



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS DE
APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS:
ESTUDIO CINÉTICO Y FORMACIÓN DE CONTAMINANTES

Nuria Ortuño García



Tesis

Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

**DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS DE
APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS:
ESTUDIO CINÉTICO Y FORMACIÓN DE CONTAMINANTES**



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS DE
APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS:
ESTUDIO CINÉTICO Y FORMACIÓN DE CONTAMINANTES**

TESIS DOCTORAL

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

presentada por

Nuria Ortuño García

para optar al grado de Doctora en Ingeniería Química

Directores de tesis: Juan A. Conesa Ferrer y Julia Moltó Berenguer

Alicante, julio 2014



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

© Nuria Ortuño García, 2014

Diseño de cubierta: Jaume Chicoy Mira

Impresión y encuadernación: Imprenta de la Universidad de Alicante

D. JUAN A. CONESA FERRER, Catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante y

Dña. JULIA MOLTÓ BERENGUER, Profesora Ayudante Doctora del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante

CERTIFICAMOS:

Que Dña. NURIA ORTUÑO GARCÍA, Ingeniera Química, ha realizado bajo nuestra dirección, en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, el trabajo que con el título “DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS: ESTUDIO CINÉTICO Y FORMACIÓN DE CONTAMINANTES” constituye su memoria para optar al grado de Doctora en Ingeniería Química, reuniendo a nuestro juicio las condiciones necesarias para ser presentada y juzgada por el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos firmamos el presente certificado en Alicante, a 19 de junio de 2014.

Fdo. Juan A. Conesa Ferrer

Fdo. Julia Moltó Berenguer



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN/SUMMARY	3
PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS	17
1 INTRODUCCIÓN	25
1.1 RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS (RAEE)	25
1.1.1 Generación de RAEE	28
1.1.2 Composición	32
1.1.3 Gestión de RAEE y riesgos asociados	37
1.2 RETARDANTES DE LLAMA	42
1.2.1 Mecanismo de acción	43
1.2.2 Retardantes de llama bromados (BFRs)	44
1.2.3 Producción y usos	49
1.2.4 Legislación aplicable	51
1.3 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE RESIDUOS	54
1.3.1 Pirólisis	54
1.3.2 Combustión	55
1.3.3 Formación de contaminantes en procesos térmicos	56
1.4 PCDD/Fs, PBDD/Fs y PCBs	62
1.4.1 Toxicidad	67
1.4.2 Vías de formación térmica	70
1.4.3 Formación de PBDD/Fs a partir de BFRs	72
2 METODOLOGÍA	79
2.1 MATERIALES	79
2.1.1 Tetrabromobisfenol A	79
2.1.2 Tarjetas de circuito impreso	80
2.1.3 Carcasa de televisor	80
2.1.4 Mezclas de carbón activo y CuBr ₂	81
2.2 EQUIPOS	82

2.2.1	Horno horizontal de laboratorio	82
2.2.2	Reactor vertical tubular	83
2.2.3	Termobalanza	84
2.3	MÉTODOS EXPERIMENTALES	85
2.3.1	Experimentos en reactor horizontal de laboratorio	85
2.3.2	Experimentos en reactor tubular vertical	90
2.3.3	Experimentos en termobalanza	91
2.4	MÉTODOS ANALÍTICOS	92
2.4.1	Caracterización de las muestras	92
2.4.2	Análisis de gases y volátiles recogidos en bolsas Tedlar®	94
2.4.3	Análisis de compuestos semivolátiles recogidos en resina	100
2.4.4	Análisis de PBDD/Fs, PCDD/Fs y dl-PCBs recogidos en resina	107
2.4.5	Análisis de PBDEs, PBDD/Fs y PCDD/Fs recogidos en tren de muestreo	118
2.4.6	Análisis termogravimétrico y cinético	121
3	RESULTADOS	129
3.1	DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL TETRABROMOBISFENOL A (TBBPA)	129
3.2	DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TARJETAS DE CIRCUITO IMPRESO	135
3.3	EMISIONES DE UNA CARCASA DE TV BAJO ESTRÉS TÉRMICO	141
3.4	FORMACIÓN DE PBDD/Fs POR SÍNTESIS DE NOVO	143
	CONCLUSIONES/CONCLUSIONS	149
	ANEXOS	161
	Artículo I. Kinetics of tetrabromobisphenol A pyrolysis. Comparison between correlation and mechanistic models	165
	Artículo II. Formation of brominated pollutants during the pyrolysis and combustion of tetrabromobisphenol A at different temperatures	179

Artículo III. Thermogravimetric study of the decomposition of printed circuit boards from mobile phones	191
Artículo IV. Pollutant emissions during pyrolysis and combustion of waste printed circuit boards, before and after metal removal	207
Artículo V. Emissions of PBDD/Fs, PCDD/Fs and PBDEs from flame-retarded high-impact polystyrene under thermal stress	235
Artículo VI. De novo synthesis of brominated dioxins and furans	257
<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	<u>279</u>



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Jerarquía europea en la producción y gestión de residuos	25
Figura 1.2. Aparatos eléctricos y electrónicos puestos en el mercado en Europa en 2012 (kg/habitante) (WEEE-Forum, 2014)	30
Figura 1.3. Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos recogidos en Europa en 2012 (kg/habitante) (WEEE-Forum, 2014).....	30
Figura 1.4. Composición de los RAEE recogidos en Europa en 2010 (% peso) (Eurostat, 2014)	32
Figura 1.5. Estimación de la composición de los RAEE (ETC/SCP, 2003).....	33
Figura 1.6. Tipos de plástico empleados en aparatos eléctricos y electrónicos en 2000 en Europa Occidental (APME, 2001)	35
Figura 1.7. Esquema general de tratamiento de RAEE (GAIKER-IK4, 2007).....	37
Figura 1.8. Distribución del consumo mundial de retardantes de llama en 2004 (Fink, 2005)	43
Figura 1.9. Estructura general de los PBDEs (x e y toman valores de 1 a 5)	46
Figura 1.10. Estructura química del TBBPA	48
Figura 1.11. Distribución del consumo mundial de los principales BFR en 2001 (BSEF, 2003).....	49
Figura 1.12. Distribución del consumo de BFRs por industrias en 2001 (BSEF, 2001).....	50
Figura 1.13. Consumo de BFRs en la industria electrónica (BSEF, 2001).....	50
Figura 1.14. Clasificación de los productos de combustión incompleta	59
Figura 1.15. PAHs incluidos en la lista de contaminantes prioritarios por la US EPA (US EPA, 1998) (*) 7 PAHs considerados cancerígenos	61
Figura 1.16. Estructura general de los BrBzs (a), BrPhs (b) y PBNs (c)	62
Figura 1.17. Estructura química de los PCDFs (a) y las PCDDs (b) (x e y toman valores de 1 a 4)	63
Figura 1.18. Estructura química de los PBDFs (a) y las PBDDs (b) (x e y toman valores de 1 a 4)	65
Figura 1.19. Estructura química de los PCBs (x e y toman valores de 1 a 5)	66

Figura 1.20. Formación de dioxinas y furanos en procesos térmicos a partir de BFRs (adaptado de Weber y col. (2003)) 73

Figura 2.1. Tarjetas de circuito impreso trituradas..... 80

Figura 2.2. Carcasa de TV: a) entera y b) fragmentada 81

Figura 2.3. Esquema del horno y reactor de laboratorio. 82

Figura 2.4. Esquema del reactor vertical tubular (Lundin, 2011) 84

Figura 2.5. Esquema del tren de muestreo por el método de la sonda enfriada (Phan, 2012). 91

Figura 2.6. Esquema de los componentes de un espectrómetro de masas 98



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Objetivos mínimos de valorización establecidos por la Directiva 2012/19/UE.....	31
Tabla 1.2. Principales materiales encontrados en los RAEE (% peso) (ICER, 2000).....	32
Tabla 1.3. Principales ejemplos de aplicaciones de los BFRs mayoritarios (Janssen, 2005)	51
Tabla 1.4. Factores de equivalencia tóxicos para los 17 congéneres 2,3,7,8-PCDD/Fs.....	69
Tabla 1.5. Factores de equivalencia tóxicos para los 12 PCBs similares a dioxinas (dl-PCBs)	70
Tabla 2.1. Condiciones del análisis de gases mediante GC-TCD.....	95
Tabla 2.2. Condiciones del análisis de gases mediante GC-FID	96
Tabla 2.3. Condiciones del análisis de gases mediante HRGC-MS.....	99
Tabla 2.4. Condiciones de extracción de semivolátiles en el equipo ASE® 100	102
Tabla 2.5. Condiciones del análisis de semivolátiles mediante HRGC-MS	103
Tabla 2.6. Condiciones del análisis de bromofenoles mediante HRGC-MS	107
Tabla 2.7. Condiciones de extracción de PBDD/Fs en el equipo ASE® 100.....	108
Tabla 2.8. Condiciones de extracción de PCDD/Fs y PCBs en el equipo ASE® 100	109
Tabla 2.9. Condiciones del análisis de PCDD/Fs mediante HRGC-HRMS	113
Tabla 2.10. Condiciones del análisis de PCBs mediante HRGC-HRMS	113
Tabla 2.11. Condiciones del análisis de PBDD/Fs mediante HRGC-HRMS (muestras de TBBPA).....	114
Tabla 2.12. Condiciones del análisis de PBDD/Fs mediante HRGC-HRMS (muestras de circuitos y mezclas C+CuBr ₂)	115
Tabla 2.13. Condiciones del análisis de PCDD/Fs mediante HRGC-HRMS en Umeå	120
Tabla 2.14. Condiciones del análisis de PBDD/Fs y PBDEs mediante HRGC-HRMS en Umeå	121

ÍNDICE DE ABREVIACIONES

ABS	acrilonitrilo-butadieno-estireno
AEE	aparatos eléctricos y electrónicos
AOX	adsorbable organic halogens (haluros orgánicos adsorbibles)
ATD	análisis térmico diferencial
BFRs	brominated flame retardants (retardantes de llama bromados)
BrBzs	bromobenzenes (bromobencenos)
BrPhs	bromophenols (bromofenoles)
CEFIC-EFRA	European Chemical Industry Council - European Flame Retardants Association
ClBzs	chlorobenzenes (clorobencenos)
ClPhs	chlorophenols (clorofenoles)
decaBDE	decabromodifenil éter (también DcBDE)
dl-PCB	dioxin-like PCBs (policlorobifenilos “similares a dioxinas”)
DTG	termogravimetría diferencial
EEE	electric and electronic equipment (aparatos eléctricos y electrónicos)
EPS	expanded polystyrene (poliestireno expandido)
FID	flame ionization detector (detector de ionización de llama)
GC	gas chromatography (cromatografía de gases)
HBCD	hexabromociclododecano
heptaBDE	heptabromodifenil éter (también HpBDE)
hexaBDE	hexabromodifenil éter (también HxBDE)
HIPS	high impact polystyrene (poliestireno de alto impacto)
HpBDDs	heptabromodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
HpBDFs	heptabromodibenzofuranos
HpCDDs	heptaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
HpCDFs	heptaclorodibenzofuranos
HRGC	high resolution gas chromatography (cromatografía de gases de alta resolución)

HRMS	high resolution mass spectrometry (espectrometría de masas de alta resolución)
HxBDDs	hexabromodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
HxBDFs	hexabromodibenzofuranos
HxCDDs	hexaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
HxCDFs	hexaclorodibenzofuranos
MS	mass spectrometry (espectrometría de masas)
NIST	National Institute of Standards and Technology
nonaBDE	nonabromodifenil éter (también NoBDE)
OBDD	octabromodibenzo- <i>p</i> -dioxina
OBDF	octabromodibenzofurano
OCDD	octaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
OCDF	octaclorodibenzofurano
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico
octaBDE	octabromodifenil éter (también OcBDE)
OMS	Organización Mundial de la Salud
OSPAR	Comisión Oslo-París para la Protección del Medio Marino del Atlántico Noreste
PACs	polycyclic aromatic compounds (compuestos aromáticos policíclicos)
PAHs	polycyclic aromatic hydrocarbons (hidrocarburos aromáticos policíclicos)
PBBs	polibromobifenilos
PBCDDs	polibromoclorodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
PBCDFs	polibromoclorodibenzofuranos
PBDDs	polibromodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
PBDEs	polibromodifenil éteres
PBDFs	polibromodibenzofuranos
PBNs	polibromonaftalenos
PBT	polybutylene terephthalate (tereftalato de polibutileno)

PCBs	policlorobifenilos
PCDDs	policlorodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
PCDFs	policlorodibenzofuranos
PCI	poder calorífico inferior
PCNs	policloronaftalenos
PeBDDs	pentabromodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
PeBDFs	pentabromodibenzofuranos
PeCDDs	pentaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
PeCDFs	pentaclorodibenzofuranos
pentaBDE	pentabromodifenil éter (también PeBDE)
PET	polystyrene terephthalate (tereftalato de polietileno)
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
PXDD/Fs	dibenzo- <i>p</i> -dioxinas y furanos halogenados (X = Cl o Br)
RSD	relative standard deviation (desviación estándar relativa)
SIR	selected-ion recording (registro selectivo de iones)
RAEE	residuos de aparatos eléctricos y electrónicos
RoHS	Restriction of Hazardous Substances
RR	respuesta relativa
FR	factor de respuesta
TBBPA	tetrabromobisfenol A
TBDDs	tetrabromodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
TBDFs	tetrabromodibenzofuranos
TCD	thermal conductivity detector (detector de conductividad térmica)
TCDDs	tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
TCDFs	tetraclorodibenzofuranos
TEFs	toxic equivalency factors (factores de equivalencia tóxica)
TEQ	toxic equivalent (equivalente tóxico)
tetraBDE	tetrabromodifenil éter (también TeBDE)
TG	termogravimetría
triBDE	tribromodifenil éter

UE	Unión Europea
UNEP	United Nations Environment Programme
US EPA	United States Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos)
WEEE	waste electric and electronic equipment
WHO	World Health Organization
XPS	extruded polystyrene (poliestireno extruido)



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RESUMEN / SUMMARY

RESUMEN

Los costes de producción cada vez menores y el aumento de la disponibilidad de equipos electrónicos de todo tipo, unido a los avances en tecnología que hacen que estos productos queden rápidamente obsoletos, supone un problema de creciente importancia en cuanto a la generación de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), que deben gestionarse adecuadamente para recuperar las materias primas valiosas que contienen y para asegurar la protección de la salud humana y el medio ambiente.

La mayoría de los polímeros que forman parte de estos equipos electrónicos están tratados con retardantes de llama, siendo los bromados (o BFRs, del inglés *brominated flame retardants*) los agentes ignífugos más efectivos de que dispone el sector de plásticos en la actualidad y, por tanto, los más comúnmente empleados. A pesar de la prohibición de algunos de ellos, las cantidades de estos compuestos en los RAEE son bastante elevadas y pueden ser causa de formación de diversos contaminantes orgánicos, incluidas las polibromodibenzo-*p*-dioxinas y polibromodibenzofuranos (PBDD/Fs), cuando estos residuos se ven sometidos a diferentes procesos térmicos.

En esta Tesis Doctoral se presentan los resultados de diversos estudios relacionados con los procesos de degradación térmica de RAEE, centrados en la cinética de descomposición de los materiales estudiados y en la formación de compuestos contaminantes derivados de estos procesos.

En primer lugar se presenta el **Estudio de la descomposición térmica del tetrabromobisfenol A (TBBPA)**, elegido por ser el retardante de llama empleado de forma mayoritaria en residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, más concretamente en las tarjetas de circuitos impresos, uno de los ejemplos de RAEE estudiados posteriormente. Con el objetivo de estudiar la cinética de la descomposición del TBBPA se han realizado experimentos de termogravimetría en atmósfera pirolítica (nitrógeno), empleando diferentes cantidades de muestra y velocidades de calefacción (ver Artículo I). Se ha propuesto un modelo cinético de correlación que ajusta satisfactoriamente los datos experimentales considerando cinco procesos globales (proceso de vaporización y reacciones químicas), teniendo en cuenta que la vaporización de una fracción del TBBPA tiene lugar de manera simultánea a la descomposición del resto de la muestra. Como alternativa, también se ha propuesto un modelo mecanístico simplificado, que describe la descomposición pirolítica del TBBPA mediante un número mayor de reacciones. La utilidad de estos modelos radica en la posibilidad de aplicarlos al diseño de reactores de pirólisis o combustión de materiales, utilizados para la obtención de nuevos compuestos químicos o el aprovechamiento energético, respectivamente.

En una segunda fase de este estudio se analiza la formación de contaminantes en los procesos de combustión y pirólisis del TBBPA, mediante la realización de experimentos a dos temperaturas (600 y 850 °C) en un reactor horizontal a escala de laboratorio (ver Artículo II). La temperatura de 850 °C se emplea por ser la temperatura que se alcanza en la zona de post-combustión de las plantas de tratamiento térmico, mientras que la temperatura de 600 °C permite comparar la formación de contaminantes en unas condiciones de combustión peores. Estos experimentos se llevan a cabo en condiciones de oxígeno subestequiométricas con

el fin de estudiar los compuestos formados en condiciones de combustión incompleta. En este estudio se analizan las emisiones de un gran número de gases, compuestos volátiles y semivolátiles, prestando especial atención a compuestos como bromuro de hidrógeno, hidrocarburos alifáticos bromados, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), bromofenoles y dioxinas y furanos bromados.

A continuación se presenta el **Estudio de la descomposición térmica de tarjetas de circuito impreso**, que representan una de las fracciones de RAEE más complejas en cuanto a su reciclaje debido a su composición heterogénea a base de materiales orgánicos, metales y fibra de vidrio. Se estudia tanto el material original, con un elevado contenido en metales (principalmente cobre, conocido catalizador de la formación de dioxinas y furanos), como la fracción sin metal, para comparar su comportamiento. En una primera fase se aborda el análisis cinético de estos materiales en pirólisis (atmósfera de nitrógeno), pirólisis oxidativa (nitrógeno con un 10 % de oxígeno) y combustión (nitrógeno con un 20 % de oxígeno), realizando experimentos de termogravimetría a diferentes velocidades de calefacción (ver Artículo III). Además, se llevan a cabo experimentos de TG-MS (termogravimetría acoplada a espectrometría de masas) para conocer mejor el mecanismo de descomposición y obtener información acerca de los principales productos gaseosos formados. En base a los resultados, para cada muestra (con y sin metal), se propone un modelo cinético para la pirólisis y otro para la combustión, capaces de simular la descomposición térmica de estos materiales con un único conjunto de parámetros cinéticos.

En la segunda parte del estudio se pretende profundizar en el conocimiento de la descomposición térmica de estos residuos a temperaturas elevadas tanto en atmósfera inerte o pirólisis (una opción de reciclado químico, cuyo fin es obtener nuevos productos químicos) como en atmósfera oxidativa o combustión (para el aprovechamiento energético del material en instalaciones de valorización energética de residuos). Se analizan las emisiones de la descomposición térmica de la muestra de circuitos impresos, antes y después de eliminar la fracción metálica (ver Artículo

IV, pendiente de publicación). Al igual que se hiciera con el TBBPA, se llevan a cabo experimentos en un reactor horizontal de laboratorio a diferentes temperaturas (600 y 850 °C) y atmósferas (nitrógeno y aire). Los experimentos de combustión también se realizan en defecto de oxígeno, para simular la formación de contaminantes en condiciones de combustión incompleta. En este trabajo se recogen los resultados obtenidos para los siguientes compuestos: gases halógenos (Br_2 y Cl_2) y haluros de hidrógeno (HBr y HCl), óxidos de carbono, hidrocarburos ligeros, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), clorofenoles, clorobencenos, bromofenoles, dioxinas y furanos clorados (PCDD/Fs) y bromados (PBDD/Fs) y policlorobifenilos similares a dioxinas (dl-PCBs).

Durante la realización de una estancia de investigación en el Departamento de Química de la Universidad de Umeå (Suecia) se lleva a cabo el **Estudio de las emisiones de una carcasa de TV bajo estrés térmico**. El material, poliestireno de alto impacto procedente de un televisor fuera de uso, se elige por ser uno de los polímeros más abundantes en los RAEE, además de por encontrarse tratado con polibromodifenil éteres (PBDEs), retardantes de llama bromados aditivos (ver Artículo V, pendiente de publicación). Los PBDEs pueden liberarse a la atmósfera por evaporación del material de partida y también pueden dar lugar a la formación de PBDD/Fs en procesos en los que el material se somete a estrés térmico, como el causado por extrusión, moldeo o trituración, procesos empleados durante la producción y el reciclado de los polímeros. En este estudio se llevan a cabo experimentos en un reactor vertical a escala de laboratorio, sometiendo el material a diferentes temperaturas comprendidas entre 50 y 250 °C. Se recogen los resultados de los análisis de PBDEs, PBDD/Fs y PCDD/Fs tanto en el material original como en las emisiones gaseosas obtenidas para las diferentes temperaturas de tratamiento.

En los estudios anteriores se evalúa la posible formación de dioxinas y furanos bromados a partir de diferentes retardantes de llama bromados presentes en residuos electrónicos, como los PBDEs (considerados precursores directos de la

formación de PBDD/Fs) o el TBBPA (que no es un precursor directo, pero sí puede dar lugar a la formación de otros compuestos considerados como tales, como son los bromofenoles). Otra de las vías importantes en la formación de PBDD/Fs se aborda en el **Estudio de la formación de PBDD/Fs por síntesis de novo**, es decir, a partir de materiales cuya estructura no está directamente relacionada con la de las dioxinas y furanos (ver Artículo VI, aceptado para publicación). En este caso, con objeto de simular las cenizas volantes a partir de las cuales podrían formarse las PBDD/Fs en procesos de combustión, se preparan varias mezclas de carbón activo y bromuro de cobre (II) en distintas proporciones. En primer lugar se estudia la cinética de descomposición de los diferentes materiales mediante análisis termogravimétrico, para evaluar el efecto de la presencia de CuBr_2 en la reactividad del carbón. A continuación se presenta un modelo cinético para la descomposición de varias de las muestras en atmósfera oxidante (aire). Finalmente, una de las muestras es tratada a 300, 400 y 500 °C en un reactor horizontal a escala de laboratorio y se analiza la formación de PBDD/Fs, presentando los resultados obtenidos tanto en las cenizas como en las emisiones gaseosas.

SUMMARY

The decrease in manufacturing costs and the increased availability of all kinds of electronic equipment, together with the advances in technology, which make these products become quickly outdated, poses a problem of growing importance with regard to the generation of waste electrical and electronic equipment (WEEE). These must be properly processed in order to recover the valuable raw materials they contain and to ensure the protection of human health and the environment.

Most polymers found in these electronic equipments are treated with flame retardants, being the brominated ones (BFRs, from *brominated flame retardants*) the most effective flame retardants available in the plastics industry today, and therefore, the most commonly employed. Despite the ban on some of them, the amounts of these compounds in WEEE are quite high and can lead to the formation of various organic pollutants, including polybromodibenzo-*p*-dioxins and polybromodibenzofurans (PBDD/Fs), if these wastes are subjected to different thermal processes.

This Doctoral Thesis comprises the results of various studies related to thermal degradation processes of WEEE, focused on the decomposition kinetics of the materials studied and the formation of pollutants derived from these processes.

In the first place, the **Study of the thermal decomposition of tetrabromobisphenol A (TBBPA)** is presented. This compound was chosen because it is the flame retardant most commonly used in waste electrical and electronic equipment, more specifically in printed circuit boards, which are one of the WEEE studied later. In order to study the decomposition kinetics of TBBPA, a thermogravimetric analysis was performed in an inert atmosphere (nitrogen), using different sample amounts and heating rates (see Article I). First, a correlation kinetic model is proposed, which satisfactorily fits the experimental data and considers five global processes (vaporization process and chemical reactions), taking into account that the vaporization of a TBBPA fraction takes place at the same time as the decomposition of the rest of the sample. Alternatively, a simplified mechanistic model is proposed, which describes the pyrolytic decomposition of TBBPA considering a greater number of reactions. The utility of these models lies in their feasible application to the design of pyrolysis or combustion reactors of materials, used for the production of new chemical compounds or energy use, respectively.

In a second phase of this study, the formation of pollutants during combustion and pyrolysis of TBBPA is analyzed by conducting experiments at two temperatures (600 and 850 °C) in a laboratory-scale horizontal reactor (see Article II). A temperature of 850 °C is chosen because that is the temperature reached in the post-combustion zone of thermal treatment plants, while a temperature of 600 °C allows the comparison of the formation of pollutants in worse combustion conditions. These experiments are carried out under low oxygen (substoichiometric) conditions with the objective of studying the formation of compounds under conditions of incomplete combustion. This study presents the results of the analyses of a great number of gases, volatile and semivolatile compounds, paying special attention to compounds such as hydrogen bromide, brominated aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), bromophenols and brominated dioxins and furans.

The next part deals with the **Study of the thermal decomposition of printed circuit boards**, some of the most complex constituents of WEEE with regard to its recycling due to its heterogeneous composition, based on organic materials, metals and glass fiber. The original material is studied, which contains a high metal content (mainly copper, a known catalyst in the formation of dioxins and furans), and also the non-metallic fraction of the sample, in order to compare their behavior. In a first stage, a kinetic analysis of these materials is carried out in pyrolysis (nitrogen atmosphere), oxidative pyrolysis (nitrogen with 10 % of oxygen) and combustion conditions (nitrogen with 20 % of oxygen). In each case, thermogravimetric experiments are performed at different heating rates (see Article III). Furthermore, TG-MS (thermogravimetry coupled to mass spectrometry) experiments are performed to better understand the decomposition mechanism and to obtain information about the major gaseous products originated. Based on the results obtained, both a kinetic model for the pyrolysis and another one for the combustion of each sample (with and without metal) are proposed. The models are capable of simulating the thermal decomposition of these materials with a unique set of kinetic parameters.

The second part of the study aims at researching the thermal decomposition of these wastes at high temperatures in an inert atmosphere or pyrolysis (a chemical recycling option for obtaining chemical compounds), and in an oxidative atmosphere or combustion (for the energy use of the material in facilities for energy recovery from waste). Emissions from the thermal decomposition of the printed circuit boards are analyzed before and after removing the metal fraction (see Article IV, not yet published). As in the case of the TBBPA, experiments are performed in a horizontal laboratory reactor at different temperatures (600 and 850 °C) and atmospheres (nitrogen and air). Combustion experiments are also performed in the absence of oxygen in order to simulate the formation of contaminants under conditions of incomplete combustion. The results obtained for the following compounds are collected in this work: halogen gases (Br_2 and Cl_2) and hydrogen halides (HCl and HBr), carbon oxides, light hydrocarbons, polycyclic aromatic

hydrocarbons (PAHs), chlorophenols, chlorobenzenes, bromophenols, chlorinated and brominated dioxins and furans (PCDD/Fs and PBDD/Fs) and dioxin-like PCBs (dl-PCBs).

During a research stay at the Department of Chemistry at the University of Umeå (Sweden), the **Study of the emissions from a TV casing under thermal stress** is performed. The material, high impact polystyrene from a television no longer in use, is chosen for being one of the most abundant polymers found in WEEE, as well as for containing polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), which are additive brominated flame retardants (see Article V, not yet published). PBDEs can be released into the atmosphere by evaporation from the material and can also lead to the formation of PBDD/Fs during processes in which the material undergoes thermal stress, such as that caused by extrusion, molding or shredding, which are processes used during the production and recycling of polymers. In this study, experiments are carried out in a laboratory-scale vertical reactor, where the material is treated at different temperatures between 50 and 250 °C. The results of the analyses of PBDEs, PBDD/Fs and PCDD/Fs are collected, both for the untreated material and for the gaseous emissions obtained at the different treatment temperatures.

In the previous studies, an assessment is conducted on the possible formation of brominated dioxins and furans from different brominated flame retardants present in electronic waste, such as PBDEs (considered as direct precursors for the formation of PBDD/Fs) and TBBPA (which is not a direct precursor, but it can lead to the formation of other compounds considered to be so, such as bromophenols). Another important formation pathway of PBDD/Fs is addressed in the **Study of the formation of PBDD/Fs by de novo synthesis**, that is, from materials without a structural resemblance to dioxins and furans (see Article VI, accepted for publication). In this case, in order to simulate the fly ash from which PBDD/Fs could form during combustion processes, various mixtures are prepared with different proportions of activated carbon and copper(II) bromide. In a first

instance, the decomposition kinetics of the different materials is studied by thermogravimetric analysis to evaluate the effect of the presence of CuBr_2 in the reactivity of the carbon. A kinetic model is presented next for the decomposition of some of the samples in an oxidizing atmosphere (air). Finally, a sample is treated at 300, 400 and 500 °C in a laboratory-scale horizontal reactor and the formation of PBDD/Fs is analyzed, showing the results obtained both in the ash and in the gas emissions.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS

PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS

El trabajo de investigación cuyos resultados se presentan en esta Tesis Doctoral se ha realizado en el Grupo de Residuos, Pirólisis y Combustión de la Universidad de Alicante, en el marco del proyecto PROMETEO/2009/043 "Tratamiento de residuos: vías de formación de dioxinas, dioxinas bromadas, mecanismos y desarrollo de modelos cinéticos complejos?".

El objetivo fundamental de esta Tesis Doctoral consiste en el estudio de procesos de degradación térmica de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), realizándose tanto un estudio cinético como un análisis de los contaminantes generados durante estos procesos, con especial atención a la formación de dioxinas y furanos bromados. Este estudio puede ser de utilidad a la hora de evaluar las diferentes posibilidades de gestión de dichos residuos, como el reciclado o la valorización energética en instalaciones de pirólisis o combustión.

Para ello se han seleccionado como materiales de estudio los siguientes:

- Tetrabromobisfenol A (TBBPA): se trata del retardante de llama más importante en términos de volumen de producción a nivel mundial y es ampliamente utilizado en circuitos electrónicos impresos.

- Tarjetas de circuitos electrónicos impresos (procedentes de teléfonos móviles fuera de uso): representan unos de los RAEE más complejos en cuanto a su reciclado o valorización, debido a la mezcla heterogénea de polímeros, metales y fibra de vidrio en su composición. En su mayoría contienen tetrabromobisfenol A como retardante de llama bromado reactivo.
- Poliestireno de alto impacto procedente de una carcasa de TV fuera de uso: el poliestireno es el segundo plástico más empleado en productos eléctricos y electrónicos y en su mayoría contiene decabromodifenil éter (decaBDE) como retardante de llama bromado aditivo.
- Mezclas de carbón activo y bromuro de cobre (II): mezclas modelo que simulan la interacción entre las cenizas volantes de una incineradora en presencia de materiales halogenados, a fin de estudiar la formación de novo de compuestos bromados.

Los objetivos concretos que se pretende conseguir comprenden:

- 1) Estudio de la descomposición térmica del tetrabromobisfenol A:
 - Elaboración de modelos cinéticos que describan el proceso en condiciones pirolíticas.
 - Análisis de las emisiones generadas en pirólisis y combustión incompleta a escala de laboratorio.
- 2) Estudio de la descomposición térmica de tarjetas de circuito impreso, evaluando el efecto de la presencia de metales en la muestra:
 - Elaboración de modelos cinéticos que describan el proceso en condiciones pirolíticas y oxidativas.
 - Análisis de las emisiones generadas en pirólisis y combustión incompleta a escala de laboratorio.
- 3) Estudio de las emisiones de una carcasa de TV sometida a estrés térmico.
- 4) Estudio de la formación de dioxinas y furanos bromados por síntesis de novo a partir de cenizas volantes sintéticas.

En cuanto a su estructura, la presente memoria se inicia con una *Introducción*, en la que se plantea la problemática de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, dando una visión general acerca de su generación y los materiales que los componen, así como de su gestión y los riesgos de contaminación asociados a las principales opciones de reciclado, valorización y eliminación. A continuación se describen los retardantes de llama bromados, utilizados en la mayoría de equipos eléctricos y electrónicos, su producción y su situación legal actual. Se explican los fundamentos de los tratamientos térmicos de residuos, tanto pirólisis como combustión, así como los contaminantes derivados de estos procesos. Finalmente, se presenta cierta información relevante acerca de las dioxinas y furanos clorados (PCDD/Fs) y bromados (PBDD/Fs) y los policlorobifenilos (PCBs), así como sus principales vías de formación, por tratarse de compuestos con un gran interés debido a su elevada toxicidad y problemática medioambiental y que han sido analizados en diversos estudios a lo largo de esta investigación.

