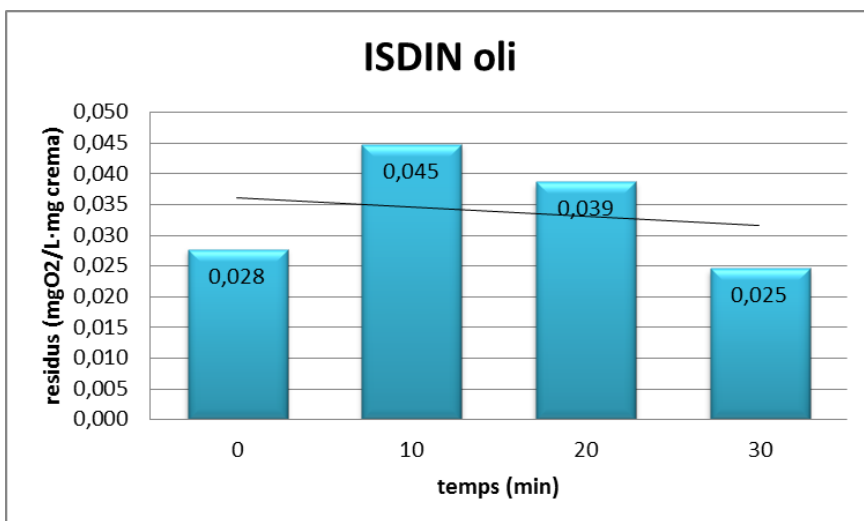
Gràfic 2

En el Gràfic 2 es distingeix la tendència de l'esprai de *Garnier* a reduir els residus amb pas del temps, especialment s'observa una gran absorció del foto-protector en el primer període de deu minuts en el qual es passa de 0,179 mgO₂/L · mg crema a 0,029 mgO₂/L · mg crema. Entre els deu i vint minuts següents la quantitat de residus experimenten un augment, probablement degut a l'adhesió d'altres substàncies a la pell, però que malgrat tot permeten apreciar la gran reducció respecte el període de temps inicial.



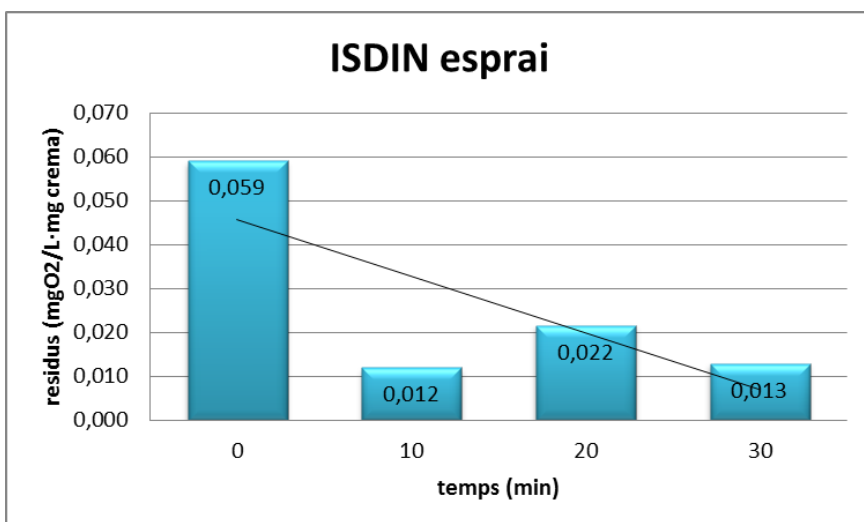
Gràfic 3

En el Gràfic 3 s'observa la clara tendència de la crema de la marca *Garnier* a reduir els seus residus amb el pas del temps de forma proporcional. La gràfica va reduint esglonadament la quantitat de residus, primer de 0,161 mgO₂/L · mg crema a 0,112, després a 0,090 i finalment a 0,082 mgO₂/L · mg crema.



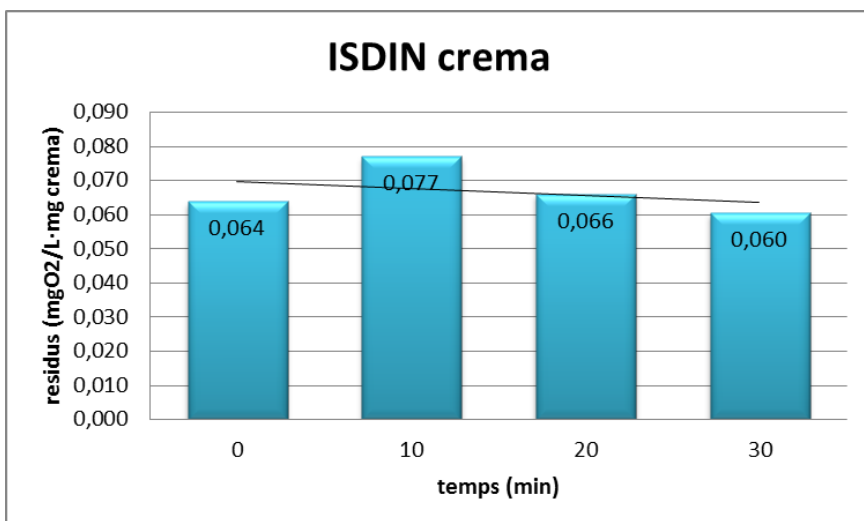
Gràfic 4

En el *Gràfic 4* es representa l'evolució dels residus que l'oli de la marca *ISDIN* allibera en l'aigua. S'observa que en el moment inicial es troben en l'aigua 0,028 mgO₂/L · mg crema i que després aquesta magnitud creix en els deu minuts següents fins a 0,045 mgO₂/L · mg crema, per després disminuir a 0,039 en el període de vint minuts i reduir-se fins a 0,025 en el període de trenta, una quantitat menor a la inicial. Amb tot, considerant l'efecte de l'error comès, i observant especialment el resultat als zero i als trenta minuts, es pot dir que la quantitat de residus tendeix a reduir-se de forma molt ínfima.



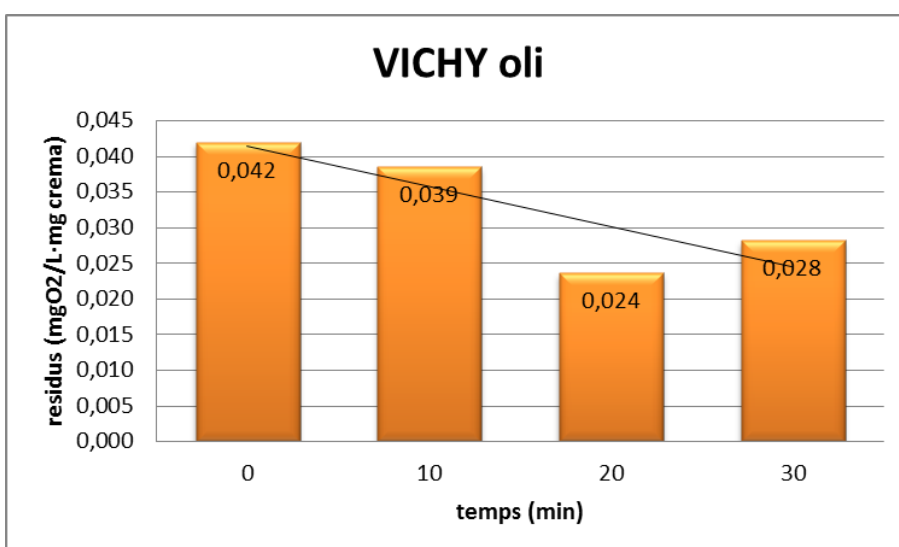
Gràfic 5

En el *Gràfic 5* s'aprecia la gran reducció de la quantitat de residus que es produeix en el primer període de temps de deu minuts en l'esprai d'*ISDIN*. Inicialment els residus són de 0,059 mgO₂/L · mg crema i en els deu minuts següents passa a 0,012 mgO₂/L · mg crema. Després de vint minuts de l'aplicació del foto-protector i a causa de l'error comès, els residus augmenten respecte el període anterior, situant-se al 0,022 mgO₂/L · mg crema per tornar-se a reduir a 0,013 mgO₂/L · mg crema al període de trenta minuts.