A continuación se describe la *Metodología* empleada, incluyendo los distintos materiales utilizados para la realización de los experimentos, así como los equipos en los que se han llevado a cabo. Se describe la metodología experimental empleada en el laboratorio y las técnicas analíticas utilizadas para llevar a cabo la determinación de las distintas familias de compuestos analizados y de los parámetros cinéticos de los modelos propuestos.

En el capítulo de *Resultados* se presenta un resumen de los principales resultados obtenidos en cada uno de los estudios que componen esta Tesis Doctoral, seguido de las principales *Conclusiones* derivadas de esta investigación.

En los *Anexos* se presentan los distintos artículos científicos que constituyen esta Tesis Doctoral, de los cuales 3 se encuentran publicados en revistas internacionales de impacto, 1 aceptado para su publicación y 2 pendientes de publicación (bajo proceso de revisión o en elaboración). Finalmente se presenta la *Bibliografía* consultada y citada a lo largo de la memoria.

Publicaciones incluidas en la presente Tesis Doctoral:

Artículo I

FONT, R.; MOLTÓ, J.; **ORTUÑO, N.** Kinetics of tetrabromobisphenol A pyrolysis. Comparison between correlation and mechanistic models. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, volume 94, pages 53-62.

Artículo II

ORTUÑO, N.; MOLTÓ, J.; CONESA, J.A.; FONT, R. Formation of brominated pollutants during the pyrolysis and combustion of tetrabromobisphenol A at different temperatures. *Environmental Pollution*, 2014, volume 191, pages 31-37.

Artículo III

ORTUÑO, N.; MOLTÓ, J.; EGEA, S.; FONT, R.; CONESA, J.A. Thermogravimetric study of the decomposition of printed circuit boards from mobile phones. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, volume 103, pages 189-200.

Artículo IV

ORTUÑO, N.; CONESA, J.A.; MOLTÓ, J.; FONT, R., Pollutant emissions during pyrolysis and combustion of waste printed circuit boards, before and after metal removal. Pendiente de publicación.

Artículo V

ORTUÑO, N.; LUNDSTEDT, S.; LUNDIN, L., Emissions of PBDD/Fs, PCDD/Fs and PBDEs from flame-retarded high-impact polystyrene under thermal stress. Pendiente de publicación.

Artículo VI

ORTUÑO, N.; CONESA, J.A.; MOLTÓ, J.; FONT, R., De novo synthesis of brominated dioxins and furans. Aceptado para publicación en *Environmental Science & Technology*.

Otras publicaciones no incluidas en la presente Tesis Doctoral:

- ♦ FONT, R.; GÓMEZ-RICO, M.F.; **ORTUÑO, N.** Analysis of the vaporization process in TG apparatus and its incidence in pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, volume 91 (1), 89-96.
- ♦ CONESA, J.A.; EGEA, S.; MOLTÓ, J.; **ORTUÑO, N.**; FONT, R. Decomposition of two types of electric wires considering the effect of the metal in the production of pollutants. *Chemosphere*, 2013, volume 91 (2), 118-123.

Estancia de investigación en el extranjero:

- ♦ Departamento de Química, Universidad de Umeå (Suecia).

Investigadores responsables: Stellan Marklund y Lisa Lundin.

Duración: 3 meses y 17 días (01/09/2011 al 17/12/2011).

Resumen de la actividad desarrollada: estudio de la degradación térmica a baja temperatura de una muestra de poliestireno de alto impacto (HIPS) con retardantes de llama bromados; análisis de la emisión de contaminantes orgánicos persistentes: dioxinas y furanos bromados y clorados, así como polibromodifenil éteres.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1 INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

1.1 RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS (RAEE)

En Europa, Eurostat estima en 2300 millones de toneladas la cantidad total de residuos generados en 2010 en la UE-27, de los cuales aproximadamente el 5 % tuvieron su origen en España (Eurostat, 2013). La Directiva Marco de Residuos (Comisión Europea, 2008a), transpuesta a la normativa española mediante la Ley 22/2011, de residuos y suelos contaminados (España, 2011), constituye el principal instrumento normativo para cambiar el enfoque de la gestión de los residuos en Europa.



Figura 1.1. Jerarquía europea en la producción y gestión de residuos

Esta Directiva refuerza el principio de jerarquía en la producción y gestión de residuos (ver Figura 1.1), según la cual, la prevención es la mejor opción de gestión seguida, y en este orden, de la preparación para la reutilización, del reciclado, de otras formas de valorización (incluida la energética) y por último de la eliminación (el depósito en vertedero entre otras).

Dadas las especiales características de los aparatos eléctricos y electrónicos (AEE o EEE, del inglés *Electrical and Electronic Equipment*) en cuanto a su volumen, variedad de los materiales que los componen y peligrosidad de algunos componentes, junto con el incremento en su consumo, tanto a nivel domiciliario como profesional, surge la necesidad de dictar normas específicas para garantizar una adecuada gestión de estos equipos una vez convertidos en residuos (RAEE o WEEE, del inglés *Waste Electrical and Electronic Equipment*).

Este tipo de residuo se rige por la Directiva europea 2002/96/CE sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (Comisión Europea, 2003a), conocida como Directiva RAEE, cuyos objetivos son prevenir su generación, reducir su eliminación y la peligrosidad de sus componentes, fomentar la reutilización de los aparatos y la valorización de sus residuos y determinar una gestión adecuada tratando de mejorar la eficacia de la protección ambiental. Esta norma incorpora la exigencia de realizar una recogida selectiva y establece que los residuos sean transportados y tratados en instalaciones que garanticen una correcta gestión usando las mejores técnicas disponibles de tratamiento, valorización y reciclaje.

Además, estos residuos están sujetos a la Directiva europea 2002/95/CE sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos (Comisión Europea, 2003b), conocida como la Directiva de Restricción de Sustancias Peligrosas (RuSP o RoHS, del inglés *Restriction of Hazardous Substances*). Esta norma restringe el uso de determinados metales pesados (plomo, mercurio, cadmio y cromo VI) y algunos retardantes de llama (polibromobifenilos y polibromodifenil éteres) en la fabricación de equipos eléctricos y electrónicos, con el objetivo de provocar su sustitución por otras más

seguras e incrementar las posibilidades de reciclado de los RAEE y su rentabilidad económica, así como disminuir el impacto negativo sobre la salud de los trabajadores en las instalaciones de reciclado.

La transposición de ambas directivas al marco normativo español se realizó mediante el Real Decreto 208/2005 sobre aparatos eléctricos y electrónicos y la gestión de sus residuos (España, 2008). La finalidad de esta norma es establecer medidas para prevenir la generación de residuos procedentes de estos aparatos y reducir su eliminación y la peligrosidad de sus componentes, así como regular su gestión para mejorar la protección del medio ambiente. Sienta las bases para la creación de los Sistemas Integrados de Gestión (SIGs), entidades sin ánimo de lucro formadas por los productores para garantizar la recogida al final de la vida útil del producto puesto en el mercado nacional.

Ambas directivas europeas han sido recientemente actualizadas. En primer lugar mediante la adopción de la Directiva 2011/65/UE (Comisión Europea, 2011), que pretende mejorar la claridad de los productos cubiertos por la actual Directiva RAEE y su categorización, así como mejorar la eficacia en la recogida selectiva de los RAEE, para que sean tratados y preparados para la reutilización con las mejores técnicas y por personal preparado y formado para desarrollar esta tarea de forma segura. Además, introduce el marcado CE y los requisitos relativos a la declaración de conformidad en el ámbito de la utilización de sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos.

En segundo lugar, la Directiva 2012/19/UE (Comisión Europea, 2012) introduce objetivos más estrictos de recogida y reciclaje de estos residuos. La norma reconoce que, a pesar de las restricciones impuestas por la Directiva RoHS, las sustancias peligrosas contenidas en los AEE constituyen un problema importante durante la fase de gestión de los residuos, y el grado de reciclado de RAEE es insuficiente, causando la pérdida de recursos valiosos. Entre otras novedades, establece la obligación de utilizar en todo momento las mejores técnicas de reciclaje, así como la introducción de controles más estrictos para impedir el envío de cargamentos

ilegales a terceros países donde el tratamiento de los residuos eléctricos y electrónicos pone en peligro la salud de los trabajadores y el medio ambiente.

El Real Decreto 219/2013 sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos (España, 2013) transpone al ordenamiento jurídico español la Directiva 2011/65/UE, mientras que la transposición de la Directiva 2012/19/UE se ha diferido a otro real decreto, aún pendiente de aprobación.

Según estas normativas, se definen los aparatos eléctricos y electrónicos como *“todos los aparatos que para funcionar debidamente necesitan corriente eléctrica o campos electromagnéticos, y los aparatos necesarios para generar, transmitir y medir tales corrientes y campos, y que están destinados a utilizarse con una tensión nominal no superior a 1000 voltios en corriente alterna y 1500 voltios en corriente continua”*.

Además, se definen los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos como *“todos los aparatos eléctricos y electrónicos que pasan a ser residuos de acuerdo con la definición que consta en el artículo 3, apartado 1, de la Directiva 2008/98/CE (es decir, cualquier sustancia u objeto del cual su poseedor se desprenda o tenga la intención o la obligación de desprenderse); este término comprende todos aquellos componentes, subconjuntos y consumibles que forman parte del producto en el momento en que se desecha”*.

1.1.1 Generación de RAEE

La industria electrónica ha experimentado un crecimiento significativo en las últimas décadas, y los aparatos eléctricos y electrónicos se encuentran presentes en todos los aspectos de nuestra vida diaria, proporcionando a la sociedad mayor comodidad, salud y seguridad, facilitando la adquisición y el intercambio de información. Debido a la constante expansión del mercado y a los ciclos de innovación cada vez más breves, la sustitución de estos aparatos se acelera rápidamente, convirtiéndose en una creciente fuente de residuos.

El actual problema de la generación de RAEE ha sido reflejado detallada y gráficamente en un mapa mundial de basura electrónica presentado recientemente por la Iniciativa StEP (Solving the E-Waste Problem), una asociación de organizaciones adscritas a la ONU (Organización de Naciones Unidas), empresas, gobiernos, entidades no gubernamentales e instituciones científicas (StEP, 2013). Según los expertos, en 2012 se fabricaron casi 64.8 millones de toneladas (Mt) de este tipo de equipos, con una generación de 48.9 Mt de residuos electrónicos, equivalente a 7 kg por cada habitante del planeta. Además, predicen que en 2017 la cifra de estos residuos aumentará hasta 65.4 Mt, representando un incremento global del 33 % en tan sólo cinco años.

Según esta misma fuente, las cifras de AEE introducidos en el mercado en Europa ascendieron a 12.3 Mt en 2012, a las que España contribuyó con 1.1 Mt. En cuanto a la generación de RAEE, en Europa se alcanzaron 9.9 Mt, de los cuales España generó 0.8 Mt, el equivalente a 18 kg por habitante.

De acuerdo con un estudio de la Universidad de las Naciones Unidas (Huisman, 2008), los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos suponen la fracción de residuos que más crece en el ámbito de la Unión Europea (referido a UE-27), previendo un crecimiento del 2.5 - 2.7 % anual para los RAEE totales (domésticos y no domésticos), que alcanzarían cerca de 12.3 Mt para el año 2020 en estos países.

WEEE-Forum, entidad que agrupa a los principales gestores de RAEE (seis de ellos españoles) de 24 países de Europa, publica periódicamente datos referentes a la introducción en el mercado de AAE (Figura 1.2), así como la cantidad de RAEE recogidos (Figura 1.3). Lamentablemente, según su último informe (WEEE-Forum, 2014) España sigue a la cola en la recogida selectiva de residuos eléctricos y electrónicos; sólo se tiene constancia de la recogida de 2.9 kg/habitante en 2012, que representa un 24 % de los aparatos eléctricos y electrónicos puestos en el mercado.

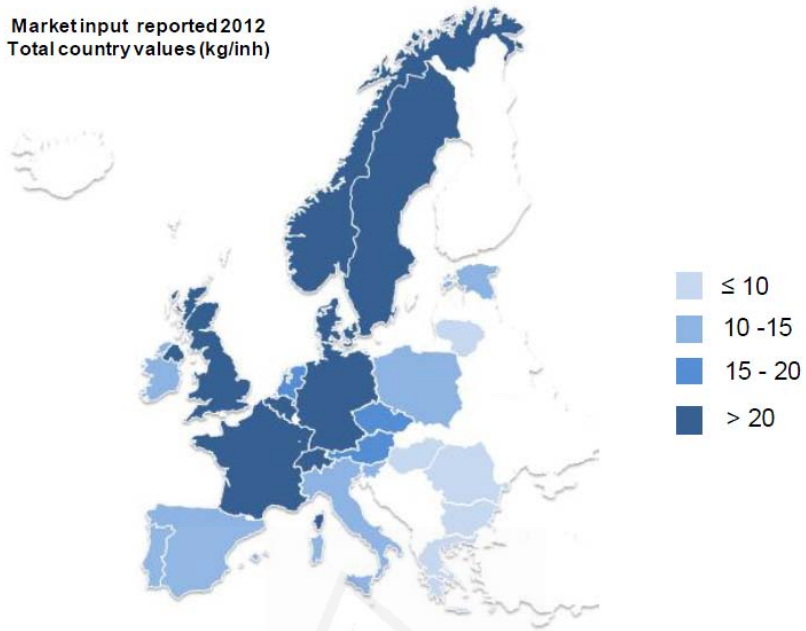


Figura 1.2. Aparatos eléctricos y electrónicos puestos en el mercado en Europa en 2012 (kg/habitante) (WEEE-Forum, 2014)

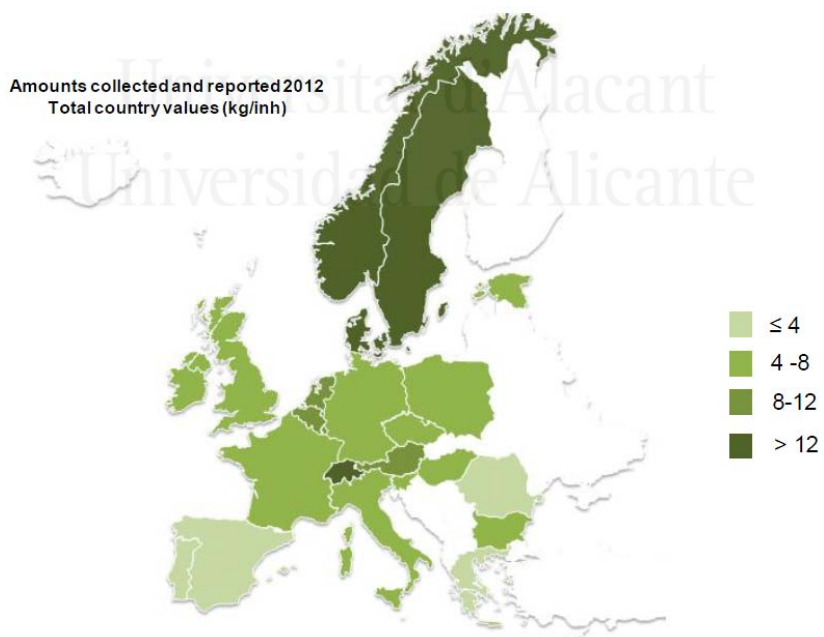


Figura 1.3. Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos recogidos en Europa en 2012 (kg/habitante) (WEEE-Forum, 2014)

A este respecto, la Directiva 2012/19/UE exige que se recojan un mínimo de 4 kg/habitante y año de RAEE de hogares particulares. A partir de 2016, el índice mínimo de recogida será del 45 % (responsabilidad del productor) sobre la base del peso total de RAEE recogidos. A partir de 2019, este porcentaje deberá aumentarse hasta el 65 % de los RAEE introducidos en el mercado o el 85 % de los RAEE generados en el país.

De los datos ofrecidos por la oficina estadística de la Comisión Europea (Eurostat, 2014) en materia de gestión de RAEE, se puede observar que de las diez categorías establecidas por la anterior directiva, los grupos del 1 al 4 suponen casi un 95 % de los residuos recogidos (ver Figura 1.4). Los objetivos de valorización, así como de reciclado y reutilización establecidos para cada una de estas categorías se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Objetivos mínimos de valorización establecidos por la Directiva 2012/19/UE

Categorías de AAE	Valorización		Reciclado y reutilización	
	hasta agosto 2015	agosto 2015 - agosto 2018	hasta agosto 2015	agosto 2015 - agosto 2018
Grandes electrodomésticos y máquinas expendedoras (categorías 1 y 10)	80 %	85 %	75 %	80 %
Pequeños electrodomésticos, aparatos de alumbrado, herramientas eléctricas y electrónicas, juguetes o equipos deportivos y de ocio (categorías 2, 5, 6, 7 y 9)	70 %	75 %	50 %	55 %
Equipos de informática y telecomunicaciones y aparatos electrónicos de consumo y paneles fotovoltaicos (categorías 3 y 4)	75 %	80 %	65 %	70 %
Lámparas de descarga de gas	n.a.	n.a.	80 %	80 %

n.a.: no aplica

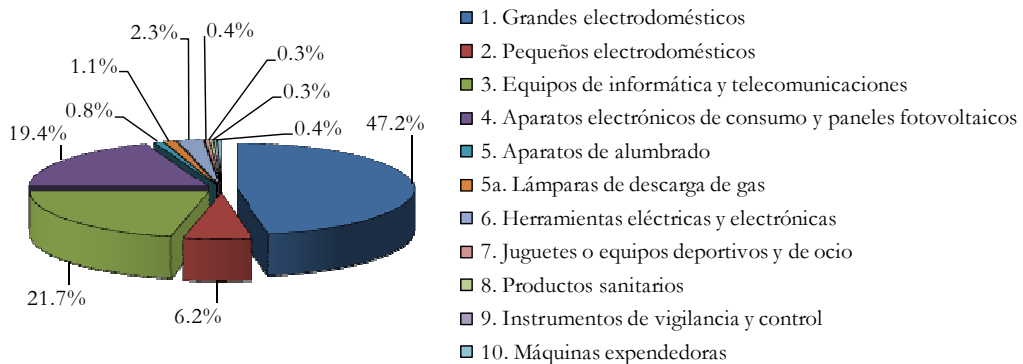


Figura 1.4. Composición de los RAEE recogidos en Europa en 2010 (% peso) (Eurostat, 2014)

1.1.2 Composición

La amplia gama de materiales que componen los RAEE hace que sea difícil dar una composición global de esta corriente de residuos. Muchos estudios consideran la existencia de cinco categorías de materiales: metales ferrosos, metales no ferrosos, vidrio, plásticos y otros materiales. La composición de las principales categorías de RAEE de acuerdo a esta clasificación puede observarse en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Principales materiales encontrados en los RAEE (% peso) (ICER, 2000)

Categoría	Metales ferrosos	Metales no ferrosos	Vidrio	Plástico	Otros
Electrodomésticos grandes	61 %	7 %	3 %	9 %	20 %
Electrodomésticos pequeños	19 %	1 %	0 %	48 %	32 %
Equipos informáticos	43 %	0 %	4 %	30 %	23 %
Telecomunicaciones	13 %	7 %	0 %	74 %	6 %
Televisores, radios, etc.	11 %	2 %	35 %	31 %	21 %
Lámparas de descarga de gas	2 %	2 %	89 %	3 %	4 %

En la Figura 1.5 se muestra una estimación de la composición de los RAEE realizada por el European Topic Centre on Sustainable Consumption and Production (ETC/SCP, 2003). Según estos datos, el hierro y el acero son los materiales más frecuentes y suponen aproximadamente la mitad del peso total de los RAEE (47.9 %). Los plásticos son el segundo componente principal, con un 20.6 % sobre el peso total. Los metales no ferrosos, incluyendo metales preciosos,

representan aproximadamente el 13 % (con un 7 % de cobre), mientras que el vidrio representa un 5.4 %.

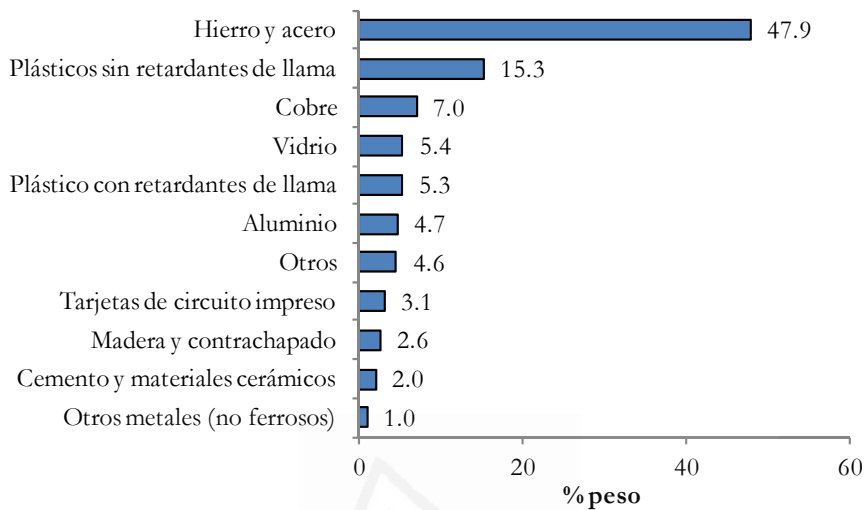


Figura 1.5. Estimación de la composición de los RAEE (ETC/SCP, 2003)

Tarjetas de circuito impreso

Las tarjetas de circuito impreso (PCB, del inglés *printed circuit board*) son el medio para sostener mecánicamente y conectar eléctricamente componentes electrónicos, a través de rutas o pistas de material conductor, grabados en hojas de cobre laminadas sobre un sustrato no conductor.

Forman parte de un gran número de aparatos eléctricos y electrónicos (habitualmente televisores, reproductores, ordenadores y teléfonos móviles, aunque también otros aparatos, como lavadoras, coches o módems) y se estima que constituyen aproximadamente el 6 % del peso total de RAEE, que supone más de 500000 toneladas de placas de circuito impreso generadas en la Unión Europea al año (Das, 2009). Sin embargo, debido a la mezcla heterogénea de materiales plásticos, metales y fibra de vidrio resultan particularmente difíciles de reciclar, alcanzándose tasas de reciclaje bajas, de alrededor del 15 % (Goosey, 2002; Williams, 2010).

Los materiales presentes en los circuitos impresos pueden agruparse en las siguientes fracciones (Li, 2012; Ogunniyi, 2009):

- *Metales* (~ 40 %): incluyen Cu, Al, Fe, Sn, Co, In, Sb, Zn, Ni, Cd y metales preciosos como Ag, Au, Pd y Pt.
- *Materiales cerámicos* (~ 30 %): principalmente sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), además de óxido de calcio (CaO) y de magnesio (MgO).
- *Polímeros* (~ 30 %): poliestireno (PS), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC) y resinas epoxi o fenólicas con retardantes de llama.

Además de la complejidad de su composición, pueden contener un importante número de sustancias peligrosas (AEA, 2004):

- *Plomo*: contenido en las soldaduras y algunos componentes de la placa.
- *Antimonio*: contenido en algunos tipos de soldadura de plomo.
- *Berilio*: contenido en pequeñas cantidades en una aleación de cobre-berilio (típicamente 98 % Cu y 2 % Be) utilizada en los conectores.
- *Cadmio*: presente en pequeñas cantidades en contactos e interruptores.
- *Retardantes de llama bromados*: mayoritariamente tetrabromobisfenol A (TBBPA), empleado en más del 90 % de las placas de circuito impreso más comunes (tipo FR-4, Flame-Retardant #4, basadas en fibra de vidrio).

El principal motor económico para el reciclaje de esta fracción de residuos reside en la fracción metálica, por su alto contenido en cobre y metales preciosos. La fracción no metálica, que contiene retardantes de llama bromados y restos de metales pesados, ha sido frecuentemente tratada mediante combustión a cielo abierto (con el riesgo potencial de formación de dioxinas y furanos bromados) o disposición en vertedero (con el peligro de contaminación por lixiviación de metales y retardantes de llama). Por tanto, el correcto reciclaje de ambas fracciones de las tarjetas de circuito impreso fuera de uso se ha convertido en un gran desafío, no sólo para lograr la recuperación de los materiales valiosos que contienen, sino también para asegurar la protección de la salud humana y el medio ambiente.

Plásticos

Según cifras de la Asociación Europea de Fabricantes de Plásticos (APME, 2001), en el año 2000 se fabricaron 13.6 Mt de productos eléctricos y electrónicos en Europa Occidental, de las cuales 2.7 Mt eran plásticos (19.7 %). Para este mismo año, la producción de residuos plásticos procedentes de AEE se estimó en 0.78 Mt, representando un 17.7 % del total de 4.4 Mt de RAEE generados; este porcentaje es cercano al 20.6 % presentado anteriormente (Figura 1.5).

Por sectores, los equipos de informática y telecomunicaciones consumieron el 40 % de los plásticos utilizados en la fabricación de AEE, los grandes electrodomésticos el 33 %, los aparatos electrónicos de consumo el 15 % y los pequeños electrodomésticos el 10 %. Como se ha comentado, estas mismas categorías representan más del 90 % de los RAEE recogidos en la actualidad (Figura 1.4) y, por tanto, son las principales fuentes de plástico en el flujo de residuos.

En cuanto a la diversidad material, los tipos de plástico cuantitativamente más relevantes en los AEE parecen ser los polímeros estirénicos, como ABS (incluyendo SAN y ASA) y poliestireno (HIPS, en particular), que representan el 52 % en peso, seguidos de polipropileno y poliuretano (Figura 1.6).

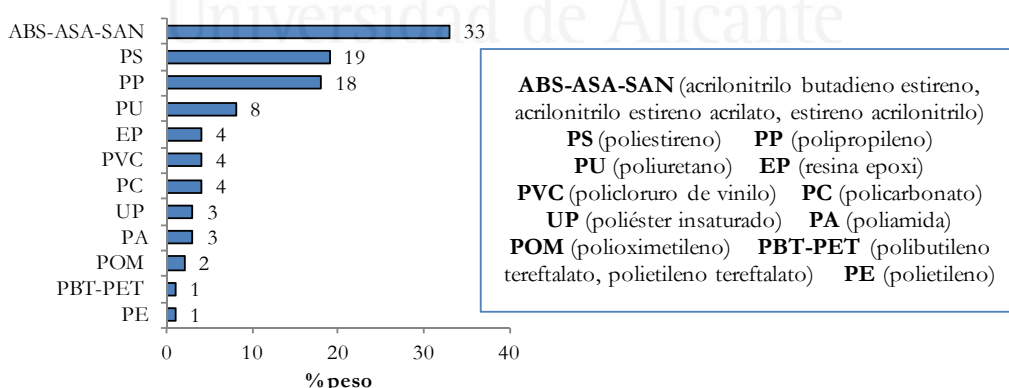


Figura 1.6. Tipos de plástico empleados en aparatos eléctricos y electrónicos en 2000 en Europa Occidental (APME, 2001)

Los plásticos pueden entrañar ciertos riesgos en sí mismos o contener sustancias peligrosas como aditivos (Tsydenova, 2009):

- *Policloruro de vinilo (PVC)*: utilizado en aislamiento de cables.
- *Cadmio*: presente en pequeñas cantidades en los estabilizadores térmicos para PVC.
- *Ftalatos*: usados como plastificantes en el PVC.
- *Retardantes de llama bromados*: utilizados para reducir la inflamabilidad en multitud de plásticos.

En el caso del PVC, ampliamente utilizado para el recubrimiento de cables eléctricos, el motivo de preocupación es la presencia de cloro en su estructura y, por tanto, el potencial para producir dioxinas y furanos clorados en caso de quema incontrolada, unido a la presencia de sustancias tóxicas como cadmio y ftalatos, que pueden liberarse al medio ambiente.

En cuanto a los retardantes de llama, los más empleados en los plásticos que conforman los AEE son el decabromodifenil éter (decaBDE) en el poliestireno de alto impacto (HIPS) y el octabromodifenil éter (octaBDE) y TBBPA en el ABS; también se pueden encontrar pequeñas cantidades de pentabromodifenil éter (pentaBDE) y polibromobifenilos (PBB) entre los residuos “históricos” (aquellos procedentes de productos comercializados antes del 13 de agosto de 2005) (AEA, 2004). Como ya se ha comentado para el caso de las tarjetas de circuito impreso, la presencia de estos compuestos puede dar lugar a la formación de productos de combustión incompleta (incluidas dioxinas y furanos bromados u otros productos más tóxicos que los originales, como polibromodifenil éteres de bajo grado de bromación y diferentes bromofenoles) durante los procesos de incineración y reciclado de los residuos que los contienen.

Así, la correcta gestión de estas dos importantes fracciones de los RAEE presentadas es fundamental para evitar la emisión de sustancias perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana. De hecho, la Directiva 2012/19/UE

(Comisión Europea, 2012) establece en su Anexo VII (Tratamiento selectivo de materiales y componentes de RAEE) la obligatoriedad de extraer de todos los RAEE recogidos de modo separado los siguientes componentes (entre otros):

- tarjetas de circuitos impresos para teléfonos móviles, en general, y otros dispositivos si la superficie de la tarjeta de circuitos impresos tiene más de 10 centímetros cuadrados.
- plásticos que contengan materiales retardantes de llama bromados.

1.1.3 Gestión de RAEE y riesgos asociados

En la Figura 1.7 se muestra un esquema general de tratamiento de RAEE, que puede variar en función de las características específicas del tipo de residuo a tratar.

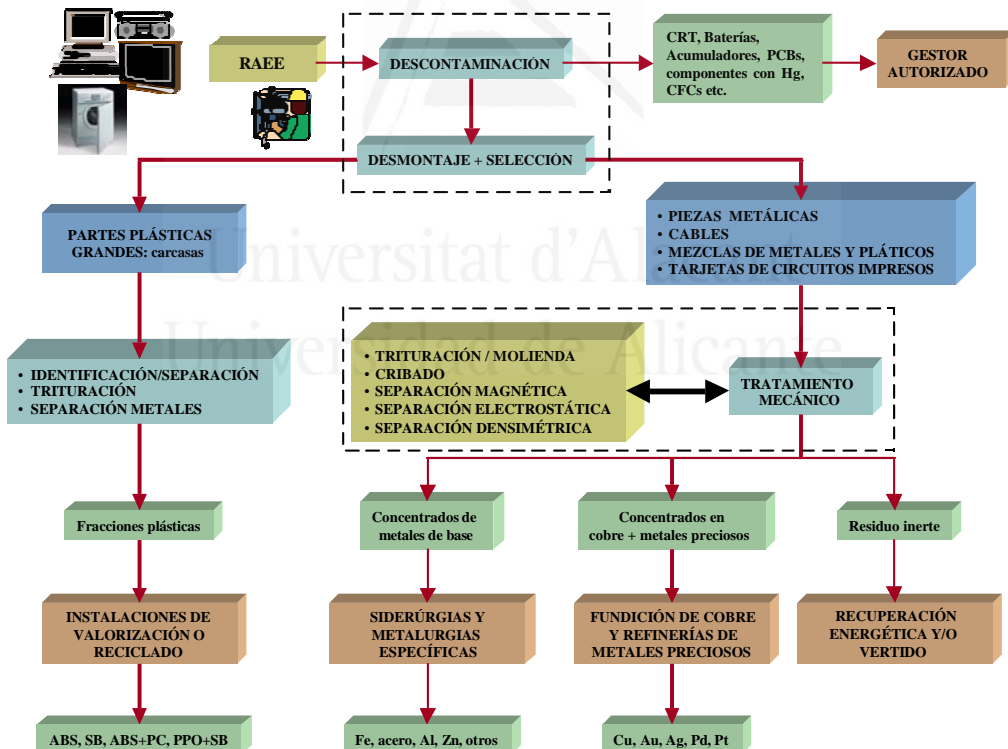


Figura 1.7. Esquema general de tratamiento de RAEE (GAIKER-IK4, 2007)

El tratamiento incluye etapas de descontaminación, desmontaje selectivo, línea de tratamiento para las partes plásticas grandes y tratamiento mecánico para el resto de partes y materiales. Como resultado del proceso se obtienen fracciones homogéneas de plásticos y diversos concentrados metálicos que se destinan a las siderurgias y metalurgias específicas.

Como se ha visto anteriormente, la presencia de sustancias peligrosas en AEE vincula inevitablemente la eliminación de RAEE con ciertos riesgos potenciales para la salud humana y el medio ambiente, que se resumen a continuación.

Reciclado

De manera general, el reciclado de los RAEE puede dividirse en las siguientes etapas (Cui, 2008):

- i) Desmontaje selectivo: para separar los componentes peligrosos o valiosos.
- ii) Concentración: mediante procesos mecánicos/físicos y/o metalúrgicos, para preparar los materiales para el proceso de refinado.
- iii) Refinado: transformación mediante procesos químicos (metalúrgicos), para permitir que los materiales recuperados vuelvan a su uso original.