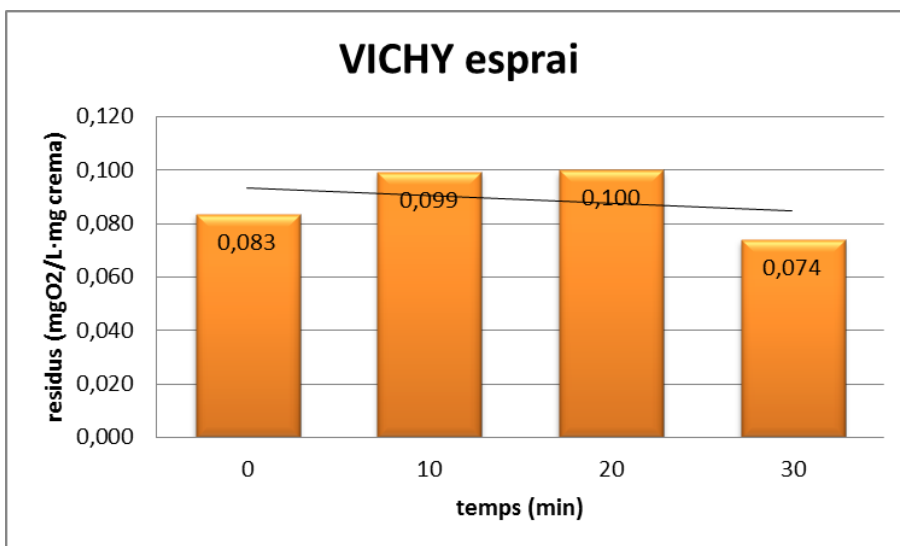
Gràfic 6

En el Gràfic 6 es distingeix la tendència de l'esprai de *ISDIN* a mantenir-se de forma més o menys constant. La quantitat de residus inicials de 0,064 mgO₂/L · mg crema passa a 0,060 mgO₂/L · mg crema als trenta minuts següents. Entre els deu i vint minuts següents la quantitat de residus experimenten un augment, probablement degut a l'adhesió d'altres substàncies a la pell, però que malgrat tot, observant el primer i últim període s'observa una ínfima reducció.



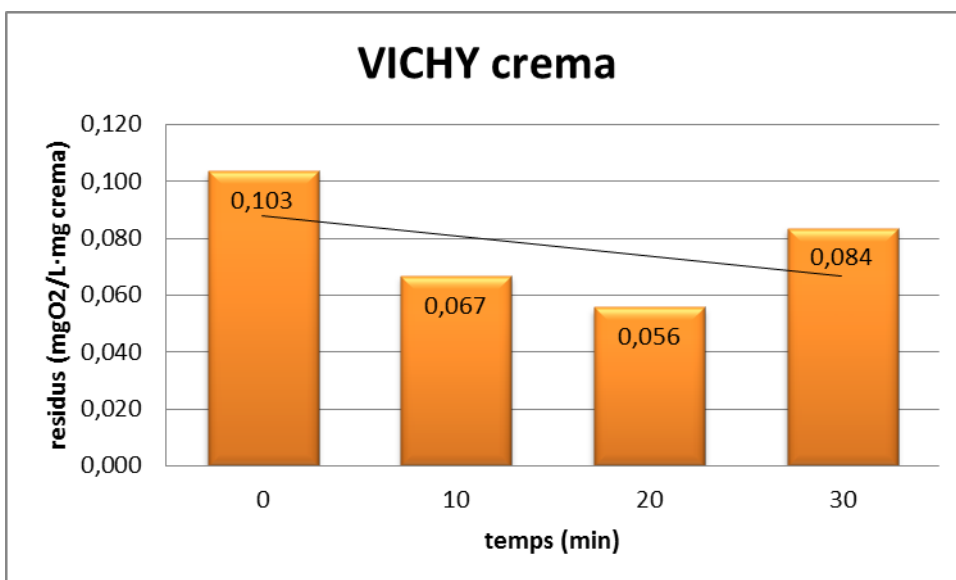
Gràfic 7

En el Gràfic 7 es distingeix la tendència de l'oli de la marca *VICHY* a reduir els residus amb pas del temps que redueix pràcticament fins a la meitat. Especialment s'observa una gran salt en l'absorció del foto-protector entre els minuts deu i vint en el qual es passa de 0,039 mgO₂/L · mg crema a 0,024 mgO₂/L · mg crema. Entre els deu minuts següents la quantitat de residus experimenten un petit augment.



Gràfic 8

En el Gràfic 8 s'observa l'evolució dels residus de l'esprai de la marca VICHY. Els residus inicials de 0,083 mgO₂/L · mg crema, en primera instància augmenten fins als 0,099 en deu minuts, quantitat que es manté durant els deu minuts següents, però que després es redueix fins a 0,074 mgO₂/L · mg crema, en el període de trenta minuts. Tenint en compte l'error comès, i tenint en compte els resultats a zero i trenta minuts, s'adverteix que els residus disminueixen de forma poc destacable i es mantenen més o menys constants.