– Desmontaje

Puede realizarse de manera manual o mecánica, o combinando ambas técnicas; desmontar a mano resulta más caro, pero se consigue recuperar una mayor cantidad de materiales reutilizables y las sustancias peligrosas se extraen con mayor eficacia (ACRR, 2003).

El riesgo involucrado en este paso radica en la posibilidad de que alguna de las sustancias peligrosas se libere al medio. Además, debe garantizarse la total eliminación de los componentes peligrosos para evitar contaminación en etapas posteriores (Tsydenova, 2009).

– Procesos mecánicos

Los procesos mecánicos se emplean generalmente durante la etapa de concentración, cuando los distintos metales y materiales contenidos en los RAEE se liberan y se separan en distintas fracciones. Pueden incluir diversas combinaciones de las operaciones siguientes (GAIKER-IK4, 2007): trituración y molienda para reducir tamaños y liberar los materiales, cribado, separación con imanes de metales magnéticos (como el hierro), separación por corrientes de Foucault para recuperar metales no magnéticos (como el aluminio), separación electrostática corona para la recuperación de metales en mezclas complejas de materiales muy molidos, separación por diferencia de peso específico,... Varios autores han publicado revisiones exhaustivas sobre el reciclado mecánico de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (Cui, 2003; Huang, 2009).

Los principales peligros de los métodos mecánicos están asociados con el polvo generado durante los procesos de reducción de tamaño (trituración, molienda,...), que puede seguir presente durante los posteriores procesos de separación. Este polvo puede contener plásticos, metales, materiales cerámicos y sílice, y supone un riesgo de inhalación y exposición cutánea para los trabajadores, así como un riesgo de contaminación del medio ambiente (MJC, 2004).

El caso de los plásticos con retardantes de llama bromados es especialmente preocupante, pues el calentamiento producido durante los procesos de trituración o molienda puede causar la formación de dioxinas y furanos bromados (Weber, 2003).

– Procesos metalúrgicos

Los procesos metalúrgicos se utilizan en las etapas de concentración y refinado de la cadena de reciclaje. Mediante estos procesos los metales se funden (procesos pirometalúrgicos) o se disuelven (procesos hidrometalúrgicos), consiguiendo separarlos en base a sus propiedades químicas y metalúrgicas.

Los procesos *pirometalúrgicos* (como la incineración, pirólisis, fundición en horno de arco de plasma o en alto horno, sinterización, fusión y reacciones en fase gas a alta temperatura) se han convertido en métodos habituales para la recuperación de metales no ferrosos y metales preciosos a partir de los RAEE en las últimas décadas (Cui, 2008).

El riesgo asociado a estos procesos reside en las emisiones de vapores de metales, en particular los de bajo punto de fusión, como Cu, Cd, Pb, etc. Además, cuando se alimentan residuos electrónicos, la presencia de halógenos (como cloro del PVC y bromo de los retardantes de llama) puede dar lugar a formación de dioxinas y furanos halogenados, a menos que las instalaciones estén diseñadas a tal efecto y dispongan de sistemas para el tratamiento de gases (Hagelüken, 2006).

Los procesos *hidrometalúrgicos* consisten en una primera etapa de lixiviación ácida, neutra o básica del material sólido, seguida de una etapa de purificación para eliminar impurezas y finalmente una etapa de precipitación para separar el metal valioso de la disolución (Cui, 2008).

Con respecto a la contaminación, estos métodos suelen emplear soluciones ácidas (ácido sulfúrico concentrado y peróxido a temperaturas elevadas, y también cianuro de hidrógeno en algunos casos) con el consiguiente riesgo de exposición a vapores ácidos y generación de efluentes ácidos y aguas residuales con metales.

Incineración

Una de las estrategias para hacer frente a la gran cantidad de RAEE generados es la incineración de la fracción combustible de los residuos, ya sea para reducir su volumen antes de su vertido, para aprovechar el alto contenido energético de los residuos plásticos como combustible alternativo o para concentrar los metales valiosos en las cenizas residuales para que puedan ser recuperadas posteriormente (Tsydenova, 2009).

A pesar de que es preferible optar por las diferentes vías de reciclado, la incineración con recuperación energética puede ser una alternativa a considerar para las fracciones de plástico que no pueden reciclarse.

El proceso de incineración de RAEE tiene como impactos ambientales la emisión de sustancias peligrosas a causa de la presencia de metales pesados (cadmio, plomo, mercurio), que pueden liberarse a la atmósfera o contaminar el suelo, por la infiltración de lixiviados de cenizas a aguas subterráneas ocasionados por la disposición de las cenizas generadas en el proceso (Allsopp, 2001). Asimismo, si la incineración no tiene lugar en condiciones óptimas y con un adecuado control de los gases generados, existe el riesgo de emisión de compuestos halogenados, incluyendo dioxinas y furanos.

Disposición en vertedero

Los riesgos asociados a la disposición en vertedero de RAEE se deben a la gran variedad de sustancias que contienen, siendo el principal problema en este contexto la posible lixiviación, la evaporación de sustancias peligrosas, así como los incendios incontrolados producidos por aumentos de temperatura locales.

Como consecuencia del vertido de RAEE se pueden generar lixiviados de mercurio, de policlorobifenilos de condensadores, de retardantes de llama bromados o cadmio del plástico (GAIKER-IK4, 2007). Otro aspecto preocupante es la vaporización del mercurio que también se encuentra en los RAEE o la liberación de compuestos derivados, como el metilmercurio. Además, en los vertederos se pueden producir incendios incontrolados, provocando la emisión de compuestos extremadamente tóxicos debido a la presencia de una gran variedad de sustancias peligrosas (ACRR, 2003). Ni siquiera en los vertederos controlados, con revestimientos impermeables y sistemas de recogida de lixiviados, existe la garantía de eliminar por completo los riesgos de contaminación. Lógicamente, los impactos ambientales potenciales son considerablemente más altos cuando los RAEE se disponen en vertederos incontrolados.

1.2 RETARDANTES DE LLAMA

Los incendios accidentales suponen un grave problema en términos de pérdidas económicas, sufrimiento humano y, en caso extremo, muerte. La idea de disminuir la probabilidad de incendio con agentes químicos está documentada desde el año 450 a. C., cuando los egipcios usaban alúmina para reducir la inflamabilidad de la madera. Más tarde, sobre el año 200 a. C., los romanos utilizaron una mezcla de alúmina y vinagre para reducir la combustibilidad de la madera (Hindersinn, 1990).

En nuestra sociedad, la demanda de consumo de nuevos materiales y de productos innovadores ha causado un dramático incremento de la producción de materiales poliméricos sintéticos, muchos de los cuales son más susceptibles de combustión que los materiales tradicionales, como la madera, el cristal o los materiales metálicos (Janssen, 2005). En respuesta a esta situación, la industria química ha desarrollado retardantes de llama comerciales; se trata de productos químicos que reducen la posibilidad de ignición, disminuyendo la inflamabilidad de un amplio conjunto de productos textiles, plásticos, materiales de construcción y equipos eléctricos y electrónicos utilizados con fines industriales y domésticos (Alaee, 2002). Finalmente, los retardantes de llama se han convertido en el segundo mayor aditivo (después de los colorantes) empleado en la industria de los plásticos (Tullo, 2000).

Hoy en día, existen más de 175 tipos diferentes de retardantes de llama, que son generalmente clasificados según su composición química:

- halogenados (normalmente bromados o clorados).
- fosforados (como el fosfato de trifenilo).
- nitrogenados (como la melamina y derivados).
- inorgánicos (como el trihidrato de alúmina).

En la Figura 1.8 se muestra la importancia de los principales tipos de retardantes de llama en cuanto a su uso, según un informe de la organización CEFIC-EFRA (European Chemical Industry Council - European Flame Retardants Association) basado en datos de SRI Consulting (Fink, 2005).

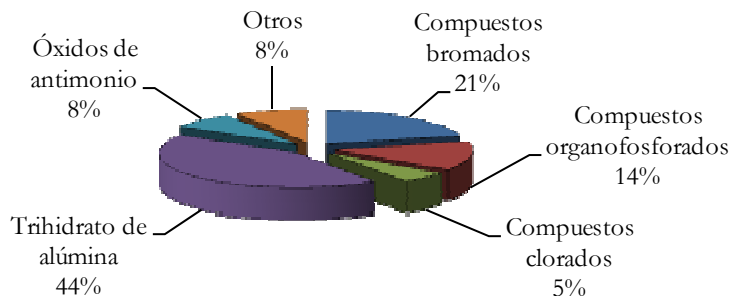


Figura 1.8. Distribución del consumo mundial de retardantes de llama en 2004 (Fink, 2005)

1.2.1 Mecanismo de acción

Los materiales sólidos no arden directamente, sino que primero deben descomponerse por calentamiento para desprender gases inflamables, que se queman con el oxígeno del aire. De lo contrario, se queman lentamente y a menudo se autoextinguen, especialmente si tiene lugar la formación de cenizas, que forman una barrera que previene el acceso de la llama al material subyacente. Sin embargo, de forma general, los materiales se queman enérgicamente, pues una vez inflamados el calor generado rompe las moléculas sólidas de cadena larga en moléculas más pequeñas que se liberan en forma de gases. La llama se mantiene por la acción de radicales de alta energía (H^{\bullet} y OH^{\bullet} en fase gas), que descomponen las moléculas para dar carbono libre, que puede reaccionar con el O_2 para producir CO y CO_2 , generando energía calorífica (CEFIC-EFRA, 2002).

Los *retardantes de llama halogenados* (que contienen átomos de F, Cl, Br o I) actúan eliminando los radicales H^{\bullet} y OH^{\bullet} de la fase gas de la llama. Esto ralentiza o evita el proceso de combustión, reduciendo la generación de calor y la producción de más material gaseoso inflamable.

El mecanismo que tiene lugar es el siguiente: al exponerse a elevadas temperaturas, la molécula retardante de llama desprende el halógeno correspondiente como radicales libres (Cl^{\bullet} , Br^{\bullet} ,...) que reaccionan con las moléculas de hidrocarburos (gases inflamables) para dar haluro de hidrógeno, que reacciona con los radicales de alta energía H^{\bullet} y OH^{\bullet} para dar agua y radicales X^{\bullet} , de mucha menor energía, que

vuelven a estar disponibles para iniciar un nuevo ciclo de eliminación de radicales $H\cdot$ y $OH\cdot$. Por tanto, la efectividad de estos retardantes de llama depende del haluro de hidrógeno formado y aumenta en el orden $I > Br > Cl > F$ (Troitzsch, 1983).

Los retardantes de llama basados en flúor y yodo no se utilizan en la práctica. El flúor no es efectivo como radical interceptor en fase gas por su fuerte enlace con el carbono; por el contrario, el yodo está unido al carbono muy débilmente, de forma que el aporte de energía necesario para su liberación es muy pequeño; en consecuencia, el efecto de retardación de la llama no se aprecia en el rango de temperaturas de la combustión. De los otros dos halógenos, el bromo es más efectivo, pues su enlace más débil con el carbono le permite actuar en un punto más favorable del proceso de combustión. Como el cloro se desprende en un rango de temperaturas más amplio que el bromo, el HCl está presente en la zona de llama a menor concentración y es menos efectivo. El HBr se libera en un rango de temperaturas más estrecho, resultando en concentraciones óptimas en la zona de llama (Steingiser, 1972).

1.2.2 Retardantes de llama bromados (BFRs)

Los compuestos ignífugos bromados o “retardantes de llama bromados” (BFRs, del inglés *brominated flame retardants*) comprenden un grupo muy diverso de compuestos orgánicos, en los que uno o más átomos de hidrógeno son reemplazados por bromo, hasta alcanzar entre un 50 - 95 % en peso de bromo.

Pueden clasificarse estructuralmente en: *aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos*. En general, los compuestos halogenados alifáticos son más fáciles de degradar térmicamente y menos resistentes a la temperatura que los compuestos aromáticos, que pueden ser empleados en termoplásticos a temperaturas bastante altas sin necesidad de estabilizadores y a temperaturas muy altas con estabilizadores, siendo los aromáticos los más usados por este motivo (WHO, 1997).

Dependiendo de su presencia en el producto final, los retardantes de llama bromados se pueden clasificar en compuestos *aditivos* o *reactivos* (Christensen, 2001; WHO, 1997).

Por un lado, los BFRs *aditivos* como los polibromodifenil éteres (PBDEs), polibromobifenilos (PBBs) o hexabromociclododecano (HBCD) simplemente se mezclan o disuelven en el material (antes, durante o después de la polimerización), por lo que pueden liberarse fácilmente del mismo durante su fabricación y/o uso (WHO, 1997); estos compuestos pueden pasar al medio ambiente y se pueden bioacumular en la sangre, en la leche materna y en tejidos grasos de animales y humanos, y se sabe que pueden afectar al desarrollo del sistema nervioso y causar desajustes hormonales (AESAN, 2012).

Por el contrario, los BFRs *reactivos* como el tetrabromobisfenol A (TBBPA) se enlazan covalentemente al polímero durante el proceso de fabricación y, por tanto, no son liberados al medio ambiente tan fácilmente como los aditivos. Además, son menos lipofílicos y muestran un metabolismo mucho más rápido debido a sus grupos OH⁻ (AESAN, 2012).

Los retardantes de llama aditivos se usan frecuentemente en combinación con un aditivo *sinérgico* como el trióxido de antimonio (Sb₂O₃). Por sí solos, los aditivos sinérgicos no tienen una acción retardante de llama perceptible, pero al ser utilizados junto con los BFRs producen un notable aumento en la potencia del retardante de llama (WHO, 1997). Sin embargo, a la vez que mejoran la resistencia al fuego, los aditivos sinérgicos pueden incrementar la formación de productos de combustión incompleta, como dioxinas y furanos halogenados (Dumler, 1990).

Por su importancia en esta Tesis, a continuación se resumen las características principales de dos de estos tipos de BFRs: PBDEs y TBBPA.

Polibromodifenil éteres (PBDEs)

Los PBDEs presentan en su estructura dos anillos aromáticos unidos por un enlace éter (C-O-C), con el resto de posiciones ocupadas por entre 1 y 10 átomos de bromo (ver Figura 1.9).

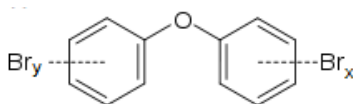


Figura 1.9. Estructura general de los PBDEs (x e y toman valores de 1 a 5)

En función del número de átomos de bromo y su posición en los grupos fenilo, existen 209 posibles congéneres, tratándose de homólogos aquellos que presentan un mismo grado de bromación (desde mono- hasta decabromados), aunque no todos tienen aplicación en productos comerciales.

Industrialmente, los PBDEs se producen por la bromación directa del óxido de difenilo bajo ciertas condiciones, dando como resultado una mezcla de congéneres de distintos grados de bromación. Dentro de las formulaciones comerciales de PBDEs destacan las siguientes mezclas técnicas (Alaee, 2003; WHO, 1994):

- *mezcla decaBDE*: polvo blanco, con un 83 % en peso de bromo, compuesto por un 97 % de decaBDE y un 3 % de nonaBDEs.
- *mezcla octaBDE*: polvo blanco, con un 79 % en peso de bromo, compuesto por un 44 % de heptaBDEs y un 31 - 35 % de octaBDEs, pero también hexa-, nona- y decaBDE en menor proporción.
- *mezcla pentaBDE*: líquido viscoso, con un 70 % en peso de bromo, compuesto por un 41 - 42 % de tetraBDEs, un 44 - 45 % de pentaBDEs y un 6 - 7 % de hexaBDEs.

En relación a sus propiedades fisicoquímicas, los PBDEs presentan bajas presiones de vapor a temperatura ambiente, siendo los congéneres con mayor grado de bromación los más pesados y consecuentemente menos volátiles (Tittlemier, 2001). Presentan altos coeficientes de partición octanol-agua, considerándose sustancias

lipofílicas, especialmente los PBDEs más bromados. Teniendo en cuenta estas propiedades, cuando entran en el medio ambiente presentan tendencia a unirse a la fracción orgánica del material particulado (Environment Canada, 2006).

Son bioacumulables y resistentes a la degradación ya sea química, física o biológica (de Wit, 2002; Kuosmanen, 2002). El destino ambiental de los PBDEs depende del grado de bromación de la molécula; así, los congéneres menos bromados (tetra y penta) se presentan con mayor probabilidad en el aire, mientras que los más pesados predominan en sedimentos, lodos o polvo (Birnbaum, 2004). El transporte de estas partículas por arrastre del aire explica la gran distribución que pueden sufrir estos compuestos (Alaee, 2003). En muestras ambientales predominan los congéneres tetra- a hexaBDEs, pues el decaBDE es susceptible de sufrir degradación y producir PBDEs de menor grado de bromación (North, 2004).

Una de las fuentes potenciales de emisiones de PBDEs la constituyen las industrias que los aplican a sus productos, como la industria automovilística, textil o electrónica (Sellström, 1999). Además, al tratarse de compuestos utilizados como aditivos, pueden liberarse a la atmósfera por evaporación del material de partida o lixiviar al medio ambiente durante el uso, reciclaje o eliminación de dichos materiales al final de su vida útil. No existe demasiada información sobre la emisión de PBDEs en procesos de combustión de residuos (Wyrzykowska-Ceradini, 2011), pero se sabe que pueden dar lugar a la formación de dioxinas y furanos bromados bajo ciertas condiciones en diversos procesos térmicos (Weber, 2003).

Tetrabromobisfenol A (TBBPA)

El 4,4'-isopropilideno-bis(2,6-dibromofenol), también designado habitualmente como 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA), presenta en su estructura dos anillos fenólicos con dos átomos de bromo en cada uno (ver Figura 1.10).

Industrialmente, el TBBPA se produce mediante la bromación de bisfenol A en presencia de un solvente, como por ejemplo metanol (Covaci, 2009). Es un polvo

cristalino blanco (o incoloro), que contiene casi un 60 % en peso de bromo. Su punto de fusión es cercano a 180 °C y su punto de ebullición 316 °C. Presenta una presión de vapor muy baja, así como baja solubilidad en agua, siendo muy soluble en metanol o acetona (WHO, 1995). En comparación con los PBDEs más pesados, el TBBPA presenta una mayor volatilidad y un carácter menos lipofílico.

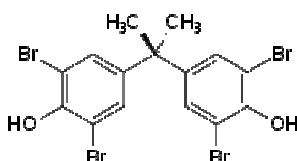


Figura 1.10. Estructura química del TBBPA

Aunque puede usarse como aditivo en polímeros como el ABS, más del 90 % de la producción de TBBPA se emplea como intermedio de reacción en la fabricación de resinas epoxi y de policarbonato para circuitos impresos, donde queda unido covalentemente al polímero (Alaee, 2003; WHO, 1995). Así, su liberación de los productos que lo contienen es mucho menos pronunciada que en el caso de los BFRs aditivos, encontrándose concentraciones mucho menores en muestras de polvo, aire y alimentos. Como consecuencia, la exposición humana al TBBPA a través de la inhalación de aire, la ingestión de polvo y la dieta es mucho menos importante (Covaci, 2009).

Respecto a la presencia de este compuesto en la biota, los datos encontrados son muy limitados, lo que parece ser una consecuencia de su baja vida media en el aire, agua y sedimentos, indicando un bajo potencial de bioacumulación (WHO, 1995).

Sin embargo, varios estudios acerca de la descomposición de materiales plásticos con TBBPA como agente ignífugo han comprobado que se forman como subproductos otros compuestos fenólicos que pueden constituir por sí mismos un problema medioambiental importante, como bromofenoles e incluso dioxinas y furanos bromados (Barontini, 2006; Grause, 2008).

1.2.3 Producción y usos

Los primeros compuestos bromados empleados como agentes ignífugos fueron los polibromobifenilos, introducidos en el mercado a principios de la década de los 70. Más tarde, comenzaron a comercializarse otros compuestos como los PBDEs o el TBBPA. Sin embargo, es ya en la década de los 90 cuando se dispara la demanda y producción de los BFRs, debido en gran parte al auge en el desarrollo de productos eléctricos y electrónicos (Alaee, 2003).

Dado el limitado número de fabricantes y la política de confidencialidad que impera en este tipo de empresas, la información detallada sobre las cantidades de producción de BFRs no es fácilmente accesible. En la Figura 1.11 se muestra el uso relativo de los distintos tipos de retardantes de llama bromados, según datos publicados por BSEF (Bromine Science and Environmental Forum), donde se observa que los productos comerciales TBBPA y decaBDE fueron los más empleados en 2001. En cuanto al TBBPA, el consumo anual mundial se estimó en 119600 t, de las cuales 11600 t fueron utilizadas por la industria europea, mientras que para el decaBDE la producción ascendió a 56150 t mundiales, con un consumo europeo de 7600 t (BSEF, 2003).

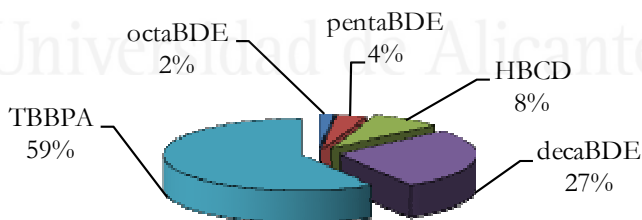


Figura 1.11. Distribución del consumo mundial de los principales BFR en 2001 (BSEF, 2003)

Actualmente, la información con respecto a la producción de los principales BFRs es escasa. Según un informe de la Autoridad de Control de la Contaminación de Noruega (Norwegian Pollution Control Authority), el uso global total de BFRs en 2005 fue de 311000 t, alcanzando en 2008 las 410000 t, debido principalmente al aumento de consumo en Asia (Harju, 2008).

En relación a la importancia en el uso de BFRs por sector, la Figura 1.12 muestra la distribución para el año 2001. Como se ha comentado anteriormente, la principal aplicación de BFRs es en aparatos eléctricos o electrónicos, pero también se encuentran en productos textiles y en materiales de construcción (BSEF, 2001).

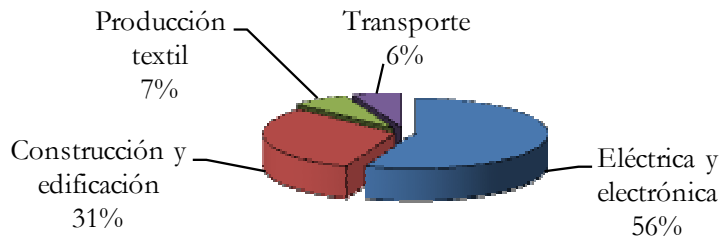


Figura 1.12. Distribución del consumo de BFRs por industrias en 2001 (BSEF, 2001)

En los productos de la industria electrónica, que acapara el mayor consumo de BFRs, éstos se emplean en cuatro aplicaciones principales: tarjetas de circuitos impresos, componentes como conectores y relés, carcasas plásticas y cubierta de cables (ver Figura 1.13).

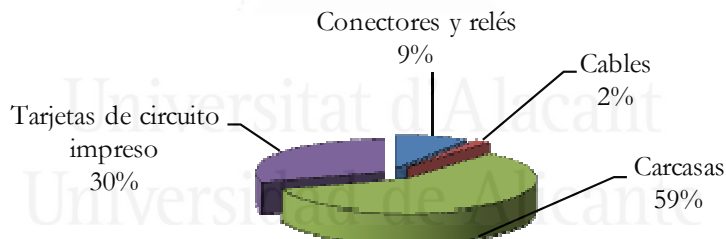


Figura 1.13. Consumo de BFRs en la industria electrónica (BSEF, 2001)

La Tabla 1.3 muestra información más detallada de los usos de los BFRs, según el tipo de productos comerciales en los que se emplean.

Debido a la preocupación por los efectos toxicológicos y de contaminación ambiental que presentan estos compuestos, reflejada en una regulación cada vez más restrictiva en cuanto a su uso (como se verá en el apartado siguiente), la tendencia actual es la de intentar reducir el consumo de BFRs, reemplazándolos por compuestos ignífugos no halogenados.

Tabla 1.3. Principales ejemplos de aplicaciones de los BFRs mayoritarios (Janssen, 2005)

Nombre químico	Productos típicos
Pentabromodifenil éter (PentaBDE, PeBDE o Penta)	Espumas de poliuretano: colchones, cojines, muebles tapizados y otros envases de espuma. Relleno de alfombras, imitación de madera, pinturas, paneles de aislamiento de sonido, pequeños componentes electrónicos, recubrimientos de tela, resinas epoxi, cintas transportadoras.
Octabromodifenil éter (OctaBDE, OBDE u Octa)	Plástico de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS): carcasas para máquinas de fax, ordenadores y otros aparatos electrónicos. Adornos de automóviles, teléfonos, carcasas de aparatos de cocina, piezas de pequeña electrónica, equipos de audio y vídeo, productos de control remoto.
Decabromodifenil éter (DecaBDE, DBDE o Deca)	Plástico de poliestireno de alto impacto (HIPS): carcasas para televisores, ordenadores, equipos de audio y otros pequeños equipos electrónicos. Teléfonos móviles. Diversos plásticos: policarbonatos, resinas de poliéster, poliamidas, cloruro de polivinilo, polipropileno, tereftalatos (PBT y PET) y caucho. Tapicería (sofás, sillas de oficina, revestimientos), pinturas, cables de goma, de iluminación (paneles, tomas de luz), detectores de humo, material eléctrico (conectores, cables, fusibles, cajas, interruptores), asientos de estadios.
Tetrabromobisfenol A (TBBPA)	Retardante de llama reactivo: resinas epoxi y de policarbonato. Placas de circuitos impresos en electrónica (96 %), carcasas de equipos de oficina. Retardante de llama aditivo: plásticos diversos, papel y textiles. Carcasas de ordenadores, monitores, TV, equipos de oficina, revestimientos adhesivos en papel y textiles.
Hexabromociclododecano (HBCD)	Diversos plásticos: poliestireno (EPS, XPS), HIPS, polipropileno. Textiles y parte posterior de alfombras, televisiones y carcasas de ordenador, textiles en automóviles, materiales de construcción (paneles aislantes, bloques de construcción, aislamiento térmico, techos), espuma para tapizados, aglutinantes para látex.

1.2.4 Legislación aplicable

En 1989 se adoptó el Convenio de Basilea sobre el Control de Movimientos Transfronterizos de Residuos Peligrosos y su Eliminación, aunque no entró en vigor hasta 1992. En los anexos del texto de dicho Convenio, se incluye a los polibromobifenilos como residuos que deben ser controlados y se designan como peligrosos a todos aquellos residuos que los contengan.

En 1995 tuvo lugar en Esbjerg el encuentro interministerial de la IV Conferencia del Mar del Norte, en el que participaron siete Estados miembros de la Unión Europea y la Comisión. Los ministros de Medio Ambiente participantes decidieron, mediante la denominada Declaración de Esbjerg, *“empezar las acciones necesarias para sustituir los retardantes de llama bromados por productos menos peligrosos”*.

En este mismo año, los fabricantes a nivel mundial de BFRs firmaron junto con la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico) un compromiso voluntario por parte de las industrias implicadas en la utilización y producción de BFRs, para la eliminación paulatina de PBBs y PBDEs (OECD, 1995).

Posteriormente, la Comisión OSPAR (Comisión Oslo-París para la Protección del Medio Marino del Atlántico Noreste) en su convención de 1998 estableció las directrices para el control de la emisión de sustancias peligrosas al medio marino, incluyendo ciertos retardantes de llama bromados como los PBDEs (OSPAR Commission, 2001). Continuando con esta estrategia, en la Convención OSPAR 2005 se incluye al TBBPA dentro de las sustancias de acción prioritaria (OSPAR Commission, 2005).

En Europa, la Directiva Marco del Agua (Comisión Europea, 2000b), que entró en vigor en 2000, incluye el octaBDE y el decaBDE como sustancias a vigilar, mientras que clasifica el pentaBDE como sustancia prioritaria, lo que significa que cualquier emisión al medio acuático debe cesar antes de 2020.

En el marco de la Unión Europea se han realizado evaluaciones de los riesgos asociados a estas formulaciones de PBDEs, confirmando la necesidad de su sustitución por otros compuestos menos perjudiciales (Comisión Europea, 2000a, 2003d, 2004c). En este sentido, la Organización Mundial de la Salud (OMS o WHO, del inglés *World Health Organization*) recomienda la sustitución de los BFRs por otros compuestos no halogenados (WHO, 1997).

La Directiva europea 2002/95/CE, actualizada recientemente por la Directiva 2011/65/UE o Directiva RoHS, prohíbe el uso de PBBs y PBDEs en aparatos eléctricos y electrónicos debido a sus demostrados efectos nocivos en la salud humana.

En 2005, mediante la Decisión 2005/717/CE (Comisión Europea, 2005), el decaBDE fue objeto de una exención sobre la restricción de su aplicación en polímeros. Sin embargo, en abril de 2008, el Tribunal de Justicia de las Comunidades Europeas anuló la Decisión de exención a este respecto. Desde julio de 2008 se vuelve a aplicar la restricción original de utilización del decaBDE en aparatos eléctricos y electrónicos, pero se permite su uso en otras aplicaciones. En EE. UU. y Canadá, la producción y las ventas de decaBDE se eliminaron voluntariamente a finales de 2012, con la excepción de sus aplicaciones en materia militar y de transporte. Además, se adquirió el compromiso de eliminación del decaBDE en todas las aplicaciones para finales de 2013 (US EPA, 2012).

En cuanto a las mezclas comerciales pentaBDE y octaBDE, la Unión Europea decidió prohibir la comercialización y uso de estas sustancias en cualquier aplicación a partir de agosto de 2004, mediante la adopción de la Directiva 2003/11/CE, que limita la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos (Comisión Europea, 2003c). En EE. UU. el único productor de penta- y octaBDE dejó de producirlas voluntariamente a finales del año 2004.

Por su parte, el TBBPA fue sometido a un análisis de riesgos en la Unión Europea (Comisión Europea, 2008b), concluyendo que no presenta riesgos para la salud humana, y tampoco riesgos para el medio ambiente cuando es usado de manera reactiva. Actualmente, el TBBPA no está restringido en EE. UU, ni en Europa bajo ninguna legislación.

1.3 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE RESIDUOS

Como se ha indicado en el apartado 1.1, en nuestra sociedad se generan cada día más residuos, fruto de la actividad industrial y del aumento del nivel de vida de la población, resultando absolutamente necesario buscar las herramientas o los procesos más adecuados para un correcto tratamiento de estos residuos.

1.3.1 Pirólisis

La pirólisis consiste en la descomposición fisicoquímica de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. Estrictamente, la pirólisis se realiza en ausencia de oxígeno, aunque en ocasiones se emplea en un sentido más amplio para describir los cambios provocados por la acción del calor incluso en presencia de oxígeno y antes de que éste intervenga (pirólisis oxidativa).

Como productos de la pirólisis se obtienen gases (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , CO y otros hidrocarburos ligeros), líquidos (alquitranes, aceites, acetona, ácido acético, compuestos oxigenados, etc.) y un residuo carbonoso, cuyas cantidades relativas dependen del residuo a tratar y de los parámetros de operación seleccionados.

Los parámetros más determinantes en la composición y rendimiento de los productos químicos que resultan de la pirólisis son los siguientes:

- *Composición* de la materia a pirolizar, tanto por la contribución de cada elemento al total (análisis elemental) como por la estructura de la materia.
- *Temperatura*, que por un lado favorece la ruptura de moléculas complejas para dar otras más sencillas (craqueo térmico), mientras por otro favorece las reacciones de ciclación de moléculas aromáticas para dar estructuras más grandes (pirosíntesis).
- *Humedad*, relacionada indirectamente con la temperatura, pues el calor destinado a la evaporación del agua puede provocar que la pirólisis se realice a una temperatura menor de la deseada o más lentamente.

- *Velocidad de calefacción*, que marca la diferencia entre una pirólisis suave (controlada por la reacción química, con una mayor generación de residuo sólido) y una pirólisis flash (controlada por la transmisión de calor, con un mayor rendimiento de gases y líquidos).
- *Tiempo de residencia de los gases*, que debe ser suficientemente alto para permitir que tengan lugar las reacciones de craqueo de los alquitranes.
- Otros factores: cantidad de muestra, tamaño de partícula y empleo de catalizadores.

Cuando el proceso de descomposición térmica tiene lugar a presión y temperatura elevadas y lleva implícita una oxidación parcial de la materia por parte de aire o vapor de agua, para la obtención de gas de síntesis convertible en metanol, se habla de *gasificación*. En el rendimiento y selectividad de los productos de la gasificación intervienen los mismos parámetros que en la pirólisis, junto con otros tales como la relación entre el aire o vapor de agua utilizado con respecto al caudal de alimento.

1.3.2 Combustión

La combustión es un proceso exotérmico en el que se hace reaccionar un material con oxígeno a altas temperaturas, liberándose energía química del combustible en forma de calor.

Se suele emplear el término *incineración* para referirse a la combustión de residuos, aunque normalmente se habla de *combustión* si el fin principal es la obtención de energía y de *incineración* si el objetivo es la destrucción del residuo. La tendencia actual es que todas las instalaciones de incineración de residuos estén diseñadas para la recuperación de la energía liberada en la combustión del residuo en forma de electricidad o calor, hablándose en este caso de *valorización energética*.

Con respecto a los parámetros que influyen en la composición y rendimiento de los productos obtenidos, además de todos los considerados en la pirólisis, en la combustión debe tenerse en cuenta la *concentración de oxígeno*.

En condiciones ideales (buena mezcla de combustible y aire junto con el tiempo de residencia adecuado a altas temperaturas), la combustión proporciona una buena conversión de la materia en vapor de agua y CO₂, limitando las emisiones de contaminantes debidas a la combustión incompleta (comentados a continuación).

1.3.3 Formación de contaminantes en procesos térmicos

Los procesos de tratamiento térmico de residuos presentan una serie de ventajas respecto a otros métodos, como son la reducción de los residuos (70 % en masa y 90 % en volumen, por término medio), la inertización (destrucción de la contaminación biológica y de los compuestos orgánicos tóxicos), la recuperación del poder calorífico del residuo y el reemplazo de combustibles fósiles para la generación de energía.

Sin embargo, la incineración de residuos produce contaminantes que pueden causar más daño al medio ambiente que otras formas de tratamiento de residuos. Los contaminantes derivados de los procesos de combustión se pueden dividir en tres grandes grupos (Hester, 1994):

Residuos sólidos o cenizas

En función de su origen, pueden tratarse de:

- *Cenizas de fondo o escoria*: suponen la mayor parte de las cenizas (75 - 90 %) y proceden de la parrilla del horno de combustión; contienen óxidos inorgánicos, metales pesados de baja volatilidad y materia carbonosa residual.
- *Cenizas volantes*: proceden de los sistemas de eliminación de partículas de los gases por vía seca (ciclones, precipitadores electrostáticos y filtros); además de partículas inorgánicas pueden contener metales pesados volátiles y productos tóxicos de combustión incompleta.

Residuos acuosos

Tienen su principal origen en los sistemas de limpieza de los gases de salida del proceso, por lo que los contaminantes que aparecen son los mismos que los presentes en los gases de combustión.

Emisiones a la atmósfera

Son la fuente de contaminación más importante de las instalaciones de combustión y las responsables, entre otros factores, del rechazo social hacia este tipo de instalaciones. Se pueden clasificar del siguiente modo (Hester, 1994):

- Partículas sólidas.
- Gases ácidos.
- Metales pesados.
- Productos de combustión incompleta.

1.3.3.1 Partículas sólidas

Las partículas sólidas emitidas por las instalaciones de combustión tienen varios orígenes:

- cenizas volantes arrastradas por los gases de emisión.
- condensación de compuestos metálicos evaporados.
- hollín (producto final de las reacciones de aromatización).

Las partículas emitidas se clasifican según su tamaño en partículas gruesas o finas. En cuanto a los efectos tóxicos sobre la salud, las partículas más grandes se depositan en la parte exterior del sistema respiratorio, mientras que las partículas de diámetro inferior a 10 micras, denominadas PM10 o material particulado respirable, pueden introducirse en la parte más interna del sistema respiratorio produciendo enfermedades respiratorias. Las partículas de diámetro menor a 2.5 micras, denominadas PM2.5 o partículas finas, se adhieren en las paredes más estrechas del sistema respiratorio, causando efectos más severos en la salud que las partículas más

grandes. Desde el punto de vista de contaminación atmosférica, las partículas de menor tamaño pueden producir efectos contaminantes por sí mismas (aumento del efecto invernadero, dificultan la fotosíntesis...), mientras que las de mayor tamaño sirven de medio de transporte de otros contaminantes.

1.3.3.2 Gases ácidos

Los gases ácidos (CO_2 , SO_2 , HCl , HF , HBr) son consecuencia de la presencia de cloro, bromo, flúor y azufre en los residuos y en los combustibles empleados. La formación de estos gases es síntoma de una combustión completa, por lo que son productos deseables cuando hay una combustión, pudiendo reducir su emisión mediante el tratamiento de los gases de salida o el control de los materiales y combustibles utilizados. La formación de estos gases ácidos tiene un efecto negativo sobre la atmósfera (lluvia ácida) y sobre la salud (son irritantes), por lo que su emisión está limitada.

En este grupo también se incluye a los NO_x , que se producen como consecuencia de la oxidación del nitrógeno presente en los compuestos orgánicos, pudiéndose formar también en la combustión a temperaturas elevadas (superiores a $1100\text{ }^\circ\text{C}$) mediante la oxidación del nitrógeno atmosférico. Los óxidos de nitrógeno, junto con otros compuestos orgánicos volátiles, son los responsables del denominado “smog fotoquímico”.

1.3.3.3 Metales pesados

Algunos metales pesados (cadmio, plomo, talio, mercurio), metales de transición (cromo, cobalto, cobre, manganeso, níquel, vanadio...) y otros elementos como antimonio o arsénico, se encuentran presentes en un gran número de residuos. Tanto ellos como sus compuestos pueden evaporarse a las temperaturas a las que trabajan los hornos de combustión, emitiéndose a la atmósfera en forma de aerosoles o micropartículas. Se les atribuyen, en general, efectos de contaminación ambiental, toxicidad y ecotoxicidad.

1.3.3.4 Productos de combustión incompleta

Los productos de combustión incompleta o pirolíticos se pueden dividir en dos grandes grupos, dependiendo de la concentración en la que se encuentren en los gases de salida:

- *Macrocontaminantes*: generados en mayores concentraciones.
- *Microcontaminantes*: que se forman en menores cantidades pero debido a su alta toxicidad tienen una gran importancia medioambiental.

En la Figura 1.14 se muestra un esquema de la clasificación de los distintos tipos de productos de combustión incompleta.

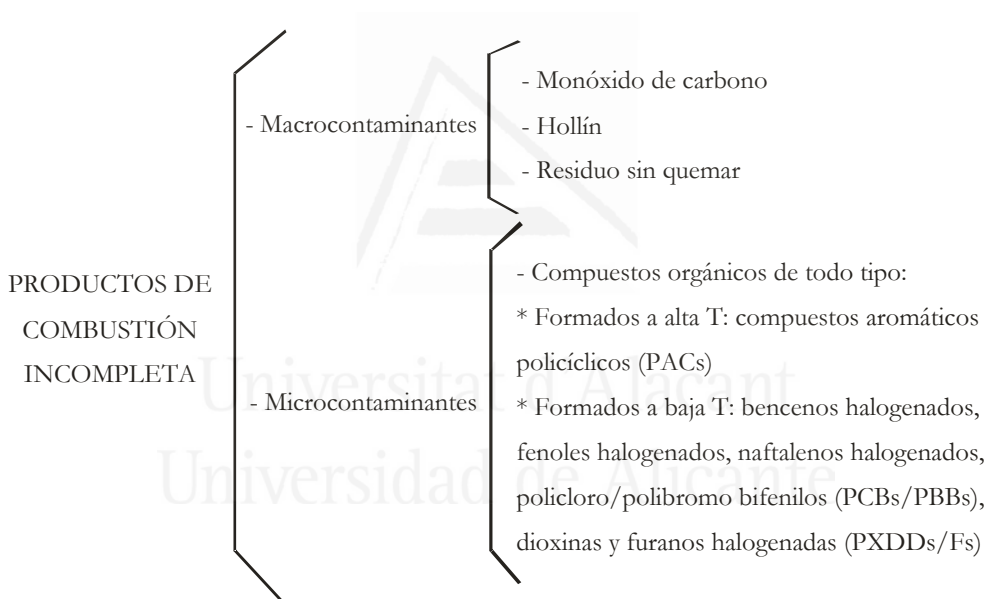


Figura 1.14. Clasificación de los productos de combustión incompleta

Dentro del primer grupo se encuentran el monóxido de carbono, el hollín y los restos del residuo sin quemar. El monóxido de carbono es el producto que aparece en mayor proporción y, como tal, es un indicador de la eficacia de la combustión, trabajándose en las instalaciones de combustión en condiciones tales que no se supere el 0.1 % de CO en volumen. El hollín es un producto final resultado de las reacciones pirolíticas que sufre la materia carbonosa y forma parte de las cenizas

volantes, pudiendo adsorber sobre su superficie a otros compuestos. El residuo sin quemar hace referencia a la materia sólida carbonosa residual que no ha reaccionado totalmente.

En cuanto al segundo grupo, los microcontaminantes orgánicos tienen una gran importancia medioambiental debido a su elevada toxicidad. Estos compuestos pueden tener dos orígenes: pueden formar parte del residuo incinerado y haber escapado a la combustión, o pueden haberse generado como resultado de los procesos térmicos en el interior del horno. En general, la primera vía se considera despreciable frente a la segunda, ya que, a las temperaturas normales de combustión, se produce la degradación de la mayoría de los compuestos.

Dependiendo de la zona del sistema en la que se generan, se pueden clasificar en:

- *Compuestos formados en la zona de altas temperaturas (650 - 1200 °C)*, como consecuencia de reacciones complejas en fase gas de tipo radicalarias.
- *Compuestos formados en la zona de bajas temperaturas (200 - 500 °C)*, como consecuencia de reacciones catalizadas por las partículas sólidas en fase gas.

Compuestos formados a altas temperaturas

Fundamentalmente se trata de compuestos aromáticos policíclicos (PACs) con dos o más anillos bencénicos, formados como consecuencia de reacciones de pirosíntesis o craqueo de los compuestos orgánicos pesados a altas temperaturas (Atal, 1997). Los hidrocarburos ligeros (metano, etileno, acetileno, etc.) pueden reaccionar entre sí para dar lugar a compuestos aromáticos de un anillo (benceno, tolueno, estireno, etc.) a partir de los cuales tiene lugar la formación de PACs. Cuando los PACs alcanzan tamaños mayores (varios cientos de umas) se unen entre ellos mediante fuerzas de coalescencia formando el hollín.

De entre ellos, los compuestos más estudiados son los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, del inglés *polycyclic aromatic hydrocarbons*), formados únicamente por hidrógeno y carbono. Constituyen un grupo formado por más de 100 sustancias

químicas diferentes, de carácter lipofílico, sólidos a temperatura ambiente, formados como resultado de una combustión incompleta en procesos tanto naturales como antropogénicos. Estos últimos son los más importantes, incluyendo centrales térmicas de carbón, sistemas de calefacción domésticos con madera y carbón, plantas de producción de aluminio o sistemas de incineración.

Respecto al control de emisiones, los 16 PAHs que se muestran en la Figura 1.15 son considerados como tóxicos prioritarios según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, 1998). De entre éstos compuestos, 4 han sido también catalogados como sustancias sujetas a reducción de emisiones en Europa (Comisión Europea, 2004b, a): benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3-cd)pireno.

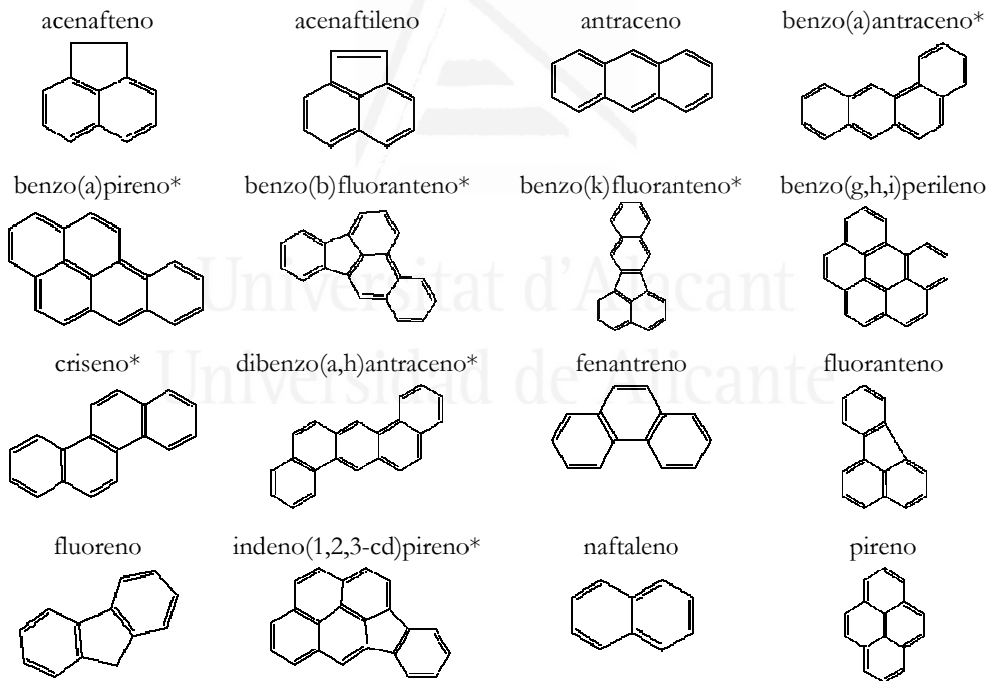


Figura 1.15. PAHs incluidos en la lista de contaminantes prioritarios por la US EPA (US EPA, 1998) (*) 7 PAHs considerados cancerígenos

Compuestos formados a bajas temperaturas

De entre los compuestos minoritarios generados en la zona de bajas temperaturas o zona de postcombustión, destacan los compuestos aromáticos halogenados tales como los clorobencenos (ClBzs), clorofenoles (ClPhs), policloronaftalenos (PCNs), policlorobifenilos (PCBs), policlorodibenzo-*p*-dioxinas y policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs); así como sus análogos bromados: bromobencenos (BrBzs), bromofenoles (BrPhs), polibromonaftalenos (PBNs), polibromobifenilos (PBBs), polibromodibenzo-*p*-dioxinas y polibromodibenzofuranos (PBDD/Fs).

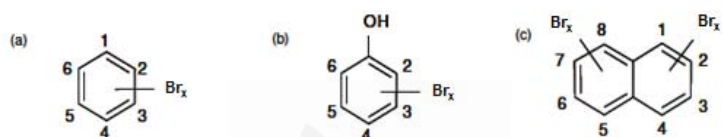


Figura 1.16. Estructura general de los BrBzs (a), BrPhs (b) y PBNs (c)

Las dioxinas y furanos y algunos compuestos similares como los PCBs representan el grupo de compuestos de mayor interés debido a su gran toxicidad y problemática medioambiental, por ello se tratan con más detalle en el siguiente apartado.

1.4 PCDD/Fs, PBDD/Fs y PCBs

Policlorodibenzo-*p*-dioxinas y dibenzofuranos (PCDD/Fs)

Las dioxinas y furanos, o simplemente dioxinas, son los nombres comunes que reciben dos grupos de sustancias organocloradas: las policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs) y los policlorodibenzofuranos (PCDFs). Su estructura consiste en dos anillos bencénicos unidos entre sí mediante dos átomos de oxígeno (PCDDs) o mediante un átomo de oxígeno y un enlace C-C (PCDFs). Cada uno de los carbonos de los ciclos puede sustituir uno o varios átomos de hidrógeno por un átomo de cloro (ver Figura 1.17).

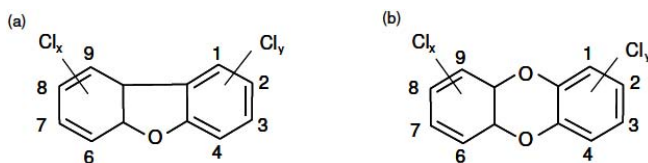


Figura 1.17. Estructura química de los PCDFs (a) y las PCDDs (b) (x e y toman valores de 1 a 4)

En función del número de átomos de cloro se habla de los distintos homólogos (desde mono- hasta octaclorados) y dentro de cada grupo de homólogos se encuentran los distintos isómeros, que se diferencian por la posición de los átomos de cloro unidos a los diferentes carbonos. Así, el número total de congéneres posibles es de 210, de los cuales 75 son PCDDs y 135 PCDFs.

Debido a su similitud estructural, a causa de la planaridad que les confiere la unión de dos anillos bencénicos a través de los átomos de oxígeno, dioxinas y furanos presentan propiedades fisicoquímicas similares. Ambos son sólidos cristalinos a temperatura ambiente, incoloros, con puntos de fusión y de ebullición elevados. Presentan una elevada estabilidad térmica y química y un marcado carácter lipofílico, lo que les convierte en contaminantes altamente persistentes y bioacumulables en tejidos grasos (WHO, 1989).

En las últimas décadas el interés por el estudio de estos compuestos ha crecido de forma considerable. Una de las principales razones que ha motivado este interés ha sido el carácter altamente tóxico que algunas dioxinas han demostrado poseer en estudios realizados con animales de laboratorio. Otra de las razones que han convertido a las dioxinas en un foco de atención permanente lo constituye el hecho de que ocasionalmente a lo largo de los últimos años, se han visto involucradas en diferentes incidentes de contaminación ambiental que han tenido una amplia repercusión pública (WHO, 2010).

Las PCDD/Fs no tienen ninguna aplicación práctica, a excepción de uso en investigación científica y en la obtención de patrones analíticos, por lo que nunca se han fabricado a escala industrial (Abad, 2002). Sin embargo se obtienen de forma

involuntaria como subproductos en cantidades traza en procesos térmicos y de combustión (incineración de residuos, emisiones de vehículos,...) y en una gran variedad de procesos industriales (fabricación de productos organoclorados, fundición de cobre, hierro y aluminio, industrias de blanqueo de pasta de papel,...). Aunque la mayoría de las dioxinas tienen origen antropogénico, también hay una parte de ellas de origen natural, como las emitidas en las erupciones volcánicas o en incendios forestales (UNEP Chemicals, 1999).

Cada una de las distintas fuentes de emisión genera un perfil de homólogos característico, lo que permite identificar en ocasiones el origen de las contaminaciones. En los procesos de combustión se generan todos los congéneres posibles de PCDD/Fs, sin predominio de ningún compuesto en particular, en cambio en fuentes relacionadas con procesos químicos o industriales, por lo general se forman sólo unos determinados grupos de homólogos, dando unos perfiles propios de cada proceso (MOPTMA, 1996).

Las PCDD/Fs liberadas al medio ambiente se distribuyen en el ecosistema (agua, aire y suelo) de forma que el ser humano puede entrar en contacto con ellos por ingestión oral, inhalación y contacto dérmico. La ingestión oral representa la vía mayoritaria de incorporación al organismo, principalmente a través de la comida (en alimentos grasos como carne, pescado o leche) (WHO, 2010).

Polibromodibenzo-*p*-dioxinas y dibenzofuranos (PBDD/Fs)

Las polibromodibenzo-*p*-dioxinas (PBDDs) y los polibromodibenzofuranos (PBDFs) son un grupo de compuestos aromáticos bromados, de estructura y características similares a las PCDD/Fs, pero con átomos de bromo en lugar de los átomos de cloro (ver Figura 1.18). Además, también se pueden formar mezclas de bromo-cloro dioxinas y furanos, siendo teóricamente posibles 1550 polibromocloro dibenzo-*p*-dioxinas (PBCDDs) y 3050 polibromocloro dibenzofuranos (PBCDFs).

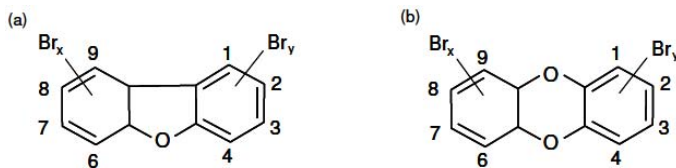


Figura 1.18. Estructura química de los PBDFs (a) y las PBDDs (b) (x e y toman valores de 1 a 4)

Las PBDD/Fs tienen pesos moleculares superiores a los de las PCDD/Fs, altos puntos de fusión, presiones de vapor bajas y poca solubilidad en agua, siendo bastante solubles en grasas, aceites y disolventes orgánicos (WHO, 1998).

Aún se sabe relativamente poco acerca de la importancia medioambiental y toxicológica de las PBDD/Fs. Las dioxinas y furanos clorados han sido investigados durante muchas décadas; su toxicología se ha caracterizado mejor y su emisión como contaminante medioambiental está regulada. Sus análogos bromados se han estudiado durante un periodo de tiempo menor; sin embargo, también se han identificado como contaminantes medioambientales potencialmente tóxicos.

Se descomponen fotolíticamente bajo la luz ultravioleta con mayor rapidez que las dioxinas cloradas, debido a la menor energía del enlace C-Br, ocurriendo la degradación típicamente por pérdida de átomos de bromo (Chatkittikunwong, 1994). Sus temperaturas de formación y destrucción dependen de varias condiciones, que incluyen la presencia o ausencia de oxígeno, polímeros y aditivos retardantes de llama (WHO, 1998). Las PBDD/Fs también pueden ser fuente de dioxinas cloradas o mixtas cuando se encuentran en presencia de cloro en exceso, mediante la sustitución del bromo por cloro (WHO, 1998).

Al igual que sus análogos clorados, las PBDD/Fs no se producen intencionalmente (excepto para fines científicos), pero se generan como subproductos de diversos procesos. Se encuentran como contaminantes traza en las formulaciones de algunos retardantes de llama bromados como bromofenoles, PBDEs y TBBPA (Hanari, 2006; Thoma, 1986a) y también pueden producirse durante la combustión de estos productos. Los procesos de incineración de residuos que contienen retardantes de

llama bromados (p.ej. televisores, monitores, ordenadores y otros aparatos electrónicos, muebles, plásticos,...) son, de forma ampliamente aceptada, la principal fuente de dioxinas y furanos bromados (Weber, 2003). Por su relevancia en el desarrollo de esta Tesis, los procesos de formación de PBDD/Fs a partir de BFRs se tratan con más detalle en el apartado 1.4.3.

Aunque en menor medida, la exposición de precursores químicos específicos a la luz UV también puede dar lugar a la formación de dioxinas bromadas. Precursores relevantes en este contexto pueden incluir a los fenoles y bencenos bromados, así como polibromobifenilos y polibromodifenil éteres (Olsman, 2002). También puede darse la formación de dioxinas bromadas a través de procesos biológicos y fuentes naturales, como las esponjas marinas *Tedaniaignis* (Vetter, 2003) y *Dysidea dendyi* (Utkina, 2002), aunque las cantidades formadas en estos casos son sumamente pequeñas.

Policlorobifenilos (PCBs)

Los policlorobifenilos (PCBs) son un grupo de hidrocarburos aromáticos halogenados que engloba un total de 209 compuestos. Su estructura general consiste en dos anillos bencénicos unidos entre sí por un enlace C-C, pudiendo presentar un número variable de átomos de hidrógeno sustituidos por átomos de cloro (ver Figura 1.19).

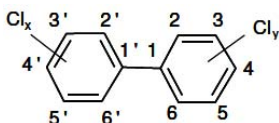


Figura 1.19. Estructura química de los PCBs (x e y toman valores de 1 a 5)

Al igual que en las dioxinas, en función del número de átomos de cloro, los congéneres se agrupan en homólogos (desde mono- hasta decaclorados).

Dentro de estos compuestos existe un conjunto de 12 PCBs coplanares denominados “PCBs similares a dioxinas” o dl-PCBs (del inglés *dioxin-like PCBs*) que

presentan una configuración espacial plana que les confiere propiedades parecidas a las dioxinas, especialmente en cuanto a su toxicidad. Se dividen en dos grupos:

- PCBs no-orto: no tienen átomos de cloro en las posiciones orto- (2,2',6,6'), tienen átomos de cloro en las dos posiciones para- (4,4') y al menos un átomo de cloro en una posición meta- (3,3',5,5'). Son los más tóxicos.
- PCBs mono-orto: derivados de los PCBs no-orto con un átomo de cloro en posición orto-.

Sus propiedades fisicoquímicas dependen del grado de cloración y de la posición de los átomos de cloro. En general son compuestos muy estables, difícilmente biodegradables, insolubles en agua, resistentes al fuego y muy buenos aislantes eléctricos (WHO, 1993).

A diferencia de las dioxinas, los PCBs son productos químicos producidos intencionadamente, que se han fabricado durante décadas antes de la prohibición de su comercialización y utilización en 1985. La Unión Europea fijó el 2010 como fecha límite para la descontaminación y/o eliminación de los equipos que contengan PCBs, mediante la Directiva 96/59/EC (Comisión Europea, 1996).

Sus usos principales han sido:

- En usos abiertos: plaguicidas, materiales ignífugos y aislantes, pinturas, etc.
- En usos cerrados: fluidos dieléctricos.

1.4.1 Toxicidad

El grado de toxicidad de las dioxinas depende del grado de cloración y de la posición de los átomos de cloro en la molécula. Así, se ha determinado que sólo son tóxicas aquellas que presentan cloro en las posiciones 2,3,7,8 simultáneamente, que corresponde a 7 dioxinas y 10 furanos. La 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD) se ha revelado como el compuesto más tóxico sintetizado por el hombre hasta la fecha y ha sido catalogada por la Agencia Internacional para la

Investigación sobre el Cáncer (IARC, del inglés *International Agency for Research on Cancer*) como cancerígena para el ser humano (WHO, 2000).

La toxicidad de la 2,3,7,8-TCDD y de los compuestos similares se debe a su interacción con el receptor de hidrocarburos aromáticos (AhR) a nivel intracelular, favorecida por la configuración plana del congénere, pudiendo provocar trastornos hormonales y de las funciones celulares. Esta toxicidad se manifiesta, dependiendo de la dosis y tiempo de exposición, en forma de alteraciones en el sistema neurológico, inmunológico y reproductivo (WHO, 2010).

A diferencia de las PCDD/Fs, los anillos bifenilo de los PCBs no están fijados por uniones entre ellos y presentan una considerable libertad de rotación, adoptando de manera preferente una conformación no-planar. Su toxicidad depende de la capacidad para adoptar una configuración plana similar a la de la 2,3,7,8-TCDD, que está energéticamente menos impedida en el caso de los PCBs no-orto, al presentar estos congéneres un menor impedimento estérico (Goldstein, 1989).

Respecto a las dioxinas y furanos bromados, algunos estudios muestran que todos los efectos observados para la 2,3,7,8-TCDD y otros hidrocarburos aromáticos halogenados relacionados –mortalidad, atrofia linfóide tímica, teratogénesis, efectos reproductivos, cloroacné, inmunotoxicidad, inducción enzimática, disminución de hormonas y vitamina A,...– también se observan para las PBDD/Fs, por lo que se cree que comparten un mecanismo de acción común (Birnbaum, 2003).

Factores de toxicidad

Para poder relacionar la toxicidad de los distintos congéneres se utilizan los Factores de Equivalencia Tóxica (TEFs, del inglés *Toxic Equivalency Factor*), que indican la relación entre la toxicidad del congénere implicado frente a la del compuesto más tóxico, la 2,3,7,8-TCDD, a la que se le asigna un TEF igual a 1. La utilización de estos factores presupone que la toxicidad es aditiva, y que no hay efectos antagonistas.

Al multiplicar la concentración o cantidad de cada congénere por el TEF correspondiente se obtiene un valor equivalente tóxico (TEQ, del inglés *Toxic Equivalent*). La suma de todos los TEQs de los distintos congéneres analizados en la muestra da el valor de toxicidad equivalente total (TEQ total), que permite a través de un valor numérico expresar el grado de toxicidad de una muestra y facilita su comparación con otras.

Existen dos listas de TEF comúnmente aceptadas: los I-TEF o factores de equivalencia internacionales –propuestos por la Organización del Tratado del Atlántico Norte (NATO/CCMS, 1988b, a)– y los WHO-TEF –propuestos por la Organización Mundial de la Salud (van den Berg, 1998; van den Berg, 2006)–. En la Tabla 1.4 se muestran los valores de estos factores para las PCDD/Fs, mientras que la Tabla 1.5 muestra los de los dl-PCBs (sólo considerados en los WHO-TEF).

Tabla 1.4. Factores de equivalencia tóxicos para los 17 congéneres 2,3,7,8-PCDD/Fs

Compuesto	I-TEF (1999)	WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)
2378-TCDF	0.1	0.1	0.1
12378-PeCDF	0.05	0.05	0.03
23478-PeCDF	0.5	0.5	0.3
123478-HxCDF	0.1	0.1	0.1
123678-HxCDF	0.1	0.1	0.1
234678-HxCDF	0.1	0.1	0.1
123789-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1234678-HpCDF	0.01	0.01	0.01
1234789-HpCDF	0.01	0.01	0.01
OCDF	0.001	0.0001	0.0003
2378-TCDD	1	1	1
12378-PeCDD	0.5	1	1
123478-HxCDD	0.1	0.1	0.1
123678-HxCDD	0.1	0.1	0.1
123789-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1234678-HpCDD	0.01	0.01	0.01
OCDD	0.001	0.0001	0.0003

Tabla 1.5. Factores de equivalencia tóxicos para los 12 PCBs similares a dioxinas (dl-PCBs)

Nombre IUPAC	Compuesto	WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)
PCBs no-orto			
PCB-77	3,4,4',5-Tetraclorobifenilo	0.0001	0.0001
PCB-81	3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo	0.0001	0.0003
PCB-126	3,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	0.1	0.1
PCB-169	3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	0.01	0.03
PCBs mono-orto			
PCB-105	2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenilo	0.0001	0.00003
PCB-114	2,3,4,4',5-Pentaclorobifenilo	0.0005	0.00003
PCB-118	2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	0.0001	0.00003
PCB-123	2',3,4,4',5-Pentaclorobifenilo	0.0001	0.00003
PCB-156	2,3,3',4,4',5-Hexaclorobifenilo	0.0005	0.00003
PCB-157	2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenilo	0.0005	0.00003
PCB-167	2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	0.00001	0.00003
PCB-189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo	0.0001	0.00003

Respecto a las PBDD/Fs, recientemente un panel de expertos de la OMS (Organización Mundial de la Salud) y del PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente) ha recomendado el uso provisional de idénticos factores de equivalencia tóxicos para las dioxinas cloradas y bromadas, a la espera de la realización de futuros estudios sobre estas últimas (van den Berg, 2013).

1.4.2 Vías de formación térmica

El estudio de la formación de dioxinas y furanos en las instalaciones de incineración se inició a raíz del descubrimiento de la presencia de estos compuestos en cantidades traza en los gases de combustión y en las cenizas volantes de varias plantas de incineración de residuos urbanos en Holanda (Olie, 1977).

Los mecanismos mediante los cuales las dioxinas se forman en los sistemas de combustión han sido y siguen siendo objeto de un gran número de investigaciones, considerándose las siguientes vías de formación (Amorós, 2002; Stanmore, 2004):

- Formación homogénea en fase gas, a partir de precursores.

Las dioxinas y furanos se pueden formar por ruptura térmica a altas temperaturas (500 - 800 °C) y reordenación de compuestos precursores (hidrocarburos aromáticos halogenados) y alguna especie química que pueda actuar como donante del halógeno. Fenoles y bencenos han sido identificados como precursores ideales para estas reacciones, aunque esta vía no es la predominante.

Sin embargo, como ya se ha mencionado, la formación de este tipo de microcontaminantes tiene lugar principalmente en zonas de baja temperatura dentro del sistema de incineración. Dentro de estas reacciones se distinguen:

- Formación catalítica a partir de precursores.

Las dioxinas y furanos se pueden formar por ruptura térmica y reordenación de compuestos precursores aromáticos adsorbidos sobre partículas catalíticas depositadas en las cenizas volantes y/o en las paredes de los conductos, a menores temperaturas (200 - 400 °C). La presencia de Cu o Fe dentro de las cenizas volantes favorece considerablemente estas reacciones.

- Síntesis de novo

Tiene lugar a partir de materiales y/o compuestos que no están relacionados con la estructura de las dioxinas y furanos (Mätzing, 2001). Este mecanismo de formación tiene lugar cuando los gases se están enfriando en la zona de postcombustión (250 - 450 °C) sobre una superficie catalítica activa. Las cenizas volantes son un medio muy favorable para la síntesis de novo a partir del carbón residual y el cloro inorgánico que contienen (Addink, 1991; Conesa, 2002).