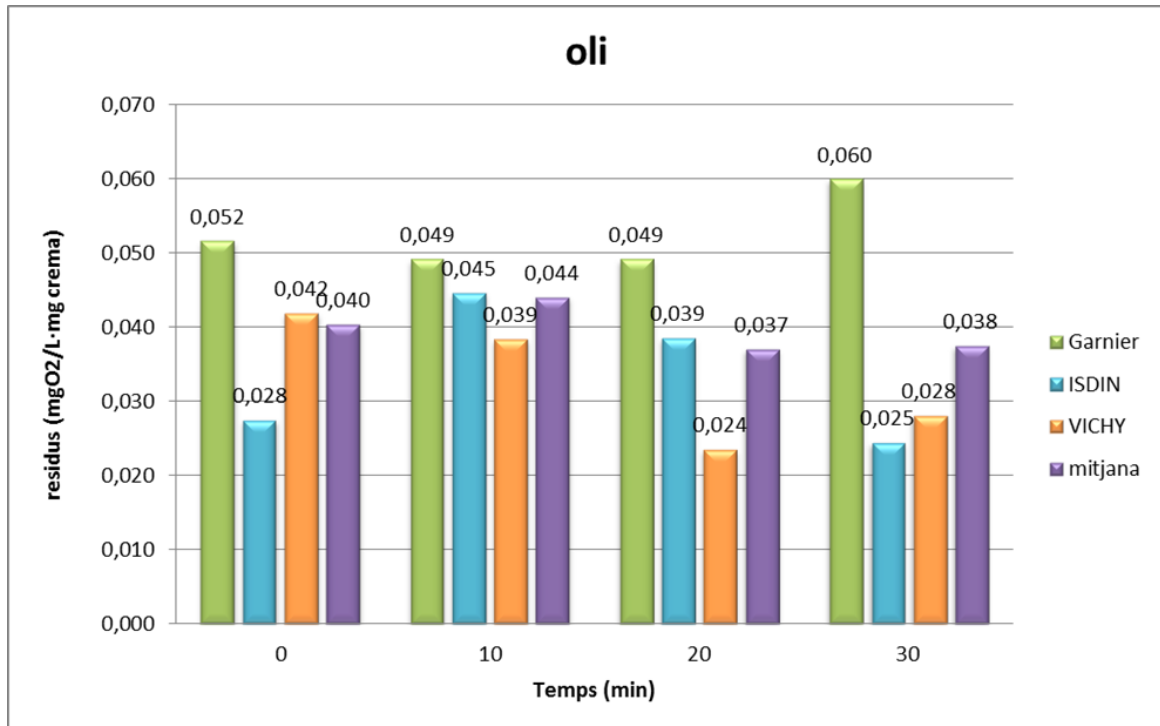


Gràfic 9

En el Gràfic 9 es representa l'evolució dels residus que la crema de la marca VICHY allibera en l'aigua. S'observa que en el moment inicial es troben en l'aigua 0,103 mgO₂/L · mg crema i que després aquesta magnitud decreix en els deu minuts següents fins a 0,067 mgO₂/L · mg crema, per després disminuir a 0,056 en el període de vint minuts i augmentar fins a 0,084 en el període de trenta, una quantitat menor a la inicial. Amb

tot, considerant l'efecte de l'error comès, i observant especialment els tres primers resultats, es pot dir que la quantitat de residus tendeix a reduir-se amb el pas del temps de forma proporcional.

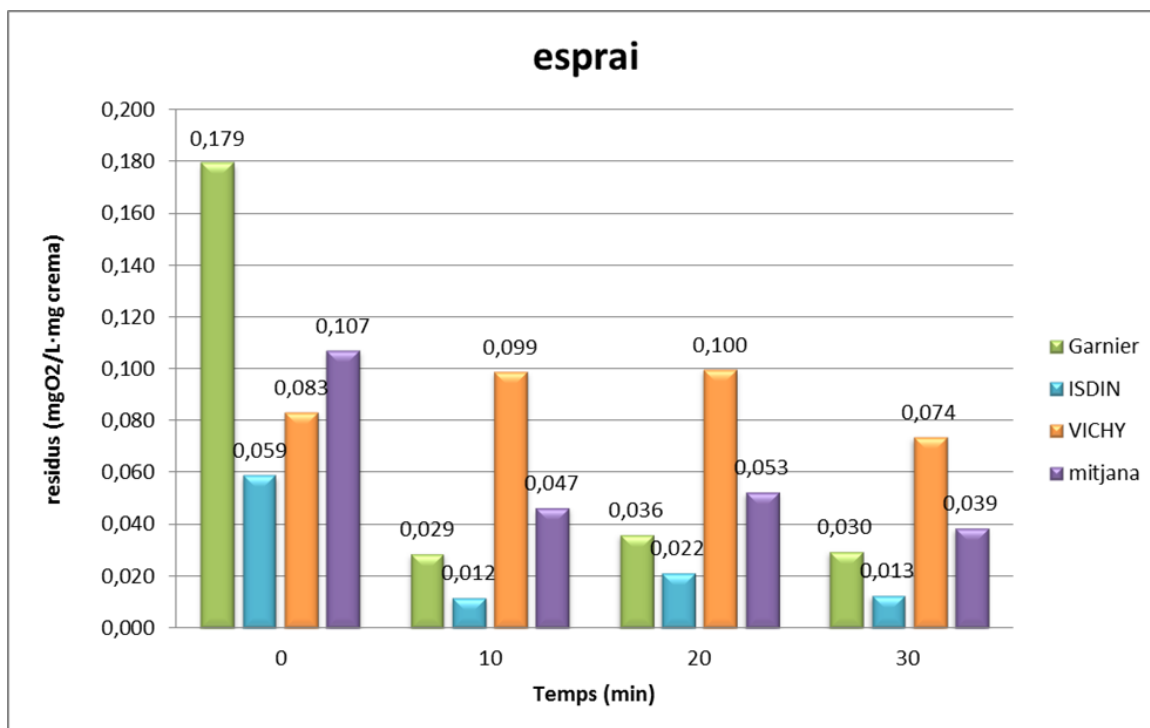
5.2.2 Gràfic segons tipologia



Gràfic 10

En el Gràfic 10, es representen els tres olis estudiats: amb verd l'oli de *Garnier*, amb blau el de *ISDIN* i amb taronja l'oli de *VICHY*; juntament amb la mitjana de tots tres, representada en lila.

Com es pot observar, l'oli que allibera més residus és el *Garnier*, seguit pel de *VICHY* i per últim l'oli de la marca *ISDIN*.

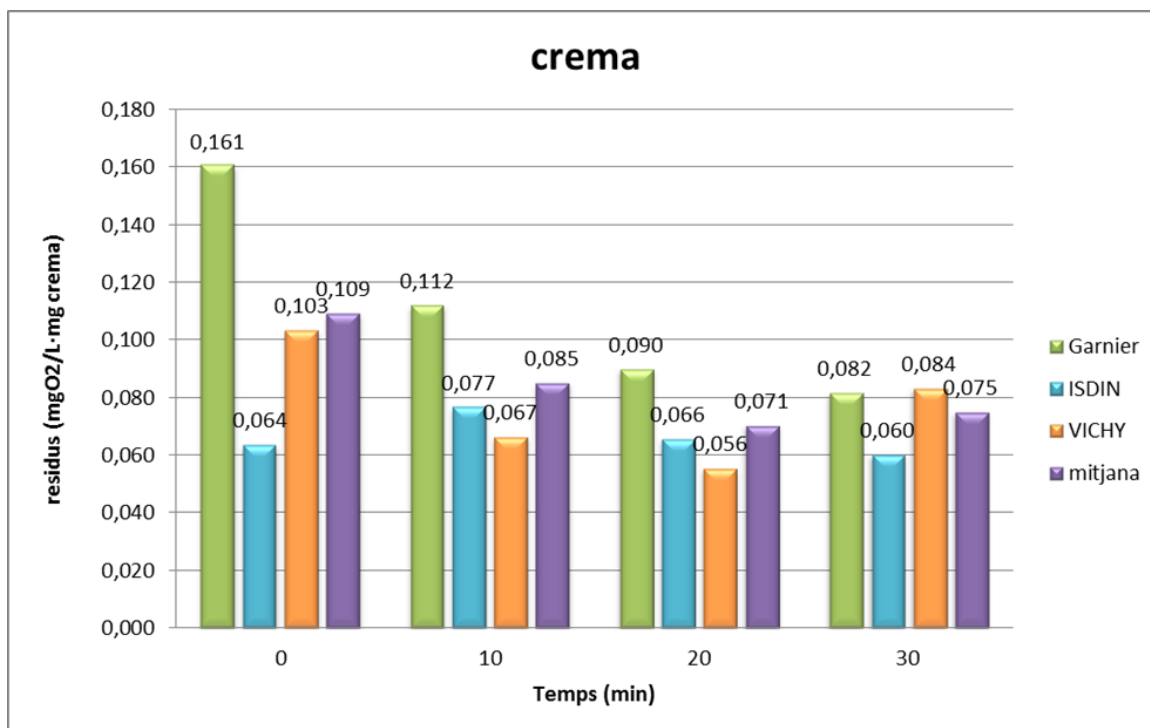


Gràfic 11

En el *Gràfic 11*, es troben representats els tres esprais estudiats: l'esprai de *Garnier* amb verd, amb blau el de *ISDIN* i l'esprai de *VICHY* en taronja; amb color lila es representa la mitjana de residus alliberada per aquesta tipologia de protectors concrets.