La síntesis de novo se puede dividir en tres etapas:

- i) Adsorción y difusión de reactantes gaseosos: adsorción de átomos de oxígeno sobre la estructura carbonosa o metálica para luego difundir a la carbonosa, provocando la oxidación del carbono.
- ii) Formación de DD/Fs a partir de compuestos oxigenados: la oxidación del carbono puede producir compuestos aromáticos (benceno, fenol,

naftaleno,...) de 1 o 2 anillos que en la fase sólida, en contacto con el catalizador, pueden experimentar reacciones de condensación dando lugar a estructuras DD/Fs sin clorar.

- iii) Halogenación/deshalogenación: puede ocurrir antes o después de la formación de DD/Fs mediante la sustitución de un hidrógeno por un halógeno (cloro, bromo, yodo), siendo el cobre uno de los catalizadores más activos para la halogenación de compuestos aromáticos.

El conocimiento de los mecanismos detallados de formación es útil para mejorar los sistemas de incineración: minimizando la formación de precursores y de dioxinas y furanos, inhibiendo su formación, favoreciendo la destrucción catalítica de las mismas y capturándolas en los sistemas de limpieza de gases.

1.4.3 Formación de PBDD/Fs a partir de BFRs

Al evaluar los riesgos asociados con los retardantes de llama bromados como contaminantes debe recordarse que estos compuestos, con su acción inhibitoria del fuego, evitan pérdidas materiales y humanas importantes. Sin embargo, como ya se ha comentado, existe una creciente preocupación sobre los posibles problemas de contaminación derivados de la manufactura, uso y eliminación de los BFRs (Balabanovich, 2005; Ebert, 2003; Hanari, 2006), debido al riesgo potencial de formación de PBDD/Fs u otros productos más tóxicos que los originales como PBDEs de bajo grado de bromación o bromofenoles.

Las PBDD/Fs pueden formarse durante la producción industrial de algunos BFRs. De hecho, varios estudios han encontrado PBDD/Fs como impurezas o subproductos en las mezclas técnicas de PBDEs (Hanari, 2006; Ren, 2011), TBBPA (Thies, 1990; Thoma, 1986a) y otros BFRs.

Otros estudios se han centrado en la termólisis de ciertos retardantes de llama bromados, analizando la formación de PBDD/Fs. Weber y Kuch (2003) realizaron una extensa revisión en torno a cuatro categorías de procesos térmicos en función

de su potencial de generación de PBDD/Fs: estrés térmico, pirólisis/gasificación, condiciones de combustión insuficientes y condiciones de combustión controladas. En la Figura 1.20 se muestra un esquema de las posibles vías de formación de dioxinas y furanos a partir de los distintos retardantes de llama bromados.

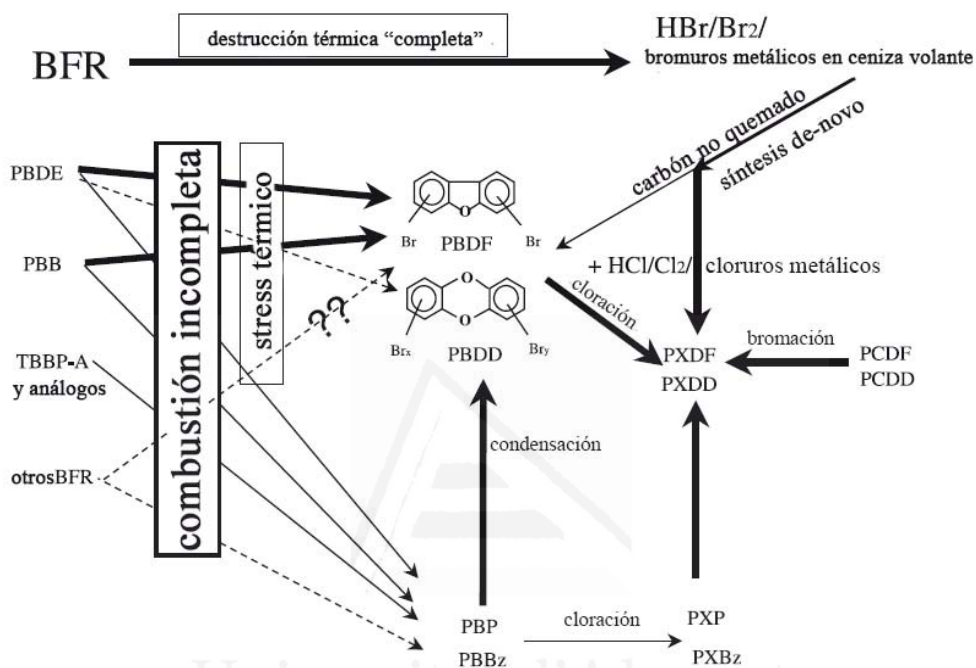


Figura 1.20. Formación de dioxinas y furanos en procesos térmicos a partir de BFRs (traducido de Weber y col. (2003))

Compuestos considerados precursores, como los PBDEs, presentan un potencial relevante para la formación PBDFs, pues desde un punto de vista mecanístico sólo se requiere la eliminación intramolecular de Br₂ o HBr (Bonilla, 1990; Donnelly, 1989; McAllister, 1990). También se han encontrado PBDDs como resultado de la termólisis de los PBDE, pero siempre con rendimientos considerablemente menores (Luijk, 1992).

En 1986, Hans Buser informó de la producción de PBDD/Fs a partir de la termólisis de tres PBDEs, indicando que el rendimiento de PBDD/Fs en residuos pirolíticos disminuye de pentaBDE, octaBDE al decaBDE (Buser, 1986). Luijk y col. (1991) indicaron que el hecho de obtener mayores rendimientos de PBDFs a

partir de PBDE de bajo grado de bromación se debe a la eliminación energéticamente favorable de HBr en estos compuestos, en comparación con la eliminación de dos átomos de bromo en los PBDEs de alto grado de bromación (menos favorable energéticamente). Otra posible explicación es el impedimento estérico en la formación de enlaces C-C cuando se encuentran sustituidas con bromo las posiciones 1 y 9 de la molécula, impidiendo la formación de PBDFs.

En los experimentos realizados sobre plásticos con PBDEs, la presencia de la matriz polimérica dio lugar a un incremento en los rendimientos de PBDD/Fs obtenidos, bajando el rango óptimo de temperatura para su formación (Dumler, 1990; Luijk, 1991; Thoma, 1987a). La mayoría de los polímeros que contienen PBDEs también contienen Sb_2O_3 como aditivo sinérgico, cuya presencia también se tradujo en una mayor formación de PBDD/Fs (Bieniek, 1989; Clausen, 1987; Dumler, 1989b). En este sentido, un estudio dirigido por Dumler y col. indicó que la presencia de este aditivo durante el proceso de combustión aumentaba la formación de PBDD/Fs hasta en un 16 % (Dumler, 1990).

Para otros retardantes de llama bromados, como el TBBPA, la formación de PBDD/Fs mediante un simple paso de eliminación o condensación no es posible. Aunque también se ha observado la formación de PBDD/Fs durante la termólisis de TBBPA, los rendimientos obtenidos son varios órdenes de magnitud menores en comparación con los PBDEs o bromofenoles (Dettmer, 2001; Dumler, 1989a; Luijk, 1992; Thies, 1990; Wichmann, 2002).

Dettmer (2001) investigó la degradación térmica de TBBPA, observando la formación de grandes cantidades de bromofenoles y algo menores de bromobenzenos, mostrando estos compuestos una buena correlación con las cantidades de PBDD/Fs formados. Así, para el TBBPA, parece que la formación de PBDD/Fs tiene lugar en dos etapas:

- i) generación de precursores (fenoles y benzenos bromados) durante la degradación térmica o incineración del polímero con TBBPA.
- ii) dimerización/condensación de estos precursores para formar PBDD/Fs.

Los equipos de Hutzinger y Thoma publicaron varios estudios acerca de la formación de PBDD/Fs a partir de BFRs (Dumler, 1989a, b; Hutzinger, 1989; Hutzinger, 1987; Thoma, 1987a; Thoma, 1987b; Thoma, 1986b). La pirólisis de estos compuestos en el rango de temperaturas de 700 - 900 °C dio lugar a la formación de numerosas PBDD/Fs, así como numerosos bromobencenos, bromonaftalenos y PBDEs. La pirólisis de polímeros con diversos BFRs también dio lugar a la formación de numerosas PBDD/Fs entre 600 y 800 °C (Thoma, 1987b), con prevalencia de los furanos.

Se ha demostrado que la incineración de residuos con contenido en BFRs tiene como resultado la formación de PBDD/Fs (Bonilla, 1990; Chatkittikunwong, 1994; Schwind, 1988; Söderström, 2002; Sovocool, 1989; Thoma, 1987a). Si una fuente de cloro se encuentra presente durante la fabricación o durante la pirólisis de estos compuestos, entonces se forman compuestos halogenados mixtos (Lemieux, 1996).

Los bromofenoles que pueden generarse en estos procesos también han sido identificados como precursores de las PBDD/Fs (Buser, 1986; Dumler, 1989b; Kanters, 1996). De hecho los bromofenoles son también intermedios de formación de PBDEs, PBBs y TBBPA. Algunos estudios han señalado que los bromofenoles pueden dar lugar a mayores cantidades de PBDD/Fs que los análogos clorofenoles en cuanto a las PCDD/Fs (Kanters, 1996; Sidhu, 1995).

Otros estudios han demostrado que la adición de bromo a la corriente de alimentación de un horno durante la combustión incrementa la producción de dioxinas y furanos bromados, clorados y mixtos (Lemieux, 1998; Söderström, 2002). Algunas investigaciones sugieren que la bromación es 10 veces más eficiente que la cloración (Kanters, 1996), atribuyéndose al hecho de que la forma gaseosa predominante de bromo es Br₂ en comparación con el HCl para el cloro (Söderström, 2002). La adición de bromo no sólo aumenta la bromación, sino también la cloración, pues el bromo actúa como un buen grupo saliente, siendo fácilmente desplazado por el cloro (Lemieux, 1998; McMillen, 1982; Söderström, 2002).

Sakai y col. (2001) examinaron la incineración de tres muestras de residuos que contenían BFRs en una incineradora a escala planta piloto. Las muestras empleadas consistieron en PBDEs y TBBPA, así como residuos de carcasas de televisores y tarjetas de circuitos impresos. En todos los casos se detectaron PBDD/Fs, PCDD/Fs y PBCDD/Fs. El aumento en la concentración de cloro introducido con la muestra de entrada redujo el ratio de PCDDs respecto a PCDFs; las dioxinas emitidas en mayor cantidad fueron las bromadas.

Los estudios sobre la síntesis de novo de PBDD/Fs y PBCDD/Fs en presencia de bromo son muy escasos (Weber, 2002). Heinbuch y col. (1993) demostraron que la sustitución del cloro inorgánico por bromo en las cenizas volantes de una incineradora de residuos municipales daba lugar a una síntesis de novo de compuestos aromáticos bromados comparable a la de los clorados y concluyeron que el bromo actúa de manera similar al cloro bajo las condiciones de dicha síntesis.

La cantidad total de dioxinas y furanos formados durante los procesos térmicos depende en gran medida de la calidad de los compuestos precursores y de las condiciones específicas del tratamiento térmico (Weber, 2003). En situaciones de estrés térmico, como pueden ocurrir en procesos de producción o reciclaje de polímeros tratados con BFRs, precursores como los PBDEs presentan un potencial relevante para la formación PBDD/Fs. En condiciones de combustión incompleta, como pueden darse durante incendios accidentales o quema incontrolada, así como procesos de gasificación o pirólisis, pueden formarse cantidades considerables de PBDD/Fs, preferiblemente a través de la vía de precursores. Por el contrario, bajo condiciones controladas de combustión, tanto los retardantes de llama bromados como las PBDD/Fs se pueden destruir con una eficiencia elevada (Weber, 2003).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2 METODOLOGÍA

2 METODOLOGÍA

2.1 MATERIALES

2.1.1 Tetrabromobisfenol A

En el primero de los estudios se emplea 4,4'-isopropilideno-bis(2,6-dibromofenol), un retardante de llama bromado comúnmente denominado tetrabromobisfenol A (TBBPA), proporcionado por Alfa Aesar GmbH & Co., con CAS nº 79-97-7, fórmula molecular $C_{15}H_{12}Br_4O_2$ y cuya estructura se ha mostrado en la Figura 1.10.

El compuesto se presenta en forma de polvo, de color blanco e inodoro. La temperatura de fusión se encuentra entre 179 - 182 °C y presenta una densidad de 1.76 g/cm³. Según especificaciones del fabricante, la pureza del compuesto es del 97 %. Se han realizado diferentes análisis (análisis elemental y por fluorescencia de rayos X) para confirmar su pureza, encontrándose únicamente pequeñas cantidades de N, Si y Cl. Asimismo, se ha confirmado el contenido en bromo de la muestra mediante un ensayo con bomba calorimétrica (ver Artículo II).

2.1.2 Tarjetas de circuito impreso

Para el segundo estudio se separaron las tarjetas de circuito impreso de varios teléfonos móviles fuera de uso y se trituraron mediante un molino de discos vibratorios Herzog (modelo HSM100, Osnabrück, Alemania) hasta obtener partículas de un tamaño inferior a 1 mm.



Figura 2.1. Tarjetas de circuito impreso trituradas

Para eliminar la fracción metálica, según un procedimiento descrito en la bibliografía (Barontini, 2006), parte de la muestra fue tratada con una disolución de $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$ (2:1:1 vol.), seguido de un lavado con agua desionizada y secado en estufa a 110 °C, obteniendo la fracción no metálica de la muestra.

Los resultados del análisis elemental y por fluorescencia de rayos X de ambas muestras se presentan en el Artículo III.

2.1.3 Carcasa de televisor

El material empleado en el tercer estudio consiste en una muestra de poliestireno de alto impacto (HIPS) procedente de la carcasa de un televisor fuera de uso. El polímero está tratado con un retardante de llama bromado (decaBDE), con Sb_2O_3 como aditivo sinérgico.

Para la realización de los experimentos, se prepararon fragmentos de 10 g de peso cada uno, aproximadamente, mostrados en la Figura 2.2.

Los resultados del análisis elemental y por fluorescencia de rayos X se presentan en el Artículo V.

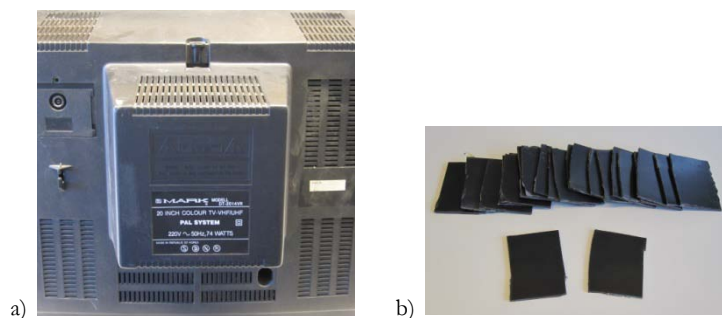


Figura 2.2. Carcasa de TV: a) entera y b) fragmentada

2.1.4 Mezclas de carbón activo y CuBr_2

En el último estudio se emplean dos materiales de partida:

- Carbón activo (nº de malla 100-200) de Euroglas Analytical Instruments. Este carbón se suministra habitualmente para ensayos de determinación de haluros orgánicos adsorbibles (AOX, del inglés *adsorbable organic halides*), por lo que su contenido en haluros es muy bajo.
- Bromuro de cobre II (CuBr_2), proporcionado por Alfa Aesar GmbH & Co., con CAS nº 7789-45-9 y una pureza del 99 %. La temperatura de fusión es de 498 °C, la de ebullición 900 °C y presenta una densidad de 4.710 g/cm³.

Ambos compuestos se mezclan en diferentes proporciones, dando lugar a las siguientes muestras:

- Carbón activo + trazas de CuBr_2 (aprox. 0.15 % en peso).
- Carbón activo + 1 % CuBr_2 .
- Carbón activo + 50 % CuBr_2 .
- Carbón activo + 50 % CuBr_2 , pirolizado a 700 °C durante 17 min (1000 s), eliminando posteriormente el exceso de CuBr_2 .

2.2 EQUIPOS

2.2.1 Horno horizontal de laboratorio

Los distintos experimentos realizados para la determinación de los compuestos producidos en la pirólisis y combustión del TBBPA, de las tarjetas de circuito impreso (con y sin metal) y de una de las mezclas de C+CuBr₂, se han llevado a cabo en un reactor horizontal de cuarzo a escala de laboratorio situado dentro de un horno, que forma parte del equipo AOX Euroglas 1600.

Como se observa en la Figura 2.3, el reactor consiste en un tubo cilíndrico de cuarzo de 290 mm de longitud y 25 mm de diámetro interno (en la zona que se encuentra a alta temperatura) y 6 mm de diámetro interno en la salida. El volumen interior del reactor es de 132 cm³. Se puede trabajar tanto con muestras sólidas como líquidas, con capacidades de entre 30 y 200 mg.

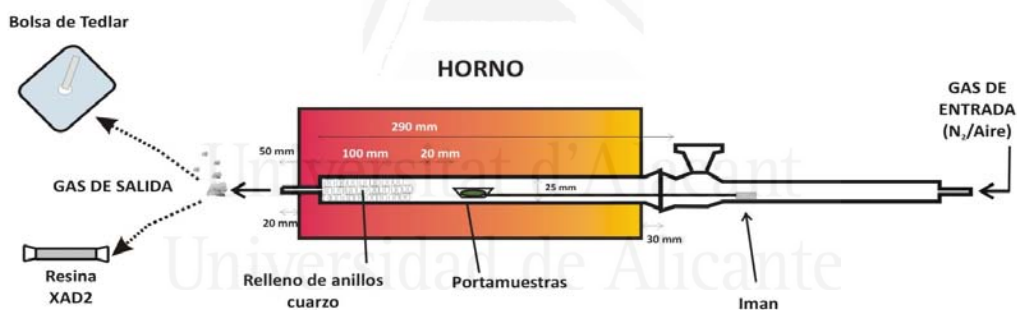


Figura 2.3. Esquema del horno y reactor de laboratorio.

En la parte final del reactor se introduce un relleno de anillos Raschig de cuarzo con objeto de conseguir la mezcla de los productos de descomposición primaria de la muestra y favorecer la formación de nuevos productos mediante reacciones secundarias que puedan tener lugar entre los compuestos gaseosos.

El horno está constituido por una serie de resistencias eléctricas que rodean la cavidad en la que se introduce el reactor de cuarzo, permitiendo calentar éste a la temperatura deseada.

Para llevar a cabo un experimento, se comienza por encender el equipo y colocar la muestra en una navecilla de cuarzo y ésta a su vez en el portamuestras. Se hace pasar el caudal deseado de aire sintético (en los experimentos de combustión) o nitrógeno (en los de pirólisis). En el caso de la pirólisis, el sistema se purga con nitrógeno al menos durante 1 hora antes de la realización del experimento. Se fija la temperatura nominal y el flujo de gas correspondiente, esperando el tiempo suficiente hasta que ambos parámetros se hayan estabilizado. Mediante el empleo de un programa de velocidades controlado se introduce la muestra en el reactor, donde tiene lugar la descomposición de la muestra.

El uso de este reactor representa un método eficaz para estudiar los contaminantes producidos en los procesos de pirólisis o combustión de distintos materiales. El equipo permite trabajar a escala intermedia entre el análisis micrométrico, como las termobalanzas usadas en termogravimetría, y los equipos a escala planta piloto.

2.2.2 Reactor vertical tubular

Los experimentos con las muestras de carcasa de TV, realizados durante la estancia de investigación en la universidad de Umeå (Suecia), se llevaron a cabo en un reactor vertical tubular, cuyo esquema se muestra en la Figura 2.4. El reactor consiste en un tubo cilíndrico vertical de acero inoxidable de 750 mm de longitud y 75 mm de diámetro interno, rodeado de una camisa calefactora.

Para llevar a cabo un experimento se hace pasar el caudal de aire deseado en sentido descendente mediante una bomba conectada a la salida del reactor y se enciende la camisa de calefacción, fijando la temperatura deseada. Una vez alcanzada la temperatura de operación, se introduce el crisol con la muestra soportada sobre lana de vidrio por la parte superior del reactor y se conecta el sistema de muestreo de gases a la salida de éste, como se explica en el apartado 2.3.2.

Durante la realización de los experimentos, la temperatura en el interior del reactor se mide mediante un termopar que se introduce por la parte inferior, quedando

situado muy cerca del crisol con la muestra. Mediante el control de la temperatura de la camisa calefactora se logra mantener constante la temperatura del gas, con una variación de $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ respecto a la temperatura nominal.

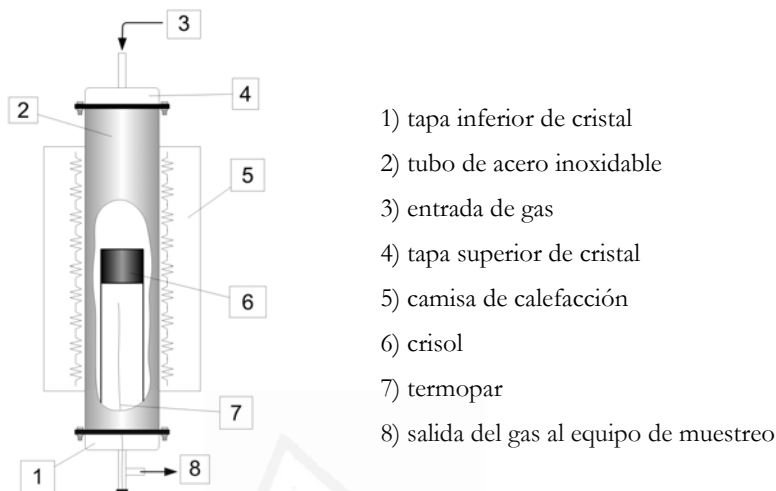


Figura 2.4. Esquema del reactor vertical tubular (Lundin, 2011)

2.2.3 Termobalanza

Los experimentos de termogravimetría necesarios para el estudio de la cinética de descomposición del TBBPA, de las tarjetas de circuito impreso y de las mezclas de $\text{C}+\text{CuBr}_2$ se llevan a cabo en una termobalanza, que permite medir la variación de peso de la muestra con la temperatura bajo unas determinadas condiciones de operación (cantidad de muestra, velocidad de calentamiento y atmósfera de reacción). Se emplea un equipo de TG-ATD (Termogravimetría - Análisis Térmico Diferencial) simultáneo de Mettler Toledo (modelo TGA/SDTA851e/LF/1600) capaz de trabajar entre temperatura ambiente y $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Permite trabajar en atmósfera de N_2 , así como distintas mezclas de $\text{N}_2:\text{O}_2$.

Por otro lado, con objeto de identificar los compuestos emitidos durante los procesos de descomposición térmica, para las tarjetas de circuito impreso se realizan experimentos de TG-MS (Termogravimetría acoplada a Espectrometría de Masas). En este caso se utiliza la anterior termobalanza acoplada a un espectrómetro de masas (TG-ATD-MS) de Pfeiffer Vaccum (modelo Thermostar

GSD301T), con analizador de masas de cuadrupolo capaz de medir en un rango de masas de hasta 300 uma. En este caso las atmósferas de trabajo son de He y He:O₂.

El buen funcionamiento de la termobalanza se comprueba mediante la realización de un experimento de pirólisis (N₂) de Avicel celulosa a una velocidad de calefacción de 5 °C/min, calculando a partir de los datos experimentales de pérdida de masa las correspondientes constantes cinéticas de la degradación térmica, resultando en consonancia con las obtenidas por Grønli y col. (1999).

2.3 MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.3.1 Experimentos en reactor horizontal de laboratorio

Para la muestra de TBBPA se realizaron experimentos de pirólisis (nitrógeno) y combustión (aire) a dos temperaturas nominales del horno (600 y 850 °C), durante 10 minutos, empleando 50 mg de muestra. Para cada condición experimental se realizaron 4 repeticiones, en función del tipo de compuestos a analizar y las diferentes técnicas de muestreo:

- Bromuro de hidrógeno.
- Gases y volátiles.
- Semivolátiles (incluyendo los 16 PAHs designados por la EPA como prioritarios (US EPA, 1998) y bromofenoles).
- PBDD/Fs (analizadas únicamente a 850 °C).

Además, se realizaron experimentos de pirólisis a 250, 300 y 330 °C, analizando las emisiones de HBr, para completar el estudio cinético de la pirólisis del TBBPA.

Para las muestras de tarjetas de circuito impreso se realizaron experimentos en las mismas condiciones (pirólisis y combustión a 600 y 850 °C durante 10 minutos), empleando 75 mg de la muestra con metal y 40 mg de la fracción no metálica. En este caso también se realizaron 4 series para cada condición experimental, ampliando los compuestos analizados a los siguientes:

- Haluros de hidrógeno y gases ácidos (HBr, HCl, Br₂ y Cl₂).
- Gases y volátiles.
- Semivolátiles (incluyendo PAHs, clorofenoles, clorobencenos y bromofenoles).
- PBDD/Fs, PCDD/Fs y dl-PCBs.

Para el estudio de la formación de PBDD/Fs por síntesis de novo, la muestra “C+50 % CuBr₂ pirolizada y lavada” se sometió a combustión a tres temperaturas diferentes (300, 400 y 500 °C), durante 60 minutos, usando 100 mg de muestra y realizando el análisis de PBDD/Fs tanto en las emisiones gaseosas como en las cenizas finales.

En todos los casos se realizaron experimentos en blanco antes de cada uno de los experimentos, siguiendo el mismo procedimiento de operación (muestreo, condiciones de operación, pretratamiento y análisis).

Tiempo de residencia

El tiempo de residencia de los gases se ha calculado tanto para el volumen total de reactor (τ_{reactor}) como para la zona de máxima temperatura ($\tau_{T_{\text{max}}}$), considerando los perfiles de temperatura en el equipo. Se ha simplificado considerando que los gases y volátiles formados en la descomposición de la muestra no aumentan en una cantidad considerable el flujo de entrada de gas al reactor.

$$\tau = \int_{x=L_0}^{x=L_f} \frac{dV}{Q} = \frac{S \cdot P}{n \cdot R} \int_{x=L_0}^{x=L_f} \frac{dx}{T} = \frac{S \cdot T_n}{Q_n} \int_{x=L_0}^{x=L_f} \frac{dx}{T}$$

donde: Q = caudal volumétrico medido en un diferencial de volumen dV (m³/s).

S = sección del volumen considerado del reactor (m²).

n = moles totales de gas (mol).

P = presión total (1 atm).

Q_n = caudal volumétrico (300 mL/min) medido a la temperatura T_n a la salida del reactor (25 °C).

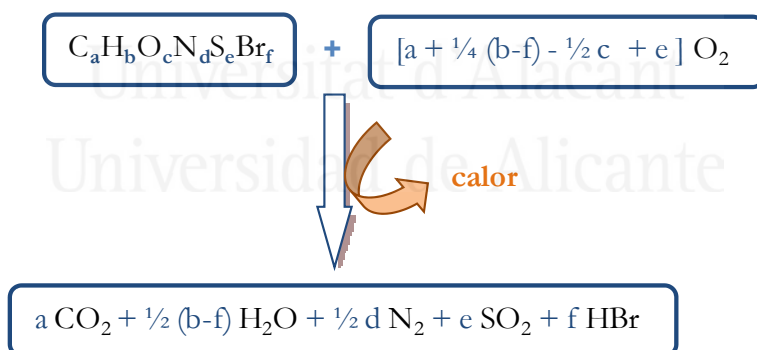
x = posición en el interior del horno a una temperatura T (m).

El flujo de gas, aire sintético o nitrógeno según el caso, se introduce paralelamente a la muestra con un caudal de 300 mL/min, medidos a 25 °C y 1 atm. Con este flujo de gas, el tiempo de residencia estimado a la máxima temperatura es de 4.9 segundos para los experimentos realizados a 600 °C en comparación con los 3.5 segundos para los de 850 °C.

Relación de oxígeno (λ)

Un parámetro importante en los procesos de combustión es la relación de oxígeno (λ), que se define como la relación entre la cantidad de oxígeno utilizado y la cantidad de oxígeno estequiométrico necesario para obtener una combustión completa. Este parámetro se puede evaluar teniendo en cuenta la composición elemental de la muestra, la cantidad de muestra utilizada y el caudal de aire.

La reacción general de combustión entre un residuo que contiene C, H, N, O, S, y Br y el oxígeno estequiométrico se puede representar mediante la siguiente expresión:



Se ha considerado que todo el bromo presente en las muestras reacciona con el hidrógeno necesario para dar bromuro de hidrógeno, aunque en presencia de un exceso de oxígeno se establece un equilibrio entre este compuesto y el Br_2 gaseoso. Se considera que el resto de elementos da lugar a la formación de los productos de una combustión completa.

De forma matemática, la expresión con que se define λ es la siguiente:

$$\lambda = \frac{(m_{\text{aire}})_{\text{real}}}{(m_{\text{aire}})_{\text{esteq}}} = \frac{m_{\text{aire}} \cdot 23}{m_{\text{muestra}} \cdot \left(\frac{\% \text{ C}}{12} + \left(\% \text{ H} - \frac{\% \text{ Br}}{79.9} \right) \cdot \frac{1}{4} + \frac{\% \text{ S}}{32} - \frac{\% \text{ O}}{32} \right)}{32}$$

donde: % C, % H, % Br, % S y % O = porcentajes en masa de carbono, hidrógeno, bromo, azufre y oxígeno en la muestra, respectivamente.

m_{aire} = caudal másico de aire (g/s).

m_{muestra} = caudal másico de muestra (g/s) = $M_{\text{muestra}} \cdot (v/L)$

M_{muestra} = cantidad de muestra introducida en el reactor (g).

v = velocidad de introducción de la navecilla = 0.001 m/s.

L = longitud de la navecilla (m).

Los valores que dividen a los porcentajes corresponden al producto del peso atómico y el coeficiente estequiométrico de la reacción de combustión del elemento. El caudal de aire es conocido, los porcentajes de masa se obtienen a partir de los análisis de caracterización de la muestra, y el caudal másico de entrada de muestra al horno se calcula suponiendo que la muestra se quema siguiendo un frente perfectamente definido.

Un valor de $\lambda < 1$ implica condiciones de oxígeno subestequiométricas, mientras que un valor de $\lambda > 1$ supone la existencia de un exceso de oxígeno. Un valor de $\lambda = 0$ implica ausencia de oxígeno y corresponde a los experimentos de pirólisis.

Los experimentos de combustión se llevan a cabo con un valor de λ ligeramente inferior a 1 (defecto de oxígeno), favoreciendo la formación de compuestos de combustión incompleta, con el objetivo de simular el sistema en condiciones desfavorables y de mala combustión.

Muestreo de haluros de hidrógeno y gases ácidos

La captación del HBr formado durante los experimentos de descomposición térmica del TBBPA se realiza haciendo borbotear los gases de salida del reactor a través de una disolución de carbonato/bicarbonato sódico (preparada por

disolución de 2.5200 g NaHCO_3 y 2.5440 g Na_2CO_3 en 1 L de agua ultrapura) contenida en frascos burbujeadores (*impinger*) (US EPA, 1994b). Se colocan dos frascos burbujeadores en serie, para asegurar que efectivamente se recoge todo el HBr formado.

La aspiración de los gases a través de los frascos burbujeadores se realiza con ayuda de una bomba peristáltica Heidolph a un caudal constante de 300 mL/min (el mismo caudal de entrada de gas al reactor).

Los resultados se analizan mediante cromatografía iónica para la cuantificación de bromuros en disolución, empleando un cromatógrafo iónico con autosupresión química Dionex DX500.

En los experimentos realizados con las tarjetas de circuito impreso se procede de forma análoga, pero en este caso se emplean dos frascos con una disolución de H_2SO_4 y dos con una disolución de NaOH, que permiten recoger los haluros de hidrógeno y los gases halógenos, respectivamente, según una adaptación del método US EPA 26 (US EPA, 1994a), analizándose posteriormente dichas disoluciones mediante cromatografía iónica.

Muestreo con bolsa Tedlar®

Para los compuestos de presión de vapor elevada (gases y volátiles), con temperaturas de ebullición comprendidas entre 20 y 130 °C, el muestreo se lleva a cabo recogiendo los gases de salida del reactor en una bolsa Tedlar®.

Muestreo con resina Amberlita® XAD-2

Para la recogida de los compuestos semivolátiles, de punto de ebullición superior a 130 °C, se hacen pasar los gases por un lecho fijo de resina poliaromática Amberlita® XAD-2, previamente lavada mediante extracción sólido-líquido con diclorometano en el extractor ASE® 100 y secada al aire.

La resina se introduce en un tubo de cuarzo en cuyos extremos se pone un poco de lana de vidrio como soporte. El tubo se conecta a la salida del reactor y se recogen los productos de salida durante todo el tiempo que dura el experimento.

2.3.2 Experimentos en reactor tubular vertical

Para cada experimento, se introduce un flujo de aire descendente constante (1.35 L/min) en el reactor y se enciende la camisa calefactora. Una vez alcanzada la temperatura deseada (50, 100, 150, 200 y 250 °C, respectivamente), se introduce el crisol con la muestra, consistente en un fragmento de 10 g de la carcasa de TV, soportada sobre lana de vidrio y se mantiene durante 30 minutos en el reactor, muestreando los gases de salida, de los que posteriormente se realiza el análisis de PBDEs, PBDD/Fs y PCDD/Fs.

Los experimentos se realizaron por duplicado con dos experimentos en blanco a diferentes temperaturas.

Muestreo por el método de la sonda enfriada

Durante cada experimento, la fase gaseosa se muestrea de forma continua según el método de la sonda enfriada descrito en la norma EN 1948:1-3 (CEN, 2006). Los gases de combustión atraviesan una sonda refrigerada por agua, en la cual se enfrían por debajo de 20 °C, condensan y se recogen en dos frascos con 300 mL de agua y 200 mL de etilenglicol, respectivamente, mientras que las partículas y aerosoles se recogen utilizando espuma de poliuretano (PUF, del inglés *polyurethane foam*) y un filtro de fibra de vidrio (ver Figura 2.5).

El reactor y el crisol se calentaron a 550 °C durante 12 h entre los experimentos y se enjuagaron con tolueno y acetona para eliminar todos los restos de compuestos orgánicos.

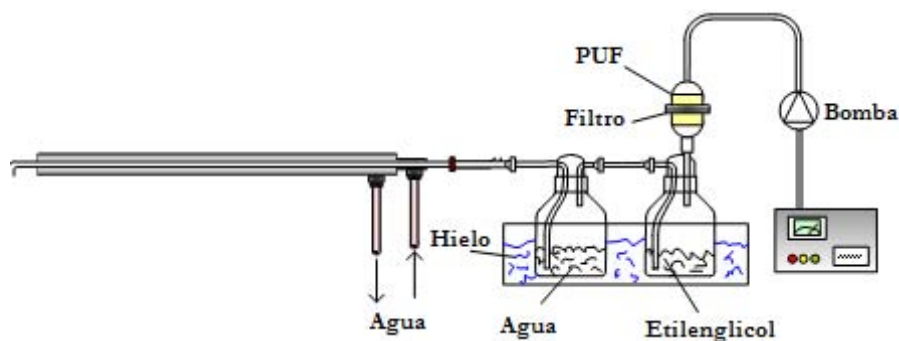


Figura 2.5. Esquema del tren de muestreo por el método de la sonda enfriada (Phan, 2012).

Adición de patrón de muestreo

La eficiencia del proceso de muestreo mediante el método de la sonda enfriada se controla mediante la adición de un patrón de PCDD/Fs marcadas isotópicamente con ^{13}C al impinger que contiene el agua. Este patrón se prepara en el laboratorio a partir de patrones comerciales.

2.3.3 Experimentos en termobalanza

Para estudiar la cinética de descomposición del TBBPA en atmósfera inerte, se realizaron 9 experimentos dinámicos de termogravimetría, llevados a cabo con diferentes cantidades de muestra (5, 10 y 15 mg) a tres velocidades de calefacción (5, 10 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Además se realizaron 3 experimentos isoterms con 5 mg de muestra, a las tres velocidades de calefacción mencionadas y temperaturas finales de 250, 300 y 330 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Para el estudio de la cinética de descomposición de las muestras de circuito (con y sin metal), para cada muestra se realizaron 9 experimentos dinámicos y 9 isoterms, variando la atmósfera de reacción (N_2 para pirólisis, $\text{N}_2:\text{O}_2$ 9:1 para pirólisis oxidativa y $\text{N}_2:\text{O}_2$ 4:1 para combustión) y la velocidad de calefacción (5, 10 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), empleando 5 mg de muestra. Además, para obtener información sobre los compuestos mayoritarios producidos durante la descomposición, para cada

muestra se realizaron 2 experimentos de TG-MS a una velocidad de calefacción de 30 °C/min tanto en atmósfera de He y de He:O₂ 4:1, utilizando 10 mg de muestra.

En el estudio termogravimétrico de las mezclas de C+CuBr₂, se realizaron experimentos dinámicos en atmósfera oxidativa (N₂:O₂ 4:1) a 10 °C/min para todas las muestras consideradas. Además, para tres de ellas (carbón activo, C+50% CuBr₂ y C+50% CuBr₂ pirolizado y lavado) se realizaron experimentos a 5 y 20 °C/min. En todos los casos se emplearon 8 mg de muestra.

En todos los casos, el flujo total de gas es de 100 mL/min. El rango de temperaturas estudiado es 25 a 900 °C para los experimentos dinámicos, mientras que la temperatura final varía en los distintos experimentos isoterms.

Los experimentos se realizan por duplicado para comprobar la reproducibilidad de los mismos, utilizando los valores medios para realizar el ajuste matemático de las curvas.

2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

2.4.1 Caracterización de las muestras

A continuación se describen brevemente las técnicas empleadas para caracterizar las muestras, cuyos resultados se muestran en los artículos correspondientes.

Análisis elemental

Mediante el análisis elemental se determina el contenido en C, H, N y S total de la muestra, empleando un analizador elemental FlashEA 1112 Series de ThermoFinnigan. Esta técnica se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra por medio de una combustión con oxígeno a una temperatura de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión formados (CO₂, H₂O, N₂ y SO₂) son arrastrados por He a través de un tubo de reducción, separados en columnas

específicas, desorbidos térmicamente y analizados mediante cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD).

Determinación del poder calorífico

Para la determinación del poder calorífico se realiza la combustión de la muestra en una bomba calorimétrica modelo AC-350 de LECO Corporation. El análisis consiste fundamentalmente en la medida del incremento de temperatura que se produce en un baño adiabático tras la combustión del material a analizar. El incremento de temperatura se utiliza para el cálculo de la energía que se desprende en la combustión, que se realiza a una temperatura de 25 °C y una presión de 450 psi de oxígeno puro. El equipo se calibra con ácido benzoico y el análisis de cada muestra se realiza por duplicado. A partir de la entalpía de combustión y el análisis elemental de la muestra, se calcula el poder calorífico inferior (PCI).

Análisis químico elemental mediante Fluorescencia de Rayos X

La espectrometría de Fluorescencia de Rayos X permite la cuantificación de elementos con peso atómico mayor que el del flúor (19). Esta técnica se basa en el hecho de que el espectro de fluorescencia policromático emitido por la muestra al ser excitada por un haz de radiación producido por un tubo de rayos X, se descompone en sus componentes monocromáticas en función de sus longitudes de onda. Del análisis de estas longitudes de onda se puede conocer la composición cualitativa o semicuantitativa de la muestra. El equipo utilizado para el análisis es un espectrómetro secuencial de rayos X MAGIX PRO de Philips.

Análisis de aniones inorgánicos mediante cromatografía iónica

Se realiza este análisis para determinar la presencia de aniones inorgánicos (Br^- , Cl^- , F^- , NO_3^- y SO_4^{2-}) y confirmar el contenido en bromo de la muestra de TBBPA. En primer lugar, mediante el método 5050 *"Bomb preparation method for solid waste"* (US EPA, 2007a), se realiza la combustión de 0.5 g de muestra en una bomba calorimétrica (comentada anteriormente), recogiendo los aniones liberados en

10 mL de una disolución de carbonato sódico/bicarbonato sódico. A continuación, según el método 9056A “*Determination of inorganic anions by ion chromatography*” (US EPA, 2000a) se lleva a cabo el análisis de dichos aniones empleando un cromatógrafo iónico con autosupresión química Dionex DX500.

2.4.2 Análisis de gases y volátiles recogidos en bolsas Tedlar®

Las muestras gaseosas recogidas en bolsas Tedlar® se dejan enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente (por si han recogido algún componente más pesado que condensa) y se analizan directamente por cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD), cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID) y cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas (HRGC-MS).

Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD)

El detector de conductividad térmica (TCD) compara la conductividad térmica de una corriente gaseosa que contiene los compuestos a analizar con la de una corriente de referencia de gas portador (helio). La diferencia de conductividades entre ambas corrientes indica la presencia de compuestos que se van reflejando en forma de picos que van saliendo a distintos tiempos y cuya intensidad es proporcional a la concentración del compuesto.

Se utiliza un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14A con una columna CTR I de Alltech, que se trata de una doble columna constituida por dos columnas concéntricas empaquetadas entre las que se divide el flujo total:

- *Columna interna* (1.8 m x 3.2 mm) de matriz polimérica porosa para la separación del CO₂ de la mezcla aire/CO.
- *Columna externa* (1.8 m x 6.4 mm) de tamiz molecular activado para la separación de N₂, O₂ y CO.

El motivo por el que se emplea una doble columna es que el CO₂ se adsorbe irreversiblemente en el tamiz molecular que sirve para separar N₂, O₂ y CO, mientras que la columna que separa CO₂ no permite separar el CO del aire (N₂+O₂) a las temperaturas de trabajo habituales.

De los compuestos analizados mediante esta técnica, se cuantificaron únicamente el CO y el CO₂. A pesar de que el metano y etano se separan en la columna, su determinación analítica se lleva a cabo mediante la técnica explicada en el siguiente apartado. Las condiciones cromatográficas utilizadas se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Condiciones del análisis de gases mediante GC-TCD

Parámetro	Valor
Modo de inyección	Splitless
Volumen de inyección	250 µL
Temperatura del inyector	100 °C
Corriente del detector	150 mA
Temperatura del detector	110 °C
Temperatura del horno	30 °C
Tiempo total de análisis	20 min
Flujo de He en las columnas	40 mL./min

La identificación y cuantificación de los distintos compuestos analizados es posible gracias a la realización previa de calibrados con patrones de dichos compuestos, suministrados en mezclas por Supelco. Para cada uno de estos compuestos se determina su tiempo de retención y un factor de respuesta (FR), calculado como la pendiente de la recta de calibrado que relaciona las distintas cantidades inyectadas de cada compuesto frente a las áreas de los picos cromatográficos.

La integración de los distintos picos cromatográficos se realiza con el programa informático MSD ChemStation. La identificación de los compuestos en las muestras se lleva a cabo comparando los tiempos de retención con los obtenidos mediante el calibrado y para su cuantificación se utilizan los factores de respuesta obtenidos en el calibrado.

Cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID)

El detector de ionización de llama (FID) se basa en la ignición en una pequeña llama del efluente de la columna mezclado con hidrógeno y aire. La mayoría de los compuestos orgánicos, cuando se pirolizan a la temperatura de una llama H₂/aire, producen iones y electrones que conducen la electricidad a través de la llama. Entre el extremo del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama, se aplica una diferencia de potencial y se mide la corriente resultante.

Este detector es sensible a los compuestos con enlaces C-H, por lo que todos los hidrocarburos alifáticos C₁-C₆ (de bajo punto de ebullición), benceno, tolueno y xilenos son analizados mediante esta técnica. La insensibilidad de este detector al CO, CO₂, H₂O, CS₂, SO₂, NH₃, N₂O, NO, NO₂, N₂ y O₂ es una ventaja, pues evita que la señal de los compuestos mayoritarios en combustión (N₂, O₂, CO, CO₂ y H₂O) se solape con la de los compuestos minoritarios de interés.

Se utiliza un cromatógrafo Shimadzu GC-17A, con una columna capilar Alúmina-KCl 2-4249 (30 m x 0.32 mm) de Supelco, con He como gas portador. Las condiciones de trabajo del cromatógrafo se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Condiciones del análisis de gases mediante GC-FID

Cromatógrafo de gases			
Parámetro		Valor	
Modo de inyección		Split 1:10	
Volumen de inyección		250 µL	
Temperatura del inyector		150 °C	
Temperatura del detector		210 °C	
Flujo de He en la columna		1.2 mL/min	
Rampa de T del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	35	2.5	2.5
5	180	30	61.5

De forma análoga a lo comentado para el GC-TCD, se realiza un calibrado previo con patrones de mezclas gaseosas (Supelco) con hidrocarburos de diferente naturaleza: alcanos, alquenos y alquinos C₁-C₆. La identificación y cuantificación de

los picos de los distintos compuestos analizados se realiza en base a los tiempos de retención y a los factores de respuesta obtenidos en dicho calibrado.

Cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas (HRGC-MS)

La espectrometría de masas (MS) es probablemente la técnica analítica de aplicación más general, pues permite suministrar información sobre la composición cualitativa y cuantitativa de analitos orgánicos o inorgánicos en muestras complejas, determinar estructuras de una amplia variedad de especies moleculares complejas, obtener las relaciones isotópicas de los átomos de los componentes de las muestras o incluso determinar la estructura y composición de superficies sólidas. En la Figura 2.6 se muestran los componentes principales de un espectrómetro de masas que, por lo general, suele llevar acoplado un cromatógrafo de gases de alta resolución como sistema de entrada.

La muestra se inyecta en el cromatógrafo de gases, donde tiene lugar la separación de los componentes en función de su grado de interacción con la fase estacionaria de la columna cromatográfica empleada. A continuación, la fuente de ionización del espectrómetro de masas convierte cada uno de los componentes de la muestra en un haz de iones positivos o negativos (frecuentemente positivos) mediante bombardeo con electrones, iones, moléculas o fotones. Estos iones son acelerados en el analizador de masas y separados en función de su distinta relación masa/carga (m/z), para finalmente ser convertidos en una señal eléctrica en el detector. El detector convierte el haz de iones en una señal eléctrica que puede ser entonces procesada, almacenada en la memoria de un ordenador y mostrada o registrada de varias maneras. Los espectrómetros de masas precisan de un sistema de vacío adecuado para mantener bajas presiones en todos los componentes del instrumento.

El detector de espectrometría de masas es sensible a todos los compuestos y mide las masas en las que se fraccionan los compuestos sometidos a una descarga de ionización alta (70 eV). La principal ventaja del detector estriba en la posibilidad de

identificación de los compuestos analizados y, en el peor de los casos, la obtención de información de la estructura de dichos compuestos.

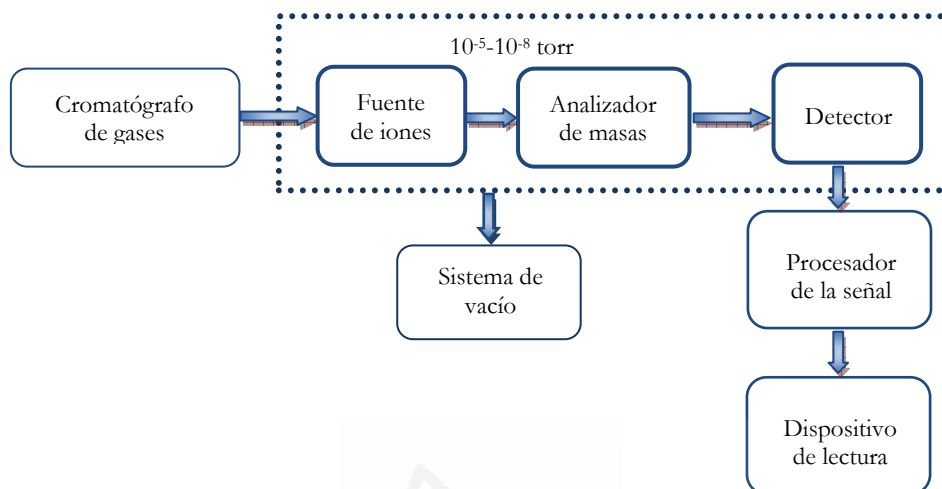


Figura 2.6. Esquema de los componentes de un espectrómetro de masas

El detector de espectrometría de masas puede monitorizar la señal de unos determinados iones (modo SIR, del inglés *Selective Ion Recording*) o la suma de todos los iones en un rango de masas especificado (modo SCAN). Cuando se dispone de patrones de los compuestos a analizar se trabaja en modo SIR, ya que de esta manera se evitan interferencias producidas por compuestos con similar tiempo de retención y se aumenta considerablemente la sensibilidad de la señal. En caso contrario, se utiliza el modo SCAN, considerando que el detector responde en función de la cantidad total de compuesto ionizado que le llega y que todos los compuestos ionizan de igual manera al nivel de descarga aplicado (70 eV).

El equipo utilizado para analizar los gases recogidos en las bolsas Tedlar® es un cromatógrafo de gases Agilent 6890N, con columna capilar DB-624 (30 m x 0.25 mm x 1.4 µm) de J&W Scientific Products, acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N con fuente de impacto electrónico, analizador de cuadrupolo y detector de multiplicador de electrones. Para el análisis de gases y volátiles, el equipo se utiliza en modo SCAN en el rango de 15 - 350 umas, con el fin de poder identificar todos los compuestos gaseosos y

volátiles posibles que se liberan en los procesos de pirólisis y combustión. Las condiciones de operación se muestran a continuación, en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Condiciones del análisis de gases mediante HRGC-MS

Cromatógrafo de gases			
Parámetro		Valor	
Modo de inyección		Split 1:10	
Volumen de inyección		1 mL	
Temperatura del inyector		200 °C	
Flujo de He en la columna		1 mL/min	
Rampa de T del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	35	5	5
5	250	3	51
Espectrómetro de masas			
Parámetro		Valor	
Modo de detección		SCAN (15 - 350 uma)	
Temperatura de la fuente		230 °C	
Temperatura del cuadrupolo		150 °C	

El análisis de los cromatogramas de los gases y de los compuestos volátiles se lleva a cabo mediante el programa informático MSD ChemStation.

La identificación de los compuestos se realiza por comparación de los espectros de masas experimentales de cada uno de estos compuestos con los espectros de masas disponibles en la base de datos NIST, del *National Institute of Standards and Technology* (“The NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library”, base de datos con más de 60000 espectros de compuestos) escogiendo el compuesto que presenta un espectro de mayor similitud.

Para la cuantificación de estos compuestos se realiza un calibrado utilizando un patrón de compuestos orgánicos volátiles (EPA 502/524.2 VOC Mix, de Supelco), que contiene gran cantidad de compuestos halogenados. Para cuantificar los compuestos que no se encuentran presentes en el patrón se utiliza el factor de respuesta del compuesto más cercano en tiempo.

2.4.3 Análisis de compuestos semivolátiles recogidos en resina

Tanto el pretratamiento (extracción y purificación, en su caso) al que se somete la resina, como las condiciones de análisis dependen del tipo de compuesto que se quiera analizar y se describen en los siguientes apartados.

A lo largo de todo el proceso experimental (captación de la muestra, extracción, purificación, concentración y análisis) los analitos se han protegido de la luz mediante el uso de material de vidrio ámbar o, en caso de no ser posible, recubriendo la muestra con papel de aluminio para protegerla de la radiación lumínica, pues los compuestos bromados objeto de estudio son altamente susceptibles de fotodegradación, especialmente los congéneres más bromados y aquellos con átomos de bromo en posiciones laterales (Neupert, 1988).

Compuestos semivolátiles (PAHs, ClPh, ClBz y BrPh)

Todos estos compuestos se analizan a partir de una misma muestra de resina, siendo común el proceso de pretratamiento, no así el análisis, identificación y cuantificación de cada uno de ellos.

Adición de patrón interno

Los patrones internos se añaden a la muestra previamente a su extracción sólido-líquido. Estos compuestos permiten la posterior cuantificación de los compuestos analizados y cubren el rango de volatilidades de los compuestos a analizar. Los patrones internos añadidos a la resina son los siguientes:

- 16 PAHs prioritarios y otros semivolátiles: 5 μ L de la disolución Internal Standard MIX 26 (Dr. Ehrenstorfer-Schäfers) de 4000 μ g/mL, que contiene una mezcla de 6 compuestos aromáticos deuterados en diclorometano: 1,4-diclorobenceno-d₄, naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ y perileno-d₁₂, según el método 8270D (US EPA, 2007b).

- ClPhs: 10 μL de patrón interno MCPS (Wellington Laboratories) de 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, que contiene 5 clorofenoles marcados isotópicamente con ^{13}C en isoctano.
- ClBzs: 10 μL de patrón interno MCBS (Wellington Laboratories) de 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, que contiene 6 clorobencenos marcados isotópicamente con ^{13}C en isoctano.
- BrPhs: 10 μL de patrón interno MBRPS (Wellington Laboratories) de 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$, que contiene una mezcla de 5 bromofenoles marcados isotópicamente con ^{13}C disueltos en tolueno.

Extracción sólido-líquido (ASE®)

El proceso de extracción de las muestras de resina se lleva a cabo en un extractor ASE® 100 (Accelerated Solvent Extractor). En este equipo, gracias a la combinación de elevada temperatura y presión se consigue la extracción de los compuestos de interés en poco tiempo y con un consumo reducido de disolventes.

La Agencia de Protección del Medio Ambiente Norteamericana (US EPA) recoge en su método 3545 (US EPA, 2000b) las condiciones recomendadas para este tipo de extracción en el caso de PCBs, pesticidas organoclorados y fosforados, compuestos semivolátiles, PAHs y dioxinas y furanos. Además, existen estudios de optimización (Preud'homme, 2003) en cuanto a las condiciones de temperatura y disolventes empleados, ya que la recuperación de especies durante la extracción depende fuertemente de estas dos variables. Siguiendo las recomendaciones de la bibliografía y del fabricante (www.dionex.com), se determinan las condiciones de extracción para los compuestos analizados en este estudio.

Para extraer las muestras se emplea una mezcla diclorometano/acetona al 50 % en volumen. En la Tabla 2.4 se muestran los parámetros de operación del método de extracción.

Tabla 2.4. Condiciones de extracción de semivolátiles en el equipo ASE® 100

Parámetros del método de extracción	
Tiempo de precalentamiento	1 min
Temperatura	100 °C
Presión	103 bar
Número de ciclos estáticos	1
Tiempo de ciclo	5 min
Tiempo de purga	100 s

La muestra sólida a extraer se sitúa en el interior de la celda entre dos capas de tierra de diatomea. La tierra de diatomea, además de servir como relleno (lo que supone un ahorro de disolvente), actúa como filtro y como agente higroscópico, aunque si la muestra presenta una humedad elevada puede mezclarse con sulfato de sodio anhidro antes de introducirla en la celda. Una vez montada, la celda se introduce en el equipo y se ejecuta el programa de extracción deseado, el extracto es recogido en botellas de 250 mL de capacidad en el punto de recolección de muestra.

Concentración en rotavapor y con corriente de N₂

Posteriormente, el extracto se concentra en un rotavapor Büchi modelo R-205 hasta casi sequedad y, finalmente, la muestra se concentra con una corriente suave de N₂ hasta llevarla a un volumen de 1.5 mL en un vial de cromatografía.

Adición de patrón de recuperación

Antes del análisis mediante HRGC-MS, se añaden 3 µL de antraceno-d₁₀ de concentración 2000 µg/mL (AccuStandard Inc.), que se utiliza para calcular el porcentaje de recuperación de los patrones internos a lo largo del proceso.

Análisis por cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas (HRGC-MS)

Es la misma técnica empleada para el análisis de gases y volátiles. En este caso la muestra es líquida y se inyecta en el cromatógrafo de gases como tal; sin embargo, es rápidamente volatilizada en el inyector, entrando al cromatógrafo como gas.

El equipo utilizado para analizar los compuestos semivolátiles es un cromatógrafo de gases Agilent 6890N, con columna capilar Agilent HP-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m), acoplado a un espectrómetro de masas de baja resolución Agilent 5973N con fuente de impacto electrónico, analizador de cuadrupolo y detector de multiplicador de electrones.

2.4.3.1 Análisis de PAHs y semivolátiles

Para el análisis de los 16 PAHs establecidos como prioritarios por la US EPA, así como para el resto de compuestos semivolátiles, se utiliza la detección en modo SCAN. Para los 16 PAHs se dispone de patrones, por lo que se podrían haber analizado en modo SIR en un cromatograma diferente; sin embargo, el modo SCAN permite analizar en el mismo cromatograma tanto los PAHs como el resto de semivolátiles, reduciendo así el tiempo de análisis.

El resto de condiciones de operación utilizadas se muestra en la Tabla 2.5 y están basadas en las recomendaciones del método 8270D (US EPA, 2007b).

Tabla 2.5. Condiciones del análisis de semivolátiles mediante HRGC-MS

Cromatógrafo de gases			
Parámetro		Valor	
Modo de inyección		Split 1:25	
Volumen de inyección		1 μ L	
Temperatura del inyector		250 °C	
Flujo de He en la columna		1 mL./min	
Rampa de T del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	40	5	5
12	290	6	31.8
20	320	10	43.3
Espectrómetro de masas			
Parámetro		Valor	
Modo de detección		SCAN (35 - 550 uma)	
Temperatura de la fuente		230 °C	
Temperatura del detector		150 °C	

El análisis de los cromatogramas de los compuestos semivolátiles se lleva a cabo mediante el programa informático MSD ChemStation.

En el caso de los 16 PAHs, se prepara en el laboratorio una recta de calibrado a partir de distintas disoluciones con los patrones de los compuestos a analizar y los patrones internos deuterados, variando la relación de concentraciones entre ambos grupos de compuestos.

La identificación de estos compuestos en las muestras se realiza por comparación con los tiempos de retención de estos compuestos en cromatogramas de patrones.

Para su cuantificación se emplea el *método del patrón interno*, con calibración lineal y factores de respuesta medios. Para cada punto del calibrado y cada compuesto, se calcula el valor de la relación entre las áreas del ion principal de un compuesto i y la del patrón deuterado PI más cercano (A_i/A_{PI}) frente a la relación entre las masas de dichos compuestos (m_i/m_{PI}), obteniendo los factores de respuesta para cada compuesto (FR), definidos por la siguiente ecuación:

$$FR = \frac{A_i / A_{PI}}{m_i / m_{PI}}$$

donde: m_i = masa del compuesto i .

m_{PI} = masa del patrón interno PI más cercano.

A_i = área del ion principal del compuesto i .

A_{PI} = área del ion principal del patrón interno PI más cercano.

Como criterio de aceptación del calibrado, se calculan los factores de respuesta medios y su desviación estándar relativa (RSD, del inglés *relative standard deviation*), que debe ser menor o igual al 15 % para cada analito (US EPA, 2007b):

$$FR \text{ medio} = \overline{FR} = \frac{\sum_{j=1}^n FR_j}{n} \quad SD = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (FR_j)^2}{n}} \quad RSD = \frac{SD}{\overline{FR}} \cdot 100$$

donde: j = número de puntos del calibrado ($j = 1 \dots n$).

Una vez determinado el factor de respuesta para cada compuesto mediante el calibrado, el cálculo de la masa (m_i) de un compuesto en una muestra es inmediato, puesto que en el cromatograma correspondiente se determinan las áreas (A_i y A_{PI}) y además se conoce la cantidad de patrón añadido a la muestra (m_{PI}).

La identificación de aquellos compuestos semivolátiles de los que no se dispone de patrón se realiza por comparación de los espectros de masas experimentales de cada uno de estos compuestos con los espectros de masas disponibles en la base de datos NIST, escogiendo el compuesto que presenta un espectro de mayor similitud.

Sin embargo, los compuestos con espectros de masas similares son difíciles de diferenciar haciendo uso únicamente de la comparación con la base de datos. En estos casos se requiere el uso de criterios adicionales de identificación, tales como los puntos de ebullición disponibles de los compuestos que dan una idea sobre la volatilidad de los mismos, la correlación entre cromatogramas a distintas temperaturas y la comparación de los índices de tiempos de retención de Lee (Lee, 1979; Rostad, 1986; Vassilaros, 1982). Estos índices de retención se encuentran tabulados para una serie de compuestos, y se calculan en base a los tiempos de retención de unos PAHs, con número de anillos aromáticos crecientes, que se toman como referencia: naftaleno, fenantreno, criseno y benzo(g,h,i)perileno, cuyos índices toman valores de 200, 300, 400 y 500, respectivamente. El cálculo del índice de Lee para un compuesto x se realiza de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$I_x = 100 \cdot \frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} + 100 \cdot n$$

donde: t_x = tiempo de retención del compuesto x_n .

t_n y t_{n+1} = tiempo de retención de los PAHs de referencia anterior y posterior, respectivamente, al compuesto x, que tienen n y n+1 anillos aromáticos, respectivamente.

La cuantificación de estos compuestos se realiza considerando que el factor de respuesta de un compuesto relativo al patrón interno deuterado correspondiente

tiene el valor de la unidad, es decir, que el detector responde de igual manera al compuesto deuterado (en gramos por unidad de área) que al analito:

$$FR = 1 = \frac{A_{T_i} / A_{TPI_i}}{m_i / m_{PI_i}}$$

donde: A_{T_i} = área total del compuesto i .

A_{TPI_i} = área total del patrón interno PI más cercano.

A partir de la ecuación anterior el cálculo de la masa m_i de un compuesto es análogo al explicado anteriormente, teniendo en cuenta que en este caso las áreas corresponden al área total de cada pico, no a la del ión principal. Debido a que en realidad el HRGC-MS no responde igual a todos los compuestos y para mejorar la precisión de la cuantificación, en lugar de utilizar la relación A_{TPI_i}/m_{PI_i} del patrón interno más cercano, se interpola entre las relaciones A_{TPI_i}/m_{PI_i} de los patrones internos anterior y posterior, calculándose para cada compuesto una relación intermedia en función de la proximidad de su tiempo de retención con respecto a los de los patrones internos anterior y posterior, suponiendo una variación lineal.

2.4.3.2 Análisis de ClPh, ClBz y BrPh

Para el análisis de estos compuestos se utiliza la detección en modo SIR, para registrar exclusivamente los iones de los compuestos de interés, aumentando la sensibilidad del análisis. Por lo demás, las condiciones de operación utilizadas para el análisis de los ClPh y ClBz son las mismas que para los PAHs (ver Tabla 2.5).

Para los análisis realizados durante esta Tesis se ha puesto a punto la metodología analítica para la determinación de BrPh. Para ello, las condiciones de análisis (ver Tabla 2.6) se han optimizado partiendo de las descritas en la bibliografía (Blythe, 2006; Eriksson, 2004; Fuller, 2008; Sapota, 1999; Whitfield, 1999).

La identificación de estos compuestos en las muestras se realiza de forma análoga a los 16 PAHs, es decir, por comparación con los tiempos de retención de estos compuestos en cromatogramas de patrones preparados que contienen tanto los

compuestos a analizar como los patrones internos correspondientes. Además, se utiliza la relación isotópica entre las masas de los iones principales como confirmación de la identidad de estos compuestos.

Para su cuantificación, también análoga a la de los PAHs, se emplea el *método del patrón interno*, con calibración lineal y factores de respuesta medios.

Tabla 2.6. Condiciones del análisis de bromofenoles mediante HRGC-MS

Cromatógrafo de gases			
Parámetro		Valor	
Modo de inyección		Split 1:20	
Volumen de inyección		1 µL	
Temperatura del inyector		250 °C	
Flujo de He en la columna		1 mL/min	
Rampa de T del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	60	10	10
15	220	0	20.7
25	320	15	39.7
Espectrómetro de masas			
Parámetro		Valor	
Modo de detección		SIR	
Temperatura de la fuente		230 °C	
Temperatura del detector		150 °C	

2.4.4 Análisis de PBDD/Fs, PCDD/Fs y dl-PCBs recogidos en resina

Existe una experiencia relativamente amplia en cuanto al análisis de dioxinas y furanos clorados, así como métodos estandarizados para llevar a cabo su determinación, siendo uno de los más ampliamente utilizados el método 1613 “*Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS*” (US EPA, 1994c).

Sin embargo, para el análisis de dioxinas y furanos bromados no existe ningún método oficial de análisis, por lo que en esta Tesis se ha puesto a punto un método de análisis basado en el de PCDD/Fs, pero con algunas variaciones apuntadas en la bibliografía, que permiten adaptarlo al análisis de los homólogos bromados.

Para el análisis de los PCBs similares a dioxinas (dl-PCBs), el método de referencia empleado es el 1668C “*Chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, biosolids, and tissue by HRGC/HRMS*” (US EPA, 2010).

Adición de patrón interno

Los patrones internos (marcados isotópicamente con ^{13}C) añadidos a la resina son los siguientes:

- PBDD/Fs: 10 o 20 μL de la disolución EDF-5408 (Cambridge Isotope Laboratories).
- PCDD/Fs: 10 μL de la disolución EPA-1613LCS (Wellington Laboratories).
- dl-PCBs: 10 μL de la disolución WP-LCS (Wellington Laboratories) diluida 1:200 en volumen.