La representació permet comparar els residus que deixen les tres marques i observar que malgrat que l'esprai de *Garnier* és el que inicialment allibera més residus acaba sent el segon que en deixa menys en el període de trenta minuts i que a l'igual que l'esprai de *ISDIN* després d'un període de deu minuts, els residus que allibera es redueixen exponencialment.

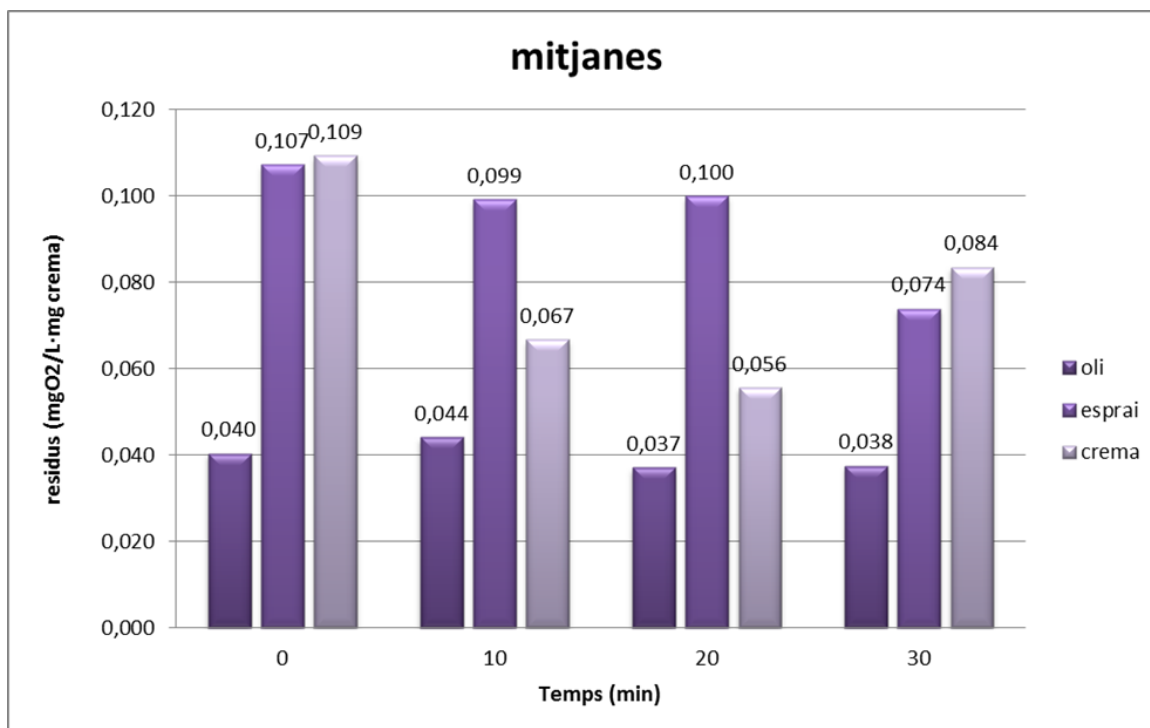
En canvi, els residus de l'esprai de *VICHY* es mantenen constants i per això, tot i ser el segon que allibera menys residus a l'inici, en l'últim període és el que deixa una quantitat de residus més elevada.



Gràfic 12

En el Gràfic 12, es representen les tres cremes estudiades: amb verd la crema de *Garnier*, amb blau la de *ISDIN* i amb taronja la crema de *VICHY*; juntament amb la mitjana de tots tres, representada en lila.

En la gràfica s'observa que la crema que deixa més residus en l'aigua és el *Garnier*, el qual es redueix de forma esglaonada. Quant al protector *ISDIN* els residus es mantenen més o menys constants i es redueixen de forma ínfima. La de la marca *VICHY* també es redueix proporcionalment amb el temps, reduint-se fins a un valor inferior als residus alliberats per la crema de la marca *ISDIN*, malgrat que a l'inici la quantitat alliberada és major.



Gràfic 13

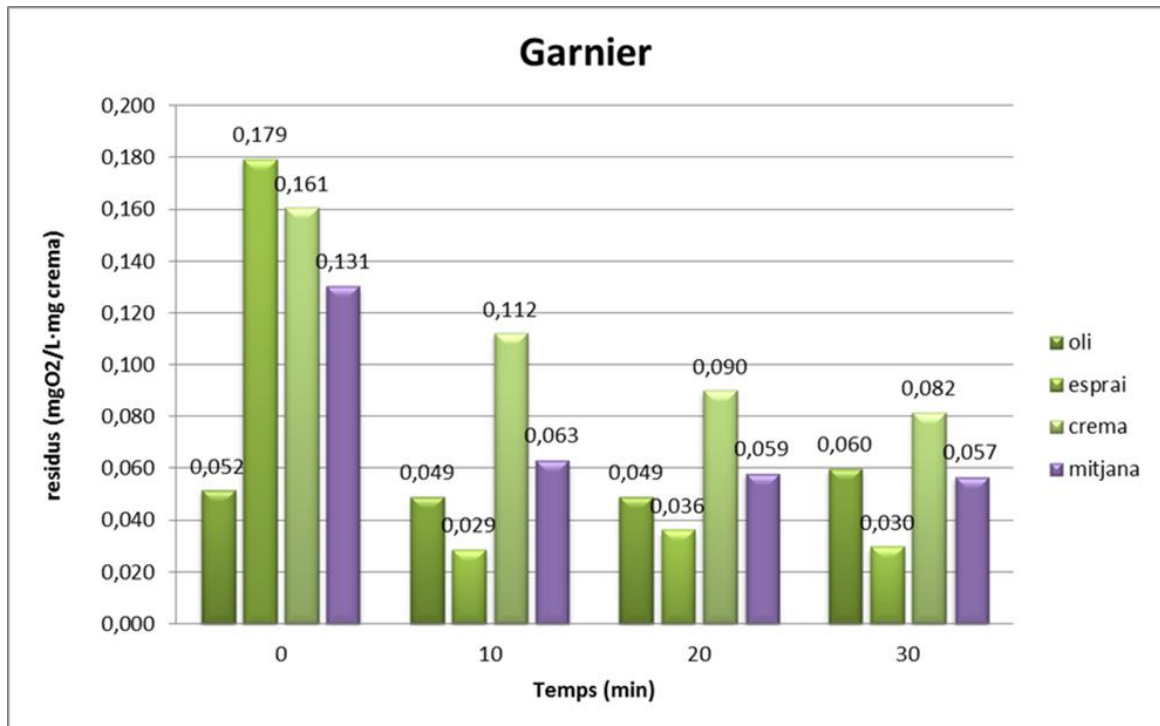
En el *Gràfic 13*, es troben representats les mitjanes dels tres protectors de cada marca segons la tipologia. Amb el lila fosc s'indiquen els olis, amb el lila els esprais i amb lila clar les cremes.