Extracción sólido-líquido (ASE®)

Para el análisis de PBDD/Fs se extrae la muestra de resina en un extractor ASE® con diclorometano. Las condiciones de la extracción (Tabla 2.7) se han optimizado a partir de las recomendaciones descritas en la bibliografía (Watanabe, 2004; Wyrzykowska, 2009) y realizando pruebas de recuperación con patrones de PBDD/Fs.

Tabla 2.7. Condiciones de extracción de PBDD/Fs en el equipo ASE® 100

Parámetros del método de extracción	
Tiempo de precalentamiento	1 min
Temperatura	40 °C
Presión	103 bar
Número de ciclos estáticos	3
Tiempo de ciclo	5 min
Tiempo de purga	100 s

Respecto al análisis de sus homólogos clorados, existen dos diferencias fundamentales en el método de extracción: la temperatura y el disolvente empleado. Según Wyrzykowska y col. (2009) el tolueno, por su elevado punto de ebullición, no

debe usarse para la extracción de analitos bromados potencialmente termolábiles. Además, en caso de encontrarse presentes en la muestra, podría producirse la debromación y/o degradación de polibromodifenil éteres (PBDEs) a polibromodibenzofuranos. Por ello, se prefiere la extracción en un corto periodo de tiempo (como es el caso del método ASE®), con un disolvente de bajo punto de ebullición como el diclorometano. Al igual que el tolueno, el diclorometano es un disolvente de polaridad media, ampliamente usado en la extracción de PBDD/Fs, pero con una temperatura de ebullición significativamente menor que aquel (39.5 °C vs. 110.6 °C, respectivamente).

Para las muestras de tarjetas de circuito impreso, en las que también se analizan PCDD/Fs y PCBs, se añade un segundo paso de extracción con tolueno, según las condiciones que se indican en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Condiciones de extracción de PCDD/Fs y PCBs en el equipo ASE® 100

Parámetros del método de extracción	
Tiempo de precalentamiento	1 min
Temperatura	100 °C
Presión	103 bar
Número de ciclos estáticos	2
Tiempo de ciclo	10 min
Tiempo de purga	100 s

Concentración en rotavapor y filtración

Finalizada la extracción, se concentra el extracto con el rotavapor hasta un volumen de 1 - 2 mL. No es necesario realizar una limpieza ácido-base, que se emplea fundamentalmente para muestras con una cantidad importante de grasas y materia orgánica, pues no es el caso.

Este extracto se filtra directamente con un filtro de jeringa de 1.0 µm y se realizan sucesivos lavados con pequeñas cantidades de hexano hasta un volumen total de unos 10 - 12 mL, dejando la muestra lista para la etapa siguiente de purificación.

Purificación del extracto (Power-Prep)

La etapa de purificación permite una eliminación de las interferencias, con las consiguientes ventajas de: mejora de la relación señal/ruido y obtención de un límite de detección más bajo, mayor duración de la columna cromatográfica y menor necesidad de limpieza de la fuente de iones del espectrómetro. Esta etapa se lleva a cabo con el equipo de limpieza automático Power-Prep™.

El equipo Power-Prep™ de la compañía FMS es un sistema de gestión de fluidos automatizado, capaz de realizar de forma automática la purificación de extractos de muestras de distinta naturaleza, para su posterior análisis de compuestos tóxicos, tales como dioxinas y furanos, PCBs, pesticidas y PAHs (Abad, 2000; Eljarrat, 2001; Focant, 2002; Pirard, 2002), así como para PBDD/Fs (Gullett, 2010; Wyrzykowska, 2009).

El equipo consiste en una serie de electroválvulas que realizan de forma automática todo el proceso de cromatografía líquida: acondicionamiento de las columnas, carga de la muestra, eluciones de lavado y recogida de las fracciones deseadas en el colector. Este sistema utiliza una serie de columnas desechables suministradas por el fabricante, que pueden ser de distintos tipos: sílice multicapa, alúmina, carbón activado y florisil. La configuración de columnas escogida depende del tipo de extracto y del contaminante a analizar.

En las muestras que requerían el análisis de PBDD/Fs, PCDD/Fs y PCBs (muestras de circuitos), el extracto se dividió al 50 %, siguiendo para cada alícuota métodos de purificación diferentes.

La fracción del extracto destinada al análisis de PCDD/Fs y PCBs se hace pasar sucesivamente por una columna de sílice multicapa ácida-básica, una de alúmina y otra de carbón activo, que permiten la purificación de la muestra. La columna de sílice permite retener los PAHs, los fenoles, los ácidos y los ésteres así como los aceites y lípidos. La columna de alúmina básica permite separar las dioxinas y

furanos de otros compuestos orgánicos y retiene también lípidos y fenoles, separándose la fracción de PCBs (tanto los no-orto como los mono-orto), siguiendo condiciones descritas en la bibliografía (Martínez, 2009). Por último, la columna de carbón activo permite aislar las PCDD/Fs de otros compuestos orgánicos, al quedar retenidas en la cabeza de la columna por su configuración planar, siendo eluidas posteriormente en flujo inverso.

Para la fracción del extracto destinada al análisis de PBDD/Fs, el programa de purificación utilizado se ha creado a partir del empleado en el análisis de PCDD/Fs, introduciendo una serie de modificaciones (Wyrzykowska, 2009). Los cambios son dos, fundamentalmente: la limpieza de PBDD/Fs requiere el uso de 100 mL de diclorometano para eluir estos compuestos de la columna de alúmina, en lugar de 120 mL de la mezcla diclorometano/hexano al 50 % que se utiliza para sus homólogos clorados; además, se elimina el paso por la columna de carbón, pues afecta negativamente a las recuperaciones de las PBDD/Fs.

Para las muestras de TBBPA y de las mezclas C+CuBr₂, que sólo requerían el análisis de PBDD/Fs, todo el extracto obtenido se purificó mediante este último programa.

Concentración en rotavapor y con corriente de N₂

Las distintas fracciones obtenidas tras el proceso de purificación se concentran en el rotavapor, añadiendo a continuación 10 µL de nonano (para evitar el arrastre de los compuestos a analizar) y completando la concentración con ayuda de una corriente suave de N₂ hasta un volumen final de unos 50 µL.

Adición de patrón de recuperación

Justo antes del análisis por HRGC-HRMS, se añaden los correspondientes patrones de recuperación marcados isotópicamente con ¹³C, que permiten calcular el porcentaje de recuperación o pérdidas de los patrones a lo largo del proceso de extracción, purificación y concentración:

- PBDD/Fs: 10 μL de la disolución EDF-5409 (Cambridge Isotope Laboratories).
- PCDD/Fs: 10 μL de la disolución EPA-1613ISS (Wellington Laboratories).
- dl-PCBs: 10 μL de la disolución WP-ISS (Wellington Laboratories) diluida 1:200 en volumen.

Análisis por cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS)

La determinación de estos compuestos se lleva a cabo mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS), puesto que debido a su sensibilidad, selectividad y especificidad esta técnica es idónea para el análisis de estos compuestos.

Los análisis se realizan en un cromatógrafo de gases de alta resolución HP6890 con autoinyector de líquidos (HP 7683), acoplado a un espectrómetro de masas Micromass Autospec-Ultima NT con fuente de impacto electrónico positivo (EI^+) de alta resolución y alta sensibilidad y analizador de sector magnético con geometría EBE de triple sector. El sistema de inyección del cromatógrafo de gases además de split/splitless dispone de PTV (del inglés, *Programmed Temperature Vaporization*) que permite trabajar con más cantidad de muestra, aumentando la sensibilidad. La detección de iones se realiza en modo SIR y, por tanto, de todos los iones originados en la cámara de ionización sólo se monitorizan las masas de los dos iones principales (M1 y M2) de cada compuesto.

Para el análisis de las muestras de PCDD/Fs y PCBs se emplea una columna capilar Agilent DB-5MS (60 m x 0.25 mm x 0.25 μm) y los parámetros de operación más importantes del HRGC-HRMS se resumen en la Tabla 2.9 y en la Tabla 2.10, respectivamente.

Tabla 2.9. Condiciones del análisis de PCDD/Fs mediante HRGC-HRMS

Cromatógrafo de gases			
Parámetro	Valor		
Modo de inyección	PTV (Programmed Temperature Vaporization)		
Volumen de inyección	5 µL		
Flujo de He en la columna	1 mL/min		
Rampa de T del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	80	2	2
60	140	0	3
20	200	1	7
3	300	8	48.33
Espectrómetro de masas			
Parámetro	Valor		
Modo de detección	SIR		
Temperatura de la fuente	290 °C		
Voltaje del detector	450 V		
Energía de ionización	35 eV		

Tabla 2.10. Condiciones del análisis de PCBs mediante HRGC-HRMS

Cromatógrafo de gases			
Parámetro	Valor		
Modo de inyección	PTV (Programmed Temperature Vaporization)		
Volumen de inyección	5 µL		
Flujo de He en la columna	1 mL/min		
Rampa de T del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	90	1	1
20	180	1	6.5
3	300	10	56.5
Espectrómetro de masas			
Parámetro	Valor		
Modo de detección	SIR		
Temperatura de la fuente	290 °C		
Voltaje del detector	450 V		
Energía de ionización	35 eV		

Para el análisis de las muestras de PBDD/Fs se han empleado diferentes columnas y condiciones de operación, como se detalla a continuación.

Para las muestras obtenidas de los experimentos de descomposición del TBBPA se utiliza una columna capilar Agilent DB-5MS (60 m x 0.25 mm x 0.25 μ m), con las condiciones de operación descritas en la Tabla 2.11.

Tabla 2.11. Condiciones del análisis de PBDD/Fs mediante HRGC-HRMS (muestras de TBBPA)

Cromatógrafo de gases			
Parámetro		Valor	
Modo de inyección		Splitless 1 min	
Volumen de inyección		2 μ L	
Temperatura del inyector		290 °C	
Flujo de He en la columna		1 mL/min	
Rampa de T del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	140	1	1
20	200	1	5.0
3	310	5	46.7
20	325	33	80.4
Espectrómetro de masas			
Parámetro		Valor	
Modo de detección		SIR	
Temperatura de la fuente		285 °C	
Voltaje del detector		450 V	
Energía de ionización		35 eV	

El empleo de una columna de estas características permitió la determinación de los congéneres de tetra- a hexaBDD/Fs, pero no así los congéneres hepta- ni octabromados. El uso de columnas más cortas reduce el tiempo que los compuestos termolábiles como las PBDD/Fs pasan en la columna y permiten el uso de programas de temperatura en el horno más suaves, que también contrarrestan la degradación que sufren estos compuestos durante la separación.

Por este motivo, para las muestras obtenidas de los experimentos realizados con las muestras de circuitos y la mezcla C+CuBr₂ se utiliza una columna capilar Restek TRB-Meta X5 (15 m x 0.25 mm x 0.25 μ m), con los parámetros de operación descritos en la Tabla 2.12.

Tabla 2.12. Condiciones del análisis de PBDD/Fs mediante HRGC-HRMS (muestras de circuitos y mezclas C+CuBr₂)

Cromatógrafo de gases			
Parámetro	Valor		
Modo de inyección	PTV (Programmed Temperature Vaporization)		
Volumen de inyección	5 µL		
Flujo de He en la columna	1 mL/min		
Rampa de T del horno			
Velocidad de calefacción (°C/min)	T (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	130	0	0
10	320	16	35
Espectrómetro de masas			
Parámetro	Valor		
Modo de detección	SIR		
Temperatura de la fuente	285 °C		
Voltaje del detector	450 V		
Energía de ionización	35 eV		

Identificación de los congéneres

Para la identificación de cada uno de los congéneres, no sólo es necesaria la identificación de sus masas principales y su relación isotópica (con una desviación máxima de 15 % respecto del valor teórico), sino que además se establecen unos criterios para confirmar su identificación:

- Una señal se considera pico cromatográfico si cumple una relación señal/ruido mayor que 3.
- El tiempo de retención del pico cromatográfico debe encontrarse dentro del intervalo de la ventana cromatográfica correspondiente y se deben obtener respuestas simultáneas (no deben diferir más de 2 segundos) para las dos masas monitorizadas.
- La asignación de los picos cromatográficos correspondientes a los congéneres nativos 2,3,7,8-sustituidos se realiza por comparación con los tiempos de retención de los correspondientes compuestos marcados con ¹³C añadidos durante el análisis.

Cuantificación de las muestras

La cuantificación se efectúa mediante el *método de dilución isotópica*, con calibración lineal y factores de respuesta medios. Como patrones internos se emplean los mismos congéneres que se quieren cuantificar marcados con C^{13} . Este método se fundamenta en la linealidad de la respuesta del espectrómetro de masas frente a la señal que dan las dioxinas y en la utilización de una respuesta relativa de cada analito nativo respecto a su correspondiente marcado isotópicamente.

El factor de respuesta relativa (RR_n) es un parámetro que relaciona la señal que da un determinado congénere nativo con la respuesta del mismo congénere marcado isotópicamente y viene definido por la siguiente fórmula:

$$RR_n = \left(\frac{A_n / A_{m,C^{13}}}{Q_n / Q_{m,C^{13}}} \right)_{\text{en patrón}}$$

donde: RR_n = respuesta relativa del compuesto nativo n respecto a su marcado m .

A_n = suma de las áreas de los iones M1 y M2 del compuesto nativo n .

$A_{m,C^{13}}$ = suma de las áreas de los iones M1 y M2 del compuesto marcado m .

Q_n = cantidad de compuesto nativo n introducido en el sistema

$Q_{m,C^{13}}$ = cantidad de compuesto marcado m introducido en el sistema

Estos factores se determinan mediante el análisis en HRGC-HRMS de distintas soluciones patrones de calibrado que contienen los compuestos nativos en concentraciones crecientes y los compuestos marcados isotópicamente en concentración constante.

Una vez determinada la respuesta relativa de cada compuesto mediante el calibrado, y conociendo el área de los picos de compuesto y la cantidad de patrón marcado correspondiente en cada muestra, el cálculo de la cantidad de compuesto en una muestra se realiza con la siguiente ecuación:

$$m_n = \left(\frac{A_n}{A_{m,C^{13}}} \cdot m_{m,C^{13}} \right)_{\text{en muestra}} \cdot \frac{1}{RR_n}$$

donde: m_n = cantidad de compuesto presente en la muestra.

$m_{m,C13}$ = cantidad de compuesto marcado introducido en la muestra.

De forma análoga a la empleada en la determinación de los PAHs, como criterio de aceptación del calibrado se calculan las respuestas relativas medias y su desviación estándar relativa (RSD), que debe ser menor o igual al 20 % para cada analito (US EPA, 1994c):

$$\overline{RR} = \frac{\sum_{j=1}^n RR_j}{n} \quad SD = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (RR_j - \overline{RR})^2}{n}} \quad RSD = \frac{SD}{\overline{RR}} \cdot 100$$

donde: j = número de puntos del calibrado ($j = 1 \dots n$).

Por otra parte, para el cálculo de la recuperación de los compuestos marcados con ^{13}C es necesario calcular previamente un factor de respuesta (FR_n). Este factor relaciona la señal que da el compuesto marcado isotópicamente con la respuesta del compuesto del patrón de recuperación añadido justo antes del análisis:

$$FR_n = \left(\frac{A_{m,C^{13}}}{A_{rec,C^{13}} \text{ en patrón}} \right)$$

donde: FR_n = factor de respuesta del compuesto marcado m respecto al de recuperación.

$A_{m,C13}$ = suma de las áreas de los iones M1 y M2 del compuesto marcado m .

$A_{rec,C13}$ = suma de las áreas de los iones M1 y M2 del compuesto de recuperación.

Para cada uno de los compuestos marcados se calculan los valores de los distintos FR_n , que permiten calcular la cantidad de compuesto marcado recuperado en el análisis y, a su vez, estos valores permiten calcular la recuperación de cada compuesto por comparación del valor obtenido con la cantidad real de compuesto introducido en la muestra. Para ello se emplean las siguientes ecuaciones:

$$m_{m,C^{13}} = \left(\frac{A_{m,C^{13}}}{A_{rec,C^{13}}} \cdot m_{rec,C^{13}} \right)_{\text{en muestra}} \cdot \frac{1}{FR_n}$$

$$\text{Recuperación (\%)} = 100 \cdot \frac{m_{m,C^{13}}(\text{calculado})}{m_{m,C^{13}}(\text{real})} = 100 \cdot \left(\frac{A_{m,C^{13}}}{A_{rec,C^{13}}} \right)_{\text{en muestra}} \cdot \frac{1}{FR_n}$$

donde: $m_{rec,C^{13}}$ = cantidad de compuesto de recuperación introducido en la muestra.

$m_{m,C^{13}}$ = cantidad de compuesto marcado introducido en la muestra.

La identificación y cuantificación de las muestras se realiza mediante el programa informático *Quanlynx versión 4.0* (forma parte del software del equipo de HRGC-HRMS), el cual permite llevar a cabo de forma más sencilla la identificación de los picos (por comparación de los tiempos de retención), su integración (calculando las respuestas relativas a partir del área del pico o la altura), la recuperación de los distintos congéneres marcados con ^{13}C , la relación isotópica, el ruido, la relación señal/ruido, el límite de detección, etc.

2.4.5 Análisis de PBDEs, PBDD/Fs y PCDD/Fs recogidos en tren de muestreo

Los fundamentos del proceso de análisis seguido para la determinación de PBDEs, PBDD/Fs y PCDD/Fs de los experimentos realizados con la carcasa de TV son los mismos que los descritos en el apartado anterior. A continuación se detallan los distintos pasos de estos análisis, realizados en el Departamento de Química de la Universidad de Umeå (Suecia).

Adición de patrón interno

Antes de iniciar la extracción, se añaden al frasco con etilenglicol los correspondientes patrones internos (marcados isotópicamente con ^{13}C) de los distintos compuestos a analizar.

Extracción sólido-líquido (Soxhlet-Dean Stark)

El agua y el etilenglicol de los frascos colectores del tren de muestreo se combinan, diluyéndose hasta un volumen de 2 L con agua desionizada. La mezcla se acidifica y se pasa a través de un filtro previo de fibra de vidrio, seguido de un filtro de membrana de 0.45 μm . La solución resultante se filtra de nuevo para recoger las sustancias orgánicas usando un disco de extracción en fase sólida (ENVI-18 DSK SPE disk, 47 mm, Supelco-Sigma Aldrich).

Estos filtros, así como el filtro de fibra de vidrio y el PUF utilizados en el muestreo se extraen mediante un equipo Soxhlet-Dean Stark durante 24 horas utilizando 400 mL de tolueno.

Concentración en rotavapor

Tras la extracción, los extractos se concentran en un rotavapor hasta un volumen cercano a 1 mL.

Purificación del extracto (cromatografía en columna)

La purificación y fraccionamiento de los extractos se realiza mediante cromatografía en columnas (preparadas manualmente) por gravedad. En primer lugar la muestra se hace pasar por una columna de sílice multicapa ácida-básica, que consta de 3 g de sílice básica (20 % KOH), 1.4 g sílice activada y 4 g sílice ácida (40 % H_2SO_4) y se eluye con n-hexano. A continuación, el eluato se hace pasar por una columna con 5 g de Florisil® (desactivado con 1 % H_2O), permitiendo la separación de la fracción de PBDEs, eluida con n-hexano. Después se eluye la fracción que contiene las dioxinas y furanos con una mezcla n-hexano:diclorometano (40:60 vol.).

Concentración en TurboVap y con corriente de N_2

Ambas fracciones se concentran utilizando un equipo TurboVap II, añadiendo 40 μL de tetradecano, y se concentran hasta ese volumen final con ayuda de una corriente suave de N_2 .

Adición de patrón de recuperación

Antes del análisis por HRGC-HRMS, se añaden los patrones de recuperación de PBDEs, PBDD/Fs y PCDD/Fs marcados isotópicamente con ^{13}C .

Análisis por cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS)

Los análisis se realizan en un espectrómetro de masas de alta resolución Waters AutoSpec ULTIMA NT 2000D, realizando tres inyecciones para cada muestra. Para el análisis de PCDD/Fs se utiliza una columna Agilent DB5-MS (60 m x 0.25 mm x 0.25 μm) y las condiciones de operación descritas en la Tabla 2.13. Para el análisis de PBDD/Fs y PBDEs se utiliza una columna Agilent DB5-MS (15 m x 0.25 mm x 0.10 μm), más corta y con una fase estacionaria más fina, siguiendo los parámetros de operación descritos en la Tabla 2.14.

La identificación y la cuantificación de las muestras se efectúan mediante el *método de dilución isotópica*, de manera análoga a la descrita en el anterior apartado.

Tabla 2.13. Condiciones del análisis de PCDD/Fs mediante HRGC-HRMS en Umeå

Cromatógrafo de gases			
Parámetro		Valor	
Modo de inyección		splitless	
Volumen de inyección		2 μL	
Temperatura del inyector		280 $^{\circ}\text{C}$	
Flujo de He en la columna		1 mL/min	
Rampa de T del horno			
Velocidad de calefacción ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	190	2	2
3	278	0	31.3
10	315	5	40.0
Espectrómetro de masas			
Parámetro		Valor	
Modo de detección		SIR	
Temperatura de la fuente		250 $^{\circ}\text{C}$	
Voltaje del detector		400 V	
Energía de ionización		35 eV	

Tabla 2.14. Condiciones del análisis de PBDD/Fs y PBDEs mediante HRGC-HRMS en Umeå

Cromatógrafo de gases			
Parámetro		Valor	
Modo de inyección		PTV (Programmed Temperature Vaporization)	
Volumen de inyección		2 μ L	
Flujo de He en la columna		1 mL/min	
Rampa de T del horno			
Velocidad de calefacción ($^{\circ}$ C/min)	T ($^{\circ}$ C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo total (min)
	190	1	1
7	320	4	23.6
Espectrómetro de masas			
Parámetro		Valor	
Modo de detección		SIR	
Temperatura de la fuente		250 $^{\circ}$ C	
Voltaje del detector		380 V	
Energía de ionización		35 eV	

2.4.6 Análisis termogravimétrico y cinético

El análisis térmico comprende una serie de técnicas en las cuales se mide la variación de las propiedades de una muestra, en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra es sometida a un programa de temperaturas controlado. El programa de temperaturas puede ser dinámico (calentamiento a velocidad constante), isoterma (mantener la temperatura constante) o cualquier combinación de ambos.

El *análisis termogravimétrico* (TG) mide la variación de la masa respecto al tiempo o la temperatura y es ampliamente utilizado para el estudio de las reacciones primarias de la descomposición térmica de sólidos. En el *análisis termogravimétrico diferencial* (DTG) se determina la velocidad de cambio de la masa en función del tiempo o de la temperatura; corresponde a la primera derivada de la curva TG y se suelen representar simultáneamente, pues la observación de la DTG facilita la resolución de las curvas complejas de TG. En el *análisis térmico diferencial* (ATD) se mide la diferencia entre la temperatura de la muestra y la temperatura programada de

referencia, de manera que permite detectar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos en la muestra.

Las técnicas tradicionales de análisis térmico, como las mencionadas anteriormente, proporcionan información acerca de las propiedades termofísicas del material, pero no permiten el análisis e identificación de los compuestos producidos. Las técnicas que implican el análisis de los gases producidos se denominan EGA (del inglés, *evolved gas analysis*) y entre ellas destaca la termogravimetría acoplada a la espectrometría de masas (TG-MS), pues permite identificar directamente las especies gaseosas emitidas por el material durante su descomposición.

La interpretación de los datos obtenidos mediante estas técnicas proporciona información acerca de la composición del material así como de la cinética de su descomposición térmica (procesos fisicoquímicos que tienen lugar, parámetros cinéticos, etc.) Esta información es útil a la hora de diseñar reactores de pirólisis o combustión de los materiales de estudio para la generación de nuevas sustancias o como aprovechamiento energético (Conesa, 2000a).

Los experimentos de termogravimetría se realizan en termobalanzas que además de registrar las variaciones de masa permiten controlar la atmósfera y la temperatura durante la descomposición. Los principales factores que influyen en la forma y posición de la curva de pérdida de peso son la velocidad de calentamiento y la atmósfera utilizada, si bien también pueden afectar la geometría del portamuestras y del horno, la cantidad de muestra y el tamaño de partícula (Conesa, 2000a).

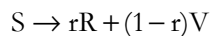
La descomposición de un material es un proceso complejo que puede comprender multitud de reacciones químicas. Para simplificar, la cinética del proceso se puede simular mediante modelos pseudomecanísticos, considerando que pueden formarse los siguientes productos:

- *Sólidos*: residuo no volátil con un alto contenido en carbón.
- *Alquitranes*: mezclas de compuestos de elevado peso molecular, volátiles a la temperatura de descomposición, pero líquidos a temperatura ambiente.

- *Gases*: productos de bajo peso molecular, volátiles tanto a la temperatura de descomposición como a temperatura ambiente.

Teniendo en cuenta que en una termobalanza no es posible distinguir entre las fracciones correspondientes a gases y alquitranes (ambas volátiles a la temperatura de descomposición), estas se agrupan en una sola fracción. Así, en los modelos propuestos se considera que intervienen sólidos y volátiles (gases + alquitranes).

Los pseudomecanismos de reacción se plantean con reacciones genéricas del tipo:



donde: S = sólido que se descompone.

R = residuo sólido no volátil generado durante la descomposición de S.

r = coeficiente de rendimiento del residuo (cantidad de R formado/cantidad de S reaccionado).

V = volátiles generados durante la descomposición de S.

1 - r = coeficiente de rendimiento de los volátiles (cantidad de V formado/cantidad de S reaccionado).

Considerando una cinética de orden n, la ley cinética de descomposición del sólido S se puede expresar como:

$$\frac{dw_s}{dt} = -k \cdot w_s^n$$

donde: w_s = fracción másica de sólido S no reaccionado a tiempo t.

k = constante cinética.

n = orden de reacción.

La constante cinética puede expresarse según la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)$$

donde: k_0 = factor pre-exponencial.

E = energía de activación aparente.

Sin embargo, como en una termobalanza no es posible distinguir entre el sólido no reaccionado y el residuo formado, la ecuación cinética se plantea en términos de fracción másica de sólido total (w):

$$\frac{dw}{dt} = \frac{dw_S}{dt} + \frac{dw_R}{dt} = -k \cdot w_S^n + k \cdot r \cdot w_S^n = -k \cdot (1 - r) w_S^n$$

donde: w_R = fracción másica de residuo R formado a tiempo t .

Teniendo en cuenta las relaciones siguientes:

$$w = w_S + w_R = w_S + (1 - w_S) \cdot r$$

$$w_\infty = r$$

la ecuación cinética se puede escribir como:

$$\frac{dw}{dt} = -k \cdot (1 - w_\infty) \cdot \left(\frac{w - w_\infty}{1 - w_\infty} \right)^n = -k' (w - w_\infty)^n$$

El grado de conversión de la reacción se define como:

$$\alpha = 1 - w_S = \frac{1 - w}{1 - w_\infty} = \frac{v}{v_\infty}$$

donde: v = fracción másica de volátiles V formados a tiempo t .

v_∞ = fracción másica de volátiles V formados a tiempo infinito.

Expresando la ecuación cinética en función del factor de conversión:

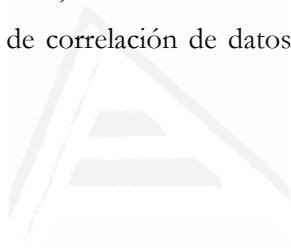
$$\frac{d\alpha}{dt} = k'' (1 - \alpha)^n$$

En función de la naturaleza de la muestra (muestra homogénea o heterogénea), la forma de las curvas termogravimétricas o bien de la información de los productos generados durante la descomposición, se pueden plantear distintos esquemas de reacciones (en paralelo, competitivas, en serie, etc.).

Una vez planteado el modelo de descomposición y sus ecuaciones cinéticas, se procede a resolver el sistema de ecuaciones diferenciales, empleando métodos numéricos de integración tales como los de Ruge-Kutta o Euler. Con estos métodos, partiendo de un conjunto de valores supuestos para los parámetros

cinéticos, se integran numéricamente las ecuaciones diferenciales, tras lo que se compararan las curvas calculadas con las experimentales mediante una función objetivo que es optimizada hasta encontrar el conjunto de valores de los parámetros cinéticos que mejor simulen el comportamiento experimental observado.

Dado el desplazamiento natural de las curvas de termogravimetría a temperaturas mayores al aumentar la velocidad de calefacción, sólo los modelos capaces de explicar este desplazamiento de la curva de TG con la velocidad de calefacción, sin cambiar los parámetros cinéticos, pueden ser considerados como potencialmente correctos; no obstante, si las velocidades de calefacción son muy elevadas podrían no tenerse en cuenta en el modelo efectos significativos en la transmisión de calor del proceso. En cualquier caso, los modelos cinéticos obtenidos deben ser considerados como modelos de correlación de datos y no pretenden ser modelos mecanísticos.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3 RESULTADOS

3 RESULTADOS

En este capítulo se resumen los resultados más importantes obtenidos en las diferentes investigaciones llevadas a cabo durante la realización de esta Tesis. El conjunto de todos los resultados y conclusiones se encuentran en los artículos correspondientes que pueden verse en los Anexos. En cada estudio se hace mención a los artículos y se comentan los resultados y discusiones más destacados.

3.1 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL TETRABROMOBISFENOL A (TBBPA)

Artículo I: FONT, R.; MOLTÓ, J.; ORTUÑO, N. Kinetics of tetrabromobisphenol A pyrolysis. Comparison between correlation and mechanistic models. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, volume 94, pages 53-62.

La determinación de parámetros cinéticos es útil para el diseño de cualquier equipo en el que tenga lugar una descomposición térmica; además, la cinética es el punto de partida para postular los mecanismos involucrados en dicha descomposición. Como se ha comentado ya (Figura 1.11), el TBBPA es el retardante de llama bromado más utilizado a nivel mundial.

En este trabajo se ha analizado la degradación térmica del TBBPA mediante termogravimetría - análisis térmico diferencial (TG-ATD) en atmósfera pirolítica (nitrógeno). Se han empleado cantidades de muestra de 5, 10 y 15 mg y diferentes velocidades de calefacción (5, 10 y 20 K/min), realizando experimentos tanto en condiciones dinámicas como dinámicas+isotermas, abarcando todo el rango de temperaturas del proceso de descomposición del retardante de llama.

A partir de los datos experimentales se obtienen curvas de termogravimetría donde se representa la pérdida de peso frente a la temperatura, y además se representa el incremento de temperatura asociado al proceso para determinar si es exotérmico o endotérmico. También se representan las curvas DTG, que permiten identificar de forma más clara las distintas etapas de la descomposición.

En los resultados se observa un proceso endotérmico a 455 K, que corresponde exactamente con el punto de fusión del TBBPA. No se observan más procesos endotérmicos en el rango de descomposición, por tanto, considerando que existe evaporación, se puede deducir que este proceso es muy pequeño y/o coincide con otros procesos exotérmicos que la enmascaran. También se observa que el valor del residuo al final de los experimentos es distinto, indicando la presencia de reacciones competitivas. Se observa la existencia de, al menos, 3 fracciones distintas en la descomposición del TBBPA: las curvas DTG muestran dos picos parcialmente superpuestos hacia 550 K y un tercer pico más pequeño alrededor de 730 K.

Las curvas TG de los experimentos realizados con 10 y 15 mg de muestra se cruzan entre sí para las distintas velocidades de calefacción. Esto es debido a que en los procesos en los que interviene una evaporación influyen una serie de factores aleatorios (difusión irregular de los compuestos volatilizados, existencia de pequeñas corrientes de convección en el interior del cubilete o diferentes superficies de evaporación del líquido), por lo que las curvas no son exactamente reproducibles (Font, 2011).

Se proponen dos modelos cinéticos para el ajuste de los datos experimentales obtenidos. En primer lugar, un modelo potencial considerando 5 reacciones: la evaporación de parte del TBBPA es competitiva con las reacciones de descomposición, representadas por un esquema de 4 reacciones competitivas y consecutivas. Las ecuaciones cinéticas planteadas se resuelven por el método de Euler y tras la optimización se obtienen los parámetros cinéticos de cada reacción: factor preexponencial (k_0), energía de activación (E_a) y orden de reacción (n). Es importante destacar que todos los experimentos se correlacionan con un único conjunto de parámetros cinéticos, logrando un ajuste satisfactorio de todo el conjunto de datos. Este tipo de modelos sencillos se puede utilizar para el diseño de reactores, mientras que la composición de los productos de descomposición, resultado de un sistema complejo de reacciones, se puede determinar experimentalmente.