Els olis són la tipologia de protector solar que allibera menys residus en l'aigua, tan en el moment inicial en el que el seu valor es pràcticament tres vegades inferior als esprais i cremes, com en el moment final, en què, tot i que, els residus tenen tendència a mantenir-se amb el temps, continuen sent inferiors als de les cremes.

Els esprais són la segona tipologia que contamina més, tot i que no es reflexa en aquesta gràfica, anteriorment s'havia observat que els residus disminuïen sobretot en el període de deu minuts, però malgrat tenir en compte això, de mitjana és la tipologia que allibera més residus en l'aigua.

La tipologia que allibera més residus són les cremes, la quantitat de les quals es van reduint amb el pas del temps.

5.2.3 Gràfic segons marca



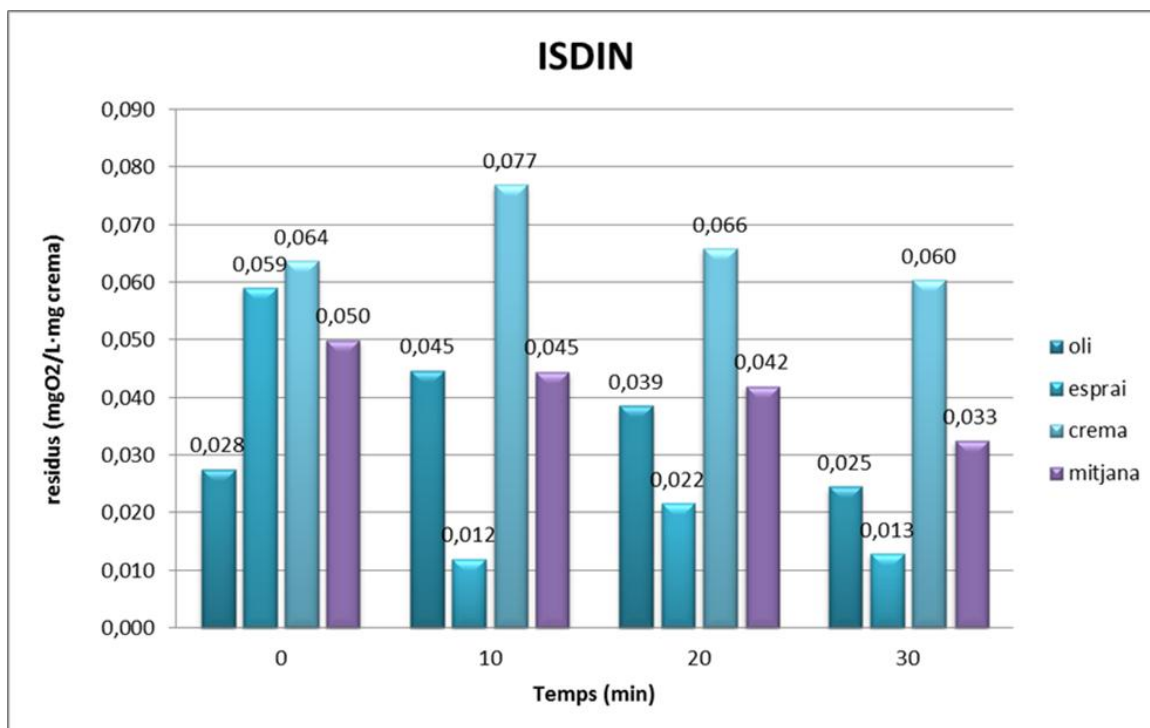
Gràfic 14

En el Gràfic 14, es representen els tres protectors solars estudiats de la marca *Garnier*. Amb verd fosc s'indica l'oli, amb verd l'esprai i amb verd clar s'indica la crema. Per últim, s'indica amb lila la mitjana de tots els residus.

L'oli és el protector que allibera una quantitat inferior de residus, almenys inicialment, els quals es mantenen constants al llarg del temps.

Els esprais a l'inici mostren una gran quantitat de residus, que es redueixen en els deu primers minuts fins a arribar a ser la tipologia que allibera menys residus a partir del minut deu.

Les cremes són la tipologia que allibera més residus de mitjana ja que és el segon que més contamina l'aigua amb poca diferència amb l'esprai, però que a causa de la seva reducció proporcional amb el temps, és el tipus de protector que allibera més residus en els temps deu, vint i trenta minuts.



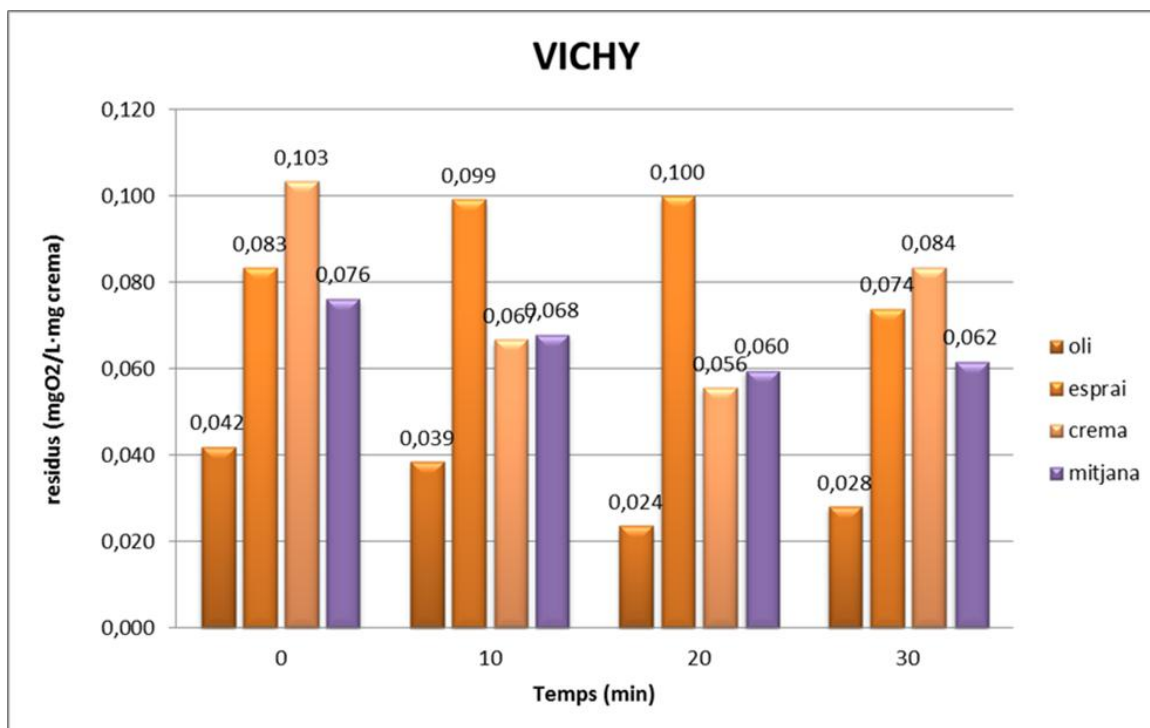
Gràfic 15

En el Gràfic 15, es troben representats els tres protectors solars estudiats de la marca *ISDIN*. Els olis es representen amb blau fosc, amb blau els esprais i les crims amb blau clar. La mitjana d'aquests tres protectors es representa en lila.

L'oli és el protector que al minut zero allibera menys residus, però, com que no pateix una gran variació i els seus valors inicials i finals són molt similars, acaba sent, el segon protector que allibera menys residus en el minut trenta, superat per l'esprai.

L'esprai allibera inicialment una quantitat elevada de residus però que en el període de temps següent es redueix substancialment, arribant a ser la tipologia que allibera menys residus de les tres estudiades.

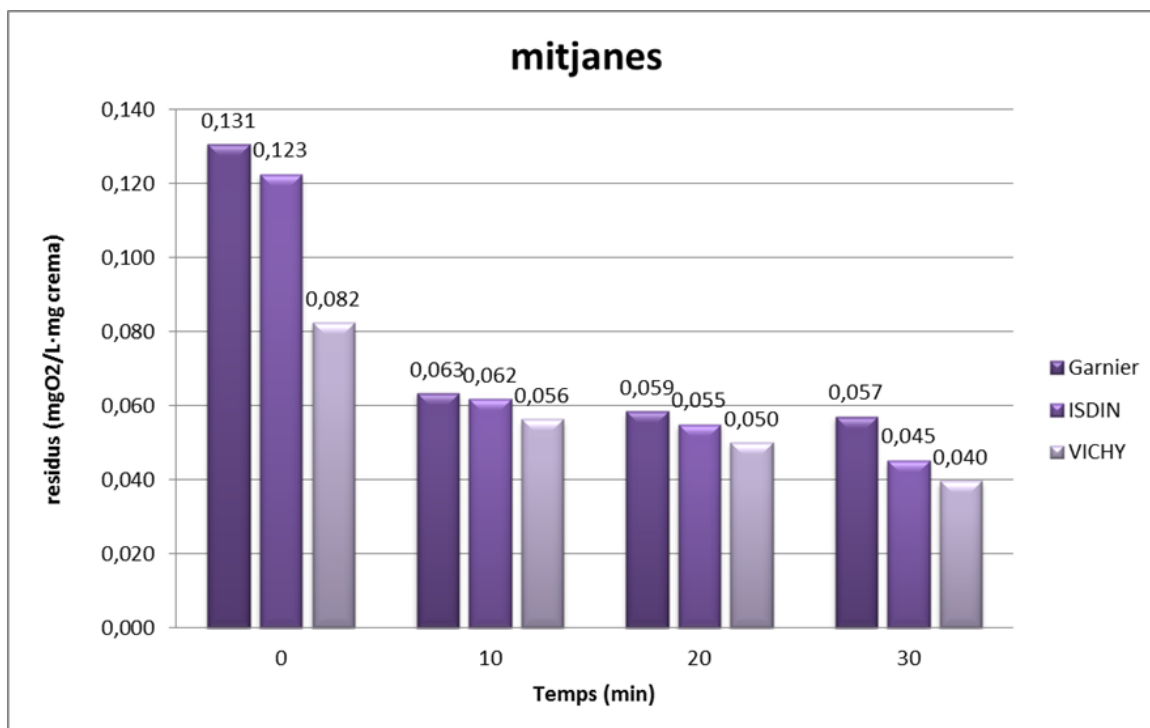
La crema és la tipologia que allibera més residus que no sembla reduir-se al llarg del temps.



Gràfic 16

En el Gràfic 16, es representen els tres protectors solars estudiats de la marca VICHY. Amb taronja fosc s'indica l'oli, amb taronja l'esprai i amb taronja clar s'indica la crema. Per últim, s'indica amb lila la mitjana de tots els residus dels tres protectors.

El protector que allibera menys residus és l'oli. En segon lloc trobem a la crema que va reduint-se al llarg del mateix, tot i ser la tipologia que inicialment desprenia més residus. Pel que fa a l'esprai no s'observa una reducció quantitativa i es posiciona com el protector que allibera més residus a l'aigua.

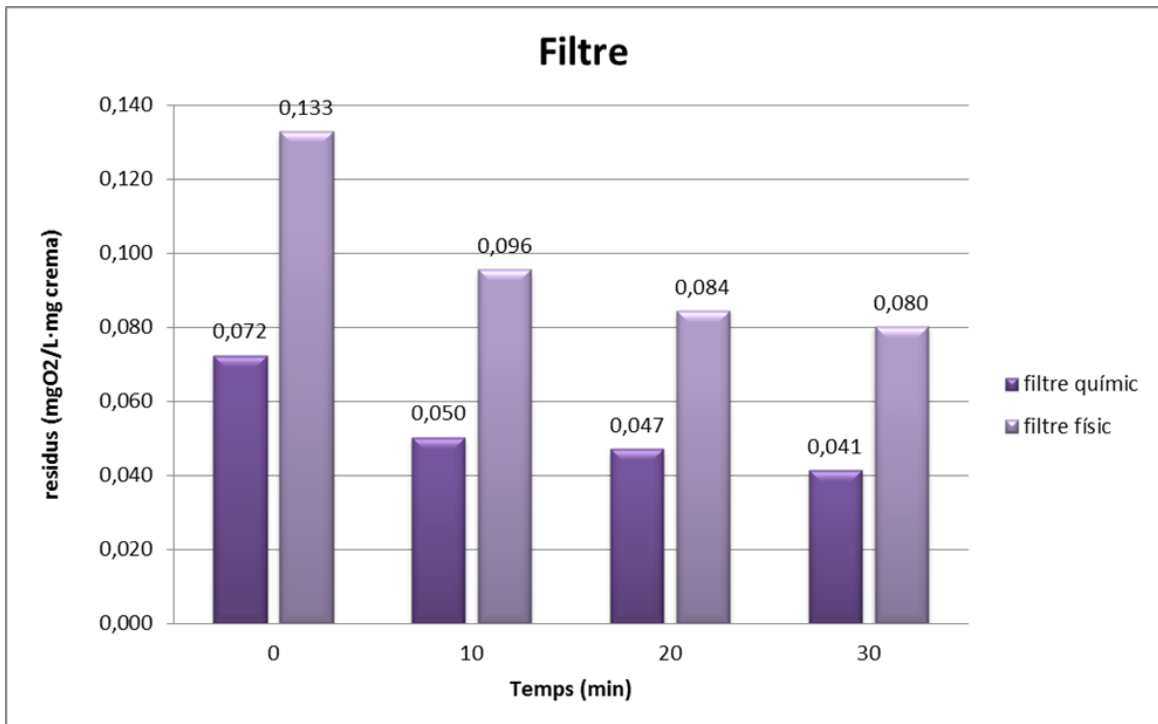


Gràfic 17

En el *Gràfic 17*, es troben representats les mitjanes dels nou protectors agrupats segons a quina de les tres marques estudiades pertanyen. La marca *Garnier* es representa amb el color lila fosc, la marca *ISDIN* amb el lila i el lila clar representa a la marca *VICHY*.

En el gràfic s'observa que de mitjana la marca que deixa menys residus és la *VICHY*, seguida per la marca *ISDIN*. Com a marca que allibera més residus en l'aigua hi es situa la marca *Garnier*.

5.2.4 Gràfic segons composició

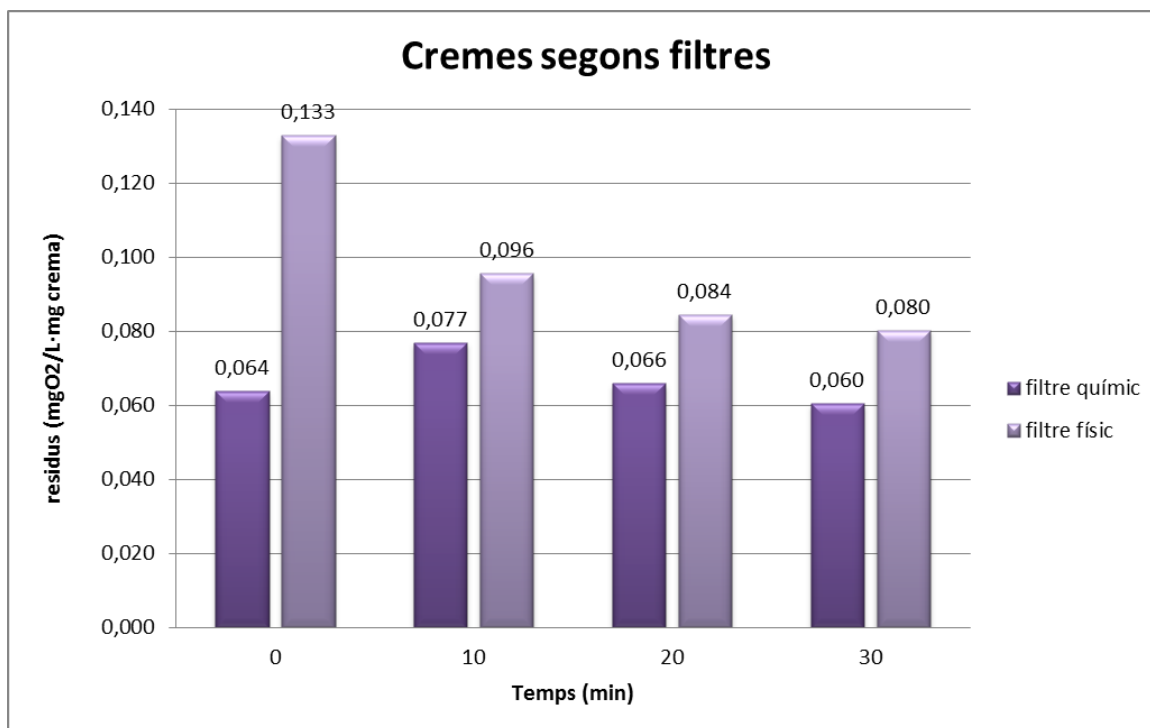


Gràfic 18

En el Gràfic 18 es representen tots els protectors estudiats, però agrupats en dos grups: aquells que tenen filtres químics, representats amb lila fosc, i aquells que contenen filtres físics.

Tal i com s'observa en la representació gràfica, alliberen més residus els protectors que contenen filtres físics que els que contenen químics, tanmateix no podem afirmar quin d'ells és més contaminant ja que afecten de forma diferent a l'ecosistema.

Aquesta diferència també pot ser deguda en part, al fet que els protectors que contenen filtres físics són cremes i no olis o esprais.

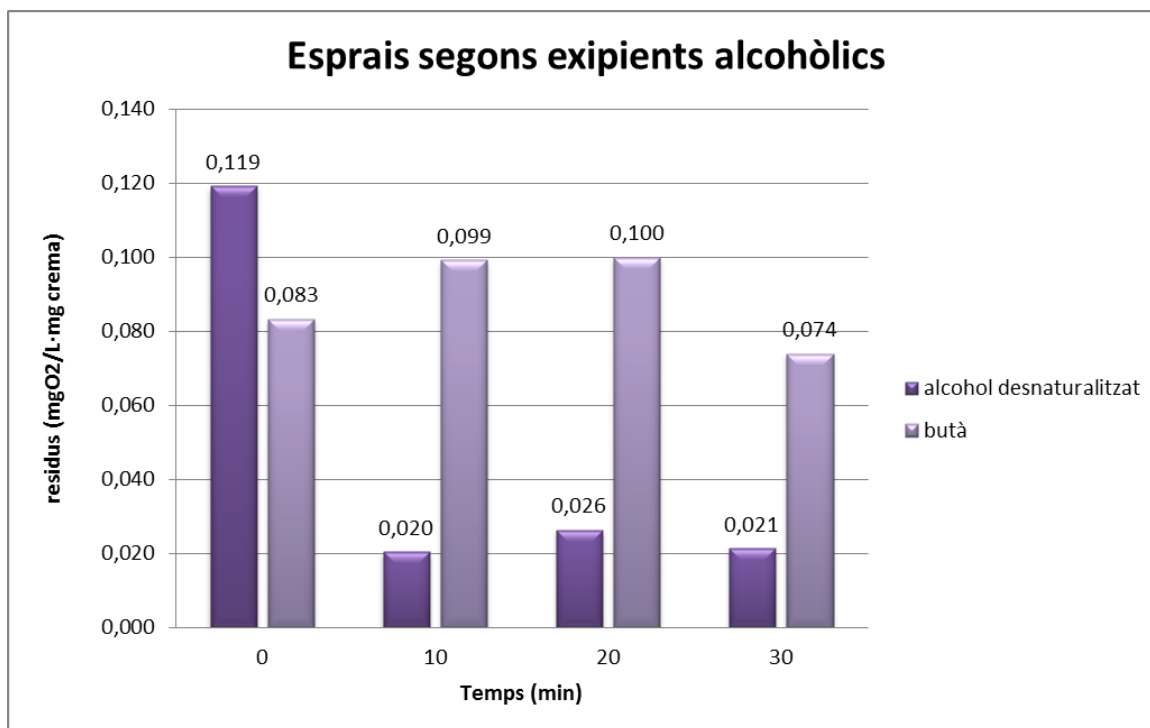


Gràfic 19

En el Gràfic 19 es representen les tres cremes estudiades agrupades segons la tipologia de filtre que contenen, si el filtre és físic s'indiquen amb lila clar i amb lila fosc si el filtre és químic.

Les cremes que compten amb filtres físics en la seva composició són la crema de la marca *VICHY* i el de la marca *Garnier*, en canvi, la crema de la marca *ISDIN* té un filtre químic.

En la representació gràfica s'observa que les cremes amb filtres físics contaminen més l'aigua de mitjana que no pas la crema amb filtres químics. En altres paraules, entre les cremes estudiades contaminen més les que tenen filtres físics que els químics.



Gràfic 20

En el *Gràfic 20* es representen els tres esprais estudiats agrupats segons tipus d'alcohol que contenen en la seva composició. Els esprais indicats amb lila fosc contenen alcohol desnaturalitzat mentre que l'esprai indicat amb lila clar conté butà.

Els dos esprais que contenen alcohol desnaturalitzat són els esprais de *Garnier* i *ISDIN*, mentre que l'esprai de *VICHY* està compost per butà.

En la representació s'observa que els esprais que contenen alcohol desnaturalitzat pateixen una reducció dels residus dràstica durant el primer període de deu minuts. En canvi, l'esprai amb butà manté els residus al llarg del temps.

6. Conclusions

Gràcies a l'experimentació pràctica realitzada a partir de l'anàlisi DQO amb permanganat de potassi es pot descobrir l'encert de les quatre hipòtesis inicials¹⁹.

La primera hipòtesis queda desmentida, les cremes amb filtres físics alliberen més residus que les cremes amb filtres químics, que n'alliberen menys.

La segona hipòtesis també es revela com a falsa, no són els protectors solars de tipologia oliosa els que deixen més residus en l'aigua, ans el contrari, ja que són els que en deixen menys, probablement per la seva insolubilitat en l'aigua, que és el paràmetre analitzat per la composició. En canvi, les cremes són la tipologia de protector que deixa més residus a l'aigua. Pel que fa als foto-protectors de base alcohòlica, és a dir els esprais, són els segons que alliberen més residus, la quantitat dels quals varia depenent del tipus d'alcohol que contenen, ja que l'alcohol desnaturalitzat, al ser molt volàtil, es vaporitza en els primers moments després de l'aplicació, en canvi, el butà, que no n'és tan, no mostra aquesta variació tan radical.

La tercera hipòtesis es confirma, la marca *VICHY* és la marca estudiada que deixa menys residus, seguida per *ISDIN*. *Garnier* es revela com la marca que allibera més residus en l'aigua.

La quarta hipòtesis queda confirmada, malgrat el grau d'error comès, perquè la quantitat de residus es redueix amb el pas del temps. Aquesta reducció es dona de forma diferent en les diferents tipologies. Generalment els olis tendeixen a reduir-se en menor grau i la quantitat de residus es manté. Quant als esprais, depenen de la seva composició: si contenen alcohol desnaturalitzat els residus pateixen una gran reducció entre els deu i vint minuts després de l'aplicació, passat aquest temps els residus es mantenen més o menys constants; si contenen butà, els residus es mantenen constants. Pel que fa a les cremes, la reducció es dona de forma més esglaonada entre els períodes de temps, és a dir, tendeix a reduir-se de forma indirectament proporcional respecte al temps.

¹⁹ Hipòtesis inicials en *Presentació*:

1. Deixen més residus els protectors compostos per filtres químics que les que contenen filtres físics.
2. Deixen més residus els foto-protectors de tipologia oliosa que els de tipologia alcohòlica (esprais) i cremes.
3. Deixen més residus els protectors de marques més econòmiques com la *Garnier* que les de marques més cares, com són la *ISDIN* i després la *VICHY*.
4. L'augment del període de temps entre l'aplicació sobre la pell i la immersió en l'aigua provocarà una disminució dels residus

7. Bibliografia i webgrafia

- Antonio Tovar-Sánchez, David Sánchez-Quiles, Gotzon Basterretxea, Juan L. Benedé, Alberto Chisvert, Amparo Salvador, Ignacio Moreno-Garrido, Julián Blasco.
UIB-CSIC, l'Institut Mediterrani d'Estudis Avançats
Sunscreen Products as Emerging Pollutants to Coastal Waters
<<http://www.plosone.org/article/info%3Adoi%2F10.1371%2Fjournal.pone.0065451>>
[consulta: gener 2014]
- A. Joel M. Santos, Margarida S. Miranda, Joaquim C. G. Esteves da Silva.
CIQ-UP, Centro de Investigação em Química
The degradation products of UV filters in aqueous and chlorinated aqueous solutions
< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313541200231X>>
[consulta: gener 2014]
- Basili Martínez Espinet.
IES Miquel Martí i Pol de Roda de Ter
Es degraden el plàstic i el vidre dels envasos d'aigua amb l'exposició a la llum solar o a la calor?
< <http://www.raco.cat/index.php/EduQ/article/view/212132/282323>>
[consulta: gener 2014]
- Maria Dolors Balaguer, Maria Àngels Puig, Miquel Salgot, Miquel Sánchez-Marrè, Clàudia Turon.
Universitat de Girona (UdG), amb el suport de la Generalitat de Catalunya
Gestió i tractament d'aigües residuals
ISBN 978-84-8458-260-1
- Aureli Caamaño, Adolf Cortel, Maria Teresa Lozano i Lluís Pueyo.
Editorial Teide
Fase 1, Física 1r batxillerat
ISBN: 978-84-307-5254-6
- Viquipèdia
Llum
<<http://ca.wikipedia.org/wiki/Llum>>
[consulta: abril 2014]

- Wikipedia
Radiación electromagnética
< http://es.wikipedia.org/wiki/Onda_electromagn%C3%A9tica >
[consulta: abril 2014]

- Wikipedia.
Luz solar
<http://es.wikipedia.org/wiki/Luz_solar>
[consulta: abril 2014]

- WHO, World Health Organization
Health effects of UV radiation
< <http://www.who.int/uv/health/en/>>
[consulta: abril 2014]

- Mark F. Naylor, Kevin C. Farmer
Sun damage and prevention
< <http://www.telemedicine.org/sundam/sundam2.4.1.html> >
[consulta: abril 2014]

- Viquipèdia
Índex de radiació ultraviolada
< http://ca.wikipedia.org/wiki/%C3%8Dndex_de_radiaci%C3%B3_ultraviolada >
[consulta: abril 2014]

- WHO, World Health Organization
Ultraviolet radiation and health
< http://www.who.int/uv/uv_and_health/en/>
[consulta: abril 2014]

- Wikipedia
Sunscreen
<<http://en.wikipedia.org/wiki/Sunscreen>>
[consulta: abril 2014]

- Viquipèdia.
Factor de protecció solar
< http://ca.wikipedia.org/wiki/%C3%8Dndex_de_protecci%C3%B3_solar >
[consulta: abril 2014]

- Viquipèdia.
Demanda Química d'Oxigen
< http://ca.wikipedia.org/wiki/Demanda_qu%C3%ADmica_d'oxigen >
[consulta: abril 2014]

- Lorena Tomás
Interactions, ICIQ (Institut Català d'Investigació Química)
L'estiu és molt a prop: És temps de cremes solars (i la seva química)
<<http://interactions.iciq.es/divulgaciocientifica/ca/2013/05/29/chemistry-of-sun-lotions/>>
[consulta: maig 2014]

- Reglamento (CE) Nº 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo de 30 de noviembre de 2009 sobre los productos cosméticos
<<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0059:0209:es:PDF>>
[consulta: agost 2014]

8. Agraïments

Aquest Treball de Recerca no hagués sigut possible sense l'ajuda d'un seguit de persones, a les quals vull agrair.

Primerament al tutor de treball de recerca amb el que vaig comptar a primer de batxillerat, Jordi Turón, i que m'ha ajudat especialment en la part experimental del treball.

També a la tutora que he tingut aquest curs de segon de batxillerat, Esther Ruiz, que m'ha donat una gran ajuda en l'aspecte formal.

A la Victòria Salvadó de la UdG, l'ajuda de la qual m'ha permès aprofundir més en la química dels protectors solars.

Un agraïment especial al meu pare, Josep Oms, que pacientment m'ha deixat fer els experiments amb la seva pell.

A tots vosaltres, moltes gràcies per la vostra ajuda.