En segundo lugar se propone una simplificación de un modelo mecanístico previamente publicado por Marongiu y col. (2007). En este modelo se consideran las principales reacciones de iniciación y recombinación propuestas por estos autores y se asume la simplificación de que tras la formación de moléculas con 30 átomos de carbono, la reacción sigue para formar una mezcla de compuestos volátiles y un residuo. También se consideran las ecuaciones que describen la evaporación del TBBPA y del tribromobisfenol A (TriBBPA). En este caso se optimizan los parámetros cinéticos y el peso molecular de la mezcla de volátiles obtenidos en estas reacciones globales. Los diferentes valores del peso molecular medio de los volátiles (mezcla de HBr, bromobisfenol A, bromofenoles...) se corresponden adecuadamente con las observaciones experimentales: mientras que a temperaturas bajas el proceso que predomina es la evaporación del TBBPA, al aumentar la temperatura las reacciones de descomposición cobran importancia, dando lugar la formación de HBr y otros compuestos derivados del TBBPA.

Artículo II: ORTUÑO, N.; MOLTÓ, J.; CONESA, J.A.; FONT, R. Formation of brominated pollutants during the pyrolysis and combustion of tetrabromobisphenol A at different temperatures. *Environmental Pollution*, 2014, volume 191, pages 31-37.

El TBBPA se utiliza principalmente como retardante de llama reactivo, unido covalentemente a resinas epoxi y de policarbonato, fundamentalmente en circuitos electrónicos impresos. También se utiliza como aditivo ignífugo en la fabricación de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), resinas de poliestireno de alto impacto (HIPS) y resinas fenólicas.

El aumento de la presencia de este retardante de llama en muchos tipos de residuos, especialmente los procedentes de equipos eléctricos y electrónicos, supone una fuente potencial de formación de diversos contaminantes orgánicos bromados. En este estudio se analizan los productos de degradación emitidos durante la descomposición térmica de TBBPA bajo diferentes condiciones experimentales.

Se han realizado experimentos empleando un reactor horizontal de cuarzo a escala de laboratorio, con 50 mg de muestra, analizando la influencia de la atmósfera (inerte y oxidativa) y la temperatura (600 y 850 °C) en la generación de gases, compuestos volátiles y semivolátiles, incluyendo PAHs, bromofenoles y PBDD/Fs.

El bromuro de hidrógeno es el principal producto gaseoso observado durante la descomposición del TBBPA, en todas las condiciones experimentales evaluadas. Se forma en cantidades que oscilan desde un 28 % respecto al peso inicial de muestra en los experimentos de pirólisis a 600 °C hasta un 55 % en la combustión a 850 °C (que equivale a entre un 48 % y un 92 % del contenido inicial de bromo), aumentando con la temperatura y en presencia de oxígeno.

Las cantidades de CO y CO₂ aumentan con la temperatura y en atmósfera oxidativa, indicando una descomposición más extensa de la muestra. Respecto al ratio CO/(CO+CO₂), las elevadas cantidades de CO formadas se deben a que la

presencia de bromo inhibe la oxidación del CO, debido al consumo de radicales hidroxilo durante la conversión de HBr a Br₂ (Wang, 2009).

Otros gases e hidrocarburos ligeros mayoritarios obtenidos, además del CO₂ y CO, son: metano, etileno, n-butano, 1-butino, benceno, 1-hepteno, isooctano, tolueno y xilenos. La cantidad generada de estos hidrocarburos es mayor en condiciones pirolíticas, indicando que el oxígeno reacciona rápidamente con estos compuestos (Conesa, 2000b).

También se detecta la formación de hidrocarburos ligeros bromados (bromometano, dibromometano y tribromometano), cuyos rendimientos aumentan con la temperatura y en presencia de oxígeno, como resultado de reacciones de craqueo.

Los rendimientos de los 16 PAHs prioritarios son mayores en pirólisis que en combustión, siendo los más abundantes naftaleno, fenantreno, fluoranteno y criseno. Las condiciones de máxima formación de estos compuestos son las pirolíticas a alta temperatura (850 °C), experimento en el que se detectan cantidades apreciables de cada uno de los 16 PAHs prioritarios.

Se ha realizado un gran esfuerzo para identificar y cuantificar el mayor número posible de compuestos semivolátiles obtenidos en la degradación térmica del TBBPA. Para estos compuestos semivolátiles analizados, los rendimientos también son mayores en los experimentos de pirólisis que en los de combustión, pero en este caso a 600 °C, al contrario que ocurre con los PAHs, pues se trata de productos de combustión incompleta cuya formación se ve favorecida a menores temperaturas.

Los compuestos semivolátiles mayoritarios son: fenol, ácido benzoico, 2-bromo-4-metilfenol, 1-bromo-2,4,5-trimetilbenceno, 2-bromo-4-isopropenilfenol, 2,6-dibromo-4-metilfenol y 2,6-dibromo-4-isopropenilfenol, así como una serie de compuestos procedentes de la fragmentación del TBBPA: bromobisfenol A, dibromobisfenol A, tribromobisfenol A y tetrabromobisfenol A, además de

2-bromo-4-(1-(3,5-dibromofenil)-1-metiletil)fenol y 2,6-dibromo-4-(1-(3,5-dibromofenil)-1-metiletil)fenol. Estos últimos compuestos sólo se observan en los experimentos realizados a 600 °C, pues a esta temperatura la degradación del TBBPA es menor. Sin embargo a 850 °C se favorece la pérdida de bromo de los productos intermedios del TBBPA, aumentando la formación de compuestos aromáticos no bromados.

En cuanto a los resultados de concentración de bromofenoles, los rendimientos son mayores a 600 °C (44370 y 37630 ppm en pirólisis y combustión, respectivamente) que a 850 °C (9 y 33 ppm), mientras que son similares comparando condiciones pirolíticas y oxidativas a una misma temperatura.

Respecto al grado de bromación, los mono-, di- y tribromofenoles aparecen en cantidades muy superiores al resto. La formación de congéneres con un bromo en posición orto- respecto al grupo OH está favorecida: el 2-BrPh, 2,4-BrPh, 2,6-BrPh y 2,4,6-BrPh son mayoritarios y, de entre aquellos con más de un átomo de bromo, predominan los congéneres con átomos de bromo en posición simétrica respecto al OH (2,6-BrPh y 2,4,6-BrPh).

En cuanto a las PBDD/Fs analizadas en los experimentos a 850 °C, el perfil de congéneres obtenidos varía con la presencia de oxígeno. Los congéneres que se obtienen en mayor proporción son 2,4,6,8-TBDF en pirólisis y 1,2,3,7,8-PeBDF en combustión.

Se detectan valores totales de PBDD/Fs de 25240 y 982700 ng/kg muestra en la pirólisis y combustión a 850 °C, respectivamente. En pirólisis, el rendimiento de dioxinas y furanos bromados es similar, mientras que en combustión, el rendimiento de los furanos es mayor; esta es la tendencia que se da, en general, en procesos de combustión cuando aparecen este tipo de compuestos (Ebert, 2003; Lemieux, 2002; Söderström, 2002). La relación Σ PBDFs: Σ PBDDs es aproximadamente 1:1 para la pirólisis, mientras que vale 47:1 en la combustión.

En pirólisis los compuestos mayoritarios son los congéneres tetrabromados (50 % correspondiente a dioxinas y 49 % correspondiente a furanos). Sin embargo, en combustión predominan los HxBDF (suponen el 54 % del total de PBDDs/Fs presentes), seguidos de los tetra- y pentabromofuranos (con valores del 22 %).

3.2 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE TARJETAS DE CIRCUITO IMPRESO

Artículo III: ORTUÑO, N.; MOLTÓ, J.; EGEA, S.; FONT, R.; CONESA, J.A., 2013. Thermogravimetric study of the decomposition of printed circuit boards from mobile phones. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, volume 103, pages 189-200.

Las tarjetas de circuito impreso contienen una gran cantidad de metales, entre los que se encuentran cobre, aluminio y hierro, así como metales preciosos como oro, plata y paladio; la recuperación de estos metales supone una importante motivación para reciclar estos circuitos al final de su vida útil. La fracción orgánica de estos circuitos no presenta el mismo valor económico, pero representa una fracción importante para alcanzar los objetivos de reciclado y recuperación establecidos actualmente por la legislación europea (Schlummer, 2006).

El presente trabajo utiliza el análisis termogravimétrico para comparar el comportamiento térmico de una muestra de tarjetas de circuito impreso procedentes de teléfonos móviles fuera de uso, antes y después de la eliminación de la fracción metálica mediante un lavado ácido. Para ello se realizan experimentos de pirólisis (N_2), pirólisis oxidativa ($N_2:O_2$ 9:1) y combustión ($N_2:O_2$ 4:1) en una termobalanza, usando 5 mg de muestra, a distintas velocidades de calefacción (5, 10 y 20 K/min), en modo dinámico y dinámico+isotermo. Además, se llevan a cabo experimentos de termogravimetría acoplada a espectrometría de masas (TG-MS) con el fin de identificar algunas de las especies emitidas durante el calentamiento

controlado de las muestras, empleando 10 mg de muestra a 30 K/min en atmósfera de He y He:O₂ 4:1.

Para la muestra con metales, en las curvas TG en atmósfera inerte se observa un primer pico (con la temperatura de máxima descomposición a 630 K), seguido de un pico más ancho o banda (entre 680 y 800 K). Esto indica que deben considerarse al menos dos fracciones distintas en la descomposición del material.

En los experimentos en presencia de oxígeno se observa un primer proceso que coincide con el observado en pirólisis, seguido de otro pico (655 K), la oxidación de los metales (770 K) y un pico final de descomposición (800 K). Por tanto, al menos tres fracciones deben ser consideradas en la descomposición, aparte del proceso de oxidación. Los metales oxidados quedan formando parte de las cenizas, dando lugar a un residuo final mayor que en atmósfera inerte.

En base a estas observaciones se propone un modelo cinético formado por tres reacciones paralelas para la descomposición en atmósfera inerte (correspondientes a tres fracciones del material que descomponen de manera independiente), mientras que para atmósfera oxidativa se considera, además, una cuarta reacción paralela (correspondiente a la oxidación de la fracción metálica). Tras plantear las ecuaciones cinéticas, se resuelven mediante el método de Euler y tras la optimización se obtienen los parámetros cinéticos del modelo.

Para la fracción no metálica de la muestra, en las curvas TG se observan procesos de descomposición similares, con la diferencia de que en atmósfera oxidante no se observa el aumento de peso causado por la oxidación de los metales, pues no se encuentran presentes en la muestra. Al contrario de lo observado para la muestra con metales, el residuo final obtenido en atmósfera oxidante es menor que en atmósfera inerte, debido a la oxidación del residuo formado en las etapas intermedias de descomposición.

En este caso, se proponen dos modelos cinéticos (uno para pirólisis y otro para atmósfera oxidante) basados en un esquema de tres reacciones en paralelo cada uno de ellos. El planteamiento y la resolución del sistema de ecuaciones cinéticas son análogos a los presentados para la muestra con metal, obteniéndose finalmente el conjunto de parámetros cinéticos del modelo.

De los análisis de TG-MS, para ambas muestras, los gases mayoritarios identificados son los mismos en atmósfera pirolítica u oxidante: agua, CO y CO₂. Además, en la pirólisis se detectan metano, etileno, propileno y fenol, mientras que en la combustión se detecta únicamente etileno, indicando que compuestos como metano, propileno y fenol se oxidan en estas condiciones.

Artículo IV: ORTUÑO, N.; CONESA, J.A.; MOLTÓ, J.; FONT, R.
Pollutant emissions during pyrolysis and combustion of waste printed circuit boards, before and after metal removal. Pendiente de publicación.

Los tratamientos térmicos, como la pirólisis o la combustión, han sido ampliamente investigados como métodos de reciclaje de residuos electrónicos, pero en muchos casos sin prestar demasiada atención a los contaminantes emitidos durante estos procesos.

Los polímeros usados en las tarjetas de circuitos impresos están tratados con retardantes de llama bromados, pudiendo dar lugar a la emisión de contaminantes orgánicos bromados durante la descomposición térmica de estos residuos. Además, algunos de los metales presentes, como hierro o cobre, pueden catalizar la formación de dioxinas y furanos clorados y bromados, por lo que resulta interesante investigar la influencia de los metales en las emisiones de contaminantes halogenados durante la incineración de estos residuos (Duan, 2011).

El presente trabajo tiene como objetivo caracterizar las emisiones de la pirólisis y la combustión de tarjetas de circuito impreso procedentes de teléfonos móviles fuera

de uso, antes y después de la eliminación de la fracción metálica mediante lavado ácido, a dos temperaturas diferentes.

Para ello, se realizan experimentos en atmósfera pirolítica (nitrógeno) y oxidativa (aire) a dos temperaturas (600 y 850 °C) en un horno horizontal a escala de laboratorio, analizando la formación de gases halógenos y haluros de hidrógeno, óxidos de carbono, hidrocarburos ligeros, PAHs, clorofenoles, clorobencenos, bromofenoles, dioxinas y furanos clorados (PCDD/Fs) y bromados (PBDD/Fs) y policlorobifenilos similares a dioxinas (dl-PCBs).

Las cantidades de muestra y aire empleadas corresponden a condiciones de oxígeno ligeramente subestequiométricas, favoreciendo la formación de compuestos de combustión incompleta, con el objetivo de simular el sistema en condiciones desfavorables o zonas del horno donde no existe una buena mezcla del aire y el combustible. En concreto se han utilizado 75 mg de la muestra con metal y 40 mg para el material libre de metales, mientras que la corriente de aire ha sido de 300 mL/min en ambos casos.

Además de CO y CO₂, el bromuro de hidrógeno es el principal gas emitido durante la descomposición de los circuitos impresos. También se detectan cantidades menores de Br₂, HCl y Cl₂ en todos los experimentos. Las emisiones de bromo inorgánico (HBr+Br₂) representan el 24 - 37 % del contenido de bromo inicial para la muestra con metal y el 39 - 53 % en el caso de la fracción no metálica, mostrando un aumento con la temperatura y una dependencia menor respecto a la presencia de oxígeno.

Entre los hidrocarburos ligeros los más abundantes son metano, etileno, propileno, benceno y tolueno, con tendencias similares para ambas muestras. Estos compuestos se oxidan fácilmente en presencia de oxígeno, mostrando mayores rendimientos en los experimentos de pirólisis. Además, su rendimiento es mayor a 850 °C, por tratarse de productos finales de las reacciones de craqueo que ocurren a altas temperaturas (Conesa, 2009).

En cuanto a los compuestos semivolátiles analizados, ambas muestras presentan una misma tendencia, observándose los máximos rendimientos en condiciones pirolíticas a 600 °C. Los compuestos mayoritarios son fenol, benzofurano y estireno, emitidos en todos los experimentos excepto en la combustión a 850 °C. Respecto a los 16 PAHs prioritarios, los niveles máximos de emisión se obtienen en pirólisis a 850 °C, siendo los más abundantes naftaleno, acenaftileno, fluoreno y fenantreno.

Las emisiones observadas durante la descomposición de la fracción no metálica de la muestra son aproximadamente el doble de las obtenidas para la muestra con metales, hecho que puede deberse a que el contenido en polímero de esta muestra es también aproximadamente el doble respecto al de la fracción metálica.

Los valores de emisión obtenidos para clorobencenos son relativamente bajos (0.01 - 34 ppm), siendo los monoclorobencenos los más abundantes. Las emisiones de clorofenoles son máximas a 600 °C, observándose la formación de 13 ppm para la muestra con metal y 114 - 175 ppm para la fracción sin metales; esta diferencia viene dada por la diferente concentración de cloro inicial en las muestras, 10 veces superior en la muestra sin metal.

Las emisiones de bromofenoles son significativamente superiores respecto a sus homólogos clorados, con la máxima formación a 600 °C en presencia de oxígeno. El patrón de formación de congéneres es similar para ambas muestras, por lo que no parece que la presencia del metal ejerza un efecto importante sobre la formación de los bromofenoles en estas condiciones. Los homólogos mono-, di- y tribromados son los predominantes, más específicamente los congéneres con un átomo de bromo en las posiciones orto/para (2-, 4-, 2,4-, 2,6- y 2,4,6-BrPh), como han observado otros autores (Barontini, 2005). Se observa claramente la destrucción de estos compuestos al aumentar la temperatura en atmósfera oxidante.

Respecto a la formación de PCDD/Fs y dl-PCB, para muchos de los congéneres las cantidades analizadas están por debajo o muy cerca del límite de detección,

probablemente debido a las bajas cantidades de muestra utilizada en este estudio y el bajo contenido en cloro de las muestras. Sin embargo, la formación de PBDD/Fs es muy superior en todos los experimentos.

Es destacable la elevada formación de 2,3,7,8-PBDD/Fs en el experimento de combustión a 600 °C: 7240 y 3250 ng WHO₂₀₀₅-TEQ/kg para la muestra con y sin metal, respectivamente. El perfil de congéneres es similar en la descomposición de ambas muestras, siendo 2,3,4,7,8-PeBDF y 1,2,3,4,7,8-HxBDF los furanos que más contribuyen a la toxicidad de las emisiones, y 2,3,7,8-TBDD y 1,2,3,7,8-PeBDD en el caso de las dioxinas.

Excepto en la pirólisis a 600 °C, la formación de PBDFs es superior a la de PBDDs, como han observado otros autores en procesos de incineración (Ebert, 2003; Lemieux, 2002; Söderström, 2002).

Al comparar las emisiones de ambas muestras en la combustión a 600 °C, parece que la presencia de metales en la muestra de circuitos impresos da lugar a una mayor formación de PBDD/Fs, como observaron otros investigadores (Sakai, 2001). Sin embargo, este efecto no se aprecia en el resto de condiciones experimentales analizadas.

Al igual que la tendencia observada en anteriores estudios para las PCDD/Fs (Conesa, 2007), en el presente trabajo la presencia de aire en condiciones subestequiométricas a baja temperatura promueve la formación de PBDD/Fs, mientras que son destruidas a temperaturas más altas, como ocurre en el experimento a 850 °C.

Al comparar los resultados obtenidos para ambas muestras en las mismas condiciones experimentales, se puede concluir que, en general, las emisiones de los compuestos generados dependen principalmente de las condiciones de operación (temperatura y presencia de oxígeno), así como de la presencia de metales en el material.

3.3 EMISIONES DE UNA CARCASA DE TV BAJO ESTRÉS TÉRMICO

Artículo V: ORTUÑO, N.; LUNDSTEDT, S.; LUNDIN, L. Emissions of PBDD/Fs, PCDD/Fs and PBDEs from flame-retarded high-impact polystyrene under thermal stress. Pendiente de publicación.

Los polibromodifenil éteres (PBDEs) han sido ampliamente utilizados en la industria electrónica para mejorar la resistencia al fuego de multitud de equipos y sus componentes (ordenadores, tarjetas de circuito impreso, conectores, carcasas de plástico, cables,...).

Las mezclas técnicas de PBDEs pueden contener dioxinas y furanos bromados como impurezas, pudiendo ambos ser liberados al ambiente durante el uso de los productos que los contienen (Hanari, 2006). Además, los PBDEs pueden transformarse en PBDD/Fs durante procesos de producción y reciclado en los que el material es sometido a un cierto estrés térmico (como procesos de extrusión, moldeo o fragmentación) (Weber, 2003).

El objetivo de este estudio es evaluar las emisiones de PBDE, PBDD/Fs y PCDD/Fs de una muestra de poliestireno de alto impacto (HIPS) procedente de la carcasa de un televisor fuera de uso al someterla a temperaturas similares a las que pueden alcanzarse durante su producción o reciclado.

En primer lugar se analizan las concentraciones de estos compuestos en la muestra original, encontrando mayoritariamente hepta- a decaBDE (con un 67 % de BDE-209), lo que sugiere que el polímero ha sido tratado con la mezcla comercial DecaBDE, habiéndose producido cierta degradación durante su uso que es la responsable de los niveles encontrados de los PBDEs menos bromados.

La carcasa de TV también contiene niveles elevados de PBDD/Fs (entre 6700 y 7000 ng/g), con un 99 % de furanos, siendo el OBDF (59 - 60 %) y los homólogos heptabromados (17 - 18 %) los más abundantes. Este perfil de PBDD/Fs es similar

al observado por otros autores al analizar la mezcla comercial DecaBDE (Ren, 2011).

Los experimentos de degradación térmica de la muestra se llevan a cabo (por duplicado) en un reactor vertical de acero inoxidable a escala de laboratorio, sometiendo una pieza de 10 g de carcasa a temperaturas de 50, 100, 150, 200 y 250 °C, respectivamente, durante 30 minutos.

Los perfiles de homólogos de PBDEs de las muestras gaseosas analizadas difieren del perfil encontrado en la carcasa de televisión sin tratar. Para las temperaturas de tratamiento bajas (50 - 150 °C), el decaBDE representa casi la totalidad de los PBDEs analizados en las emisiones, lo que sugiere que a estas temperaturas fundamentalmente se emiten los PBDEs presentes originalmente en el polímero.

Sin embargo, para las temperaturas más elevadas se observa un aumento en la emisión de los homólogos menos bromados, indicando cierta degradación de los PBDEs presentes en la carcasa. A 200 °C, los octaBDEs son los congéneres más abundantes (suponen ~ 40 % del total), seguido por nona- y heptaBDEs. A 250 °C, las emisiones de PBDEs aumentan significativamente (10 veces mayores que a 200 °C) y la formación de congéneres de menor grado de bromación se acentúa, pasando a ser los triBDEs los más abundantes.

Respecto a las emisiones de PBDD/Fs, en todos los casos se observan ratios furanos/dioxinas > 1. A las temperaturas más bajas (50 y 100 °C) no se detectan PBDDs, mientras que las emisiones de PBDFs son inferiores a 1 ppb para cada familia de homólogos. Esto indica que las concentraciones de PBDFs detectadas se deben principalmente a la evaporación de PBDFs presentes originalmente en el polímero, siendo mayoritarios los congéneres menos bromados (es decir, los más volátiles).

Al tratar la carcasa a 150 °C, las emisiones de PBDD/Fs aumentan, pero se mantienen por debajo de los niveles detectados en el plástico. En estas condiciones,

además de la evaporación se observa cierta degradación de la OBDD, detectándose hexa- y heptaBDDs en las emisiones.

Las emisiones de PBDD/Fs aumentan notablemente al tratar la muestra a 200 o 250 °C, detectándose en cantidades muy superiores a las observadas en el plástico e indicando, por tanto, que se produce la formación de estos compuestos a partir de los PBDEs.

En cuanto a los congéneres 2,3,7,8-sustituídos, los más abundantes son en todos los casos 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF, OBDF y OBDD, mientras que los que más contribuyen a la toxicidad son 2,3,4,7,8-PeBDF, 1,2,3,4,7,8-HxBDF o 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF, según el caso. El valor de toxicidad de la carcasa es de 18 ng WHO₂₀₀₅-TEQ/g, mientras que las emisiones de la muestra tratada a las temperaturas más altas presentan valores de toxicidad muy superiores: 170 - 490 ng WHO₂₀₀₅-TEQ/g para las muestras tratadas a 200 °C y 2000 - 2600 ng WHO₂₀₀₅-TEQ/g para 250 °C.

En comparación con las PBDD/Fs, las concentraciones de dioxinas y furanos clorados son muy bajas, tanto en el plástico original como en las emisiones generadas en el tratamiento térmico de la carcasa.

3.4 FORMACIÓN DE PBDD/Fs POR SÍNTESIS DE NOVO

Artículo VI: ORTUÑO, N.; CONESA, J.A.; MOLTÓ, J.; FONT, R. De novo synthesis of brominated dioxins and furans. Aceptado para publicación en *Environmental Science & Technology*.

Una de las principales fuentes de emisión de compuestos orgánicos clorados, incluyendo PCDD/Fs, es la formación de compuestos orgánicos halogenados en las cenizas volantes de los procesos de combustión, tanto a partir de precursores como por síntesis de novo. En esta última vía, la formación de dioxinas y furanos tiene lugar a partir de carbón orgánico residual y una fuente de cloro, en presencia

de oxígeno. Además, los iones de cobre (II) tienen un fuerte efecto catalítico en la formación de PCDD/Fs.

Los estudios sobre la síntesis de novo de PBDD/Fs y PBCDD/Fs en presencia de bromo son escasos. En el presente trabajo se estudia la formación de dioxinas y furanos bromados con materia carbonosa y en presencia de cobre, con objeto de determinar si hay un efecto similar al observado para PCDD/Fs.

Para ello se utilizan como materiales de partida un carbón activo con muy bajo contenido en haluros y bromuro de cobre (II) puro, mezclados en distintas proporciones para dar lugar las siguientes muestras:

- Carbón activo + trazas de CuBr_2 (aprox. 0.15 % en peso), sin ningún otro tratamiento.
- Carbón activo + 1 % CuBr_2 , sin ningún otro tratamiento.
- Carbón activo + 50 % CuBr_2 , sin ningún otro tratamiento.
- Carbón activo + 50 % CuBr_2 , pirolizado a 700 °C y lavado para eliminar el exceso de CuBr_2 .

En primer lugar, para evaluar el efecto de la presencia de CuBr_2 en la combustión del carbón, se realizan experimentos de termogravimetría de todas las muestras a una velocidad de calefacción de 10 °C/min y atmósfera oxidativa ($\text{N}_2:\text{O}_2$ 4:1).

La curva correspondiente al CuBr_2 muestra dos etapas de pérdida de peso, correspondientes a la formación de CuBr (a 150 °C) y posteriormente a la formación de CuO (a 400 °C). Estas reacciones también se observan para la muestra de C+50% CuBr_2 , en la que la oxidación del carbón tiene lugar en una etapa intermedia (a 265 °C).

Comparando las diferentes curvas, se deduce que la presencia de CuBr_2 acelera la descomposición oxidativa del carbón, como se había observado también para el CuCl_2 en un trabajo previo (Conesa, 2002).

Además, para tres de las muestras (carbón activo, C+50% CuBr₂ y C+50% CuBr₂ pirolizado y lavado) se realizan experimentos de termogravimetría a 5 y 20 °C/min, usando en todos los casos 8 mg de muestra. En base a los datos obtenidos, se propone un modelo cinético para la oxidación del carbón, considerando una única reacción de primer orden en cada caso. Las ecuaciones cinéticas se resuelven por el método de Runge-Kutta de cuarto orden y tras la optimización se obtienen los parámetros cinéticos del modelo (factor pre-exponencial y energía de activación).

La descomposición de las muestras en presencia de oxígeno da lugar a la oxidación del carbón y a la formación de compuestos orgánicos bromados, observándose una correlación entre los valores de la energía de activación y la cantidad de bromo disponible en las muestras para formar enlaces C-Br.

Finalmente, se realizan experimentos de combustión (a 300, 400 y 500 °C) en un reactor horizontal a escala de laboratorio, con 100 mg de la muestra de carbón activo + 50 % de CuBr₂ pirolizada y lavada, observándose claramente la formación de dioxinas y furanos bromados, tanto en los gases de combustión como en las cenizas resultantes.

Los máximos rendimientos de PBDD/Fs totales se observan a 300 °C (91.7 ng/g), en comparación con los experimentos realizados a 400 °C (12.7 ng/g) y 500 °C (32.8 ng/g). Este comportamiento es similar al observado por Heinbuch y col. (1993), que encontraron que la máxima formación de PCDD/Fs tenía lugar a 350 °C.

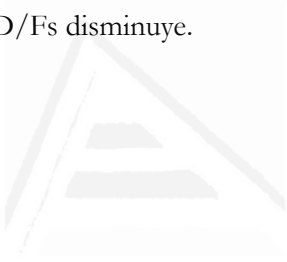
A 300 °C la mayoría de las PBDD/Fs formadas permanecen en las cenizas, mientras que al aumentar la temperatura la emisión a la fase gaseosa es más importante. En todos los casos se observa que los furanos son más abundantes que las dioxinas, hecho característico de la síntesis de novo (Huang, 1995).

Al aumentar la temperatura, aumenta el grado de bromación. Mientras que a 300 °C los furanos más abundantes son los tetrabromados, a 400 °C aumenta la proporción

de hexa- y heptaBDFs, siendo estos últimos los homólogos mayoritarios a 500 °C. El efecto de la temperatura no es tan marcado para las dioxinas, encontrando que las tetraBDDs predominan en todos los casos.

Al comparar estos perfiles con los obtenidos en condiciones análogas para la formación de PCDD/Fs (Conesa, 2002), para una temperatura determinada se observa que el grado de halogenación es menor en el caso del bromo que del cloro.

Los resultados parecen indicar que esta vía de formación está favorecida a niveles de descomposición bajos, es decir, cuando la superficie carbonosa comienza a reaccionar con el oxígeno, pero todavía tiene una estructura definida. Al aumentar la temperatura, es decir, cuando la oxidación del carbón es más rápida, la formación de nuevas moléculas de PBDD/Fs disminuye.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**CONCLUSIONES /
CONCLUSIONS**

CONCLUSIONES

Considerando los resultados expuestos en el anterior apartado y en los artículos I a VI, a continuación se destacan las conclusiones más relevantes de esta Tesis Doctoral:

Estudio de la descomposición térmica del tetrabromobisfenol A (TBBPA):

Análisis cinético:

- ◆ El proceso de descomposición térmica del TBBPA en atmósfera inerte puede ser reproducido satisfactoriamente mediante modelos de correlación, sin dejar de lado el proceso de vaporización que se produce de forma paralela.
- ◆ Se ha propuesto un modelo potencial teniendo en cuenta cinco procesos: la volatilización del TBBA y cuatro procesos globales, que consideran reacciones químicas y vaporizaciones. Un único conjunto de parámetros cinéticos es capaz de correlacionar todos los datos experimentales obtenidos para distintas cantidades de muestra y velocidades de calefacción.
- ◆ Se ha propuesto un modelo mecanístico simplificado, que también es útil para correlacionar el proceso de descomposición y proporciona información acerca de la emisión de TBBPA, TriBBPA y HBr+volátiles.

Análisis de la emisión de contaminantes:

- ◆ Se ha realizado un estudio completo de los productos de degradación emitidos durante la descomposición térmica de TBBPA, tanto en pirólisis como en combustión, a 600 y 850 °C.
- ◆ El bromuro de hidrógeno es el principal producto gaseoso emitido en el proceso de descomposición (28 - 55 % del peso inicial de muestra), aumentando con la temperatura y en presencia de oxígeno.
- ◆ Como gases e hidrocarburos ligeros mayoritarios se obtienen CO₂, CO, metano y bromometano.
- ◆ Las máximas emisiones de los 16 PAHs prioritarios se obtienen en pirólisis a 850 °C. El compuesto más abundante es el naftaleno, detectado en todos los experimentos.
- ◆ En los experimentos a 600 °C los compuestos semivolátiles mayoritarios son fenol, ácido benzoico y una gran cantidad de compuestos aromáticos bromados. A mayor temperatura (850 °C) tienen lugar una mayor degradación del TBBPA, aumentando la formación de compuestos aromáticos no bromados.
- ◆ La formación de bromofenoles es mayor a 600 °C (44370 ppm en pirólisis y 37630 ppm en combustión), favoreciéndose la formación de los congéneres orto-sustituidos (2-BrPh, 2,4-BrPh, 2,6-BrPh y 2,4,6-BrPh).
- ◆ El rendimiento de PBDDs/Fs a 850 °C es significativamente alto, tanto en presencia de oxígeno en condiciones subestequiométricas (982700 ng/kg) como en atmósfera inerte (25240 ng/kg).
- ◆ A 600 °C no se ha analizado la formación de PBDD/Fs, pero se han detectado elevadas cantidades de sus precursores directos, los bromofenoles, por lo que también cabría esperar su formación.

Estudio de la descomposición térmica de tarjetas de circuito impreso:

Análisis cinético:

- ◆ Se ha comparado la descomposición térmica de dos muestras de tarjetas de circuito impreso (antes y después de la eliminación de metales) mediante análisis termogravimétrico, analizando también las emisiones de los principales compuestos gaseosos mediante TG-MS. La diferencia fundamental radica en la etapa de formación de óxidos metálicos observada en la muestra con metal en atmósfera oxidante.
- ◆ Para cada muestra se han propuesto dos modelos cinéticos de descomposición con pseudorreacciones globales (para atmósfera inerte y para atmósfera oxidativa), en los que un único conjunto de parámetros permite reproducir adecuadamente los resultados experimentales en un rango amplio de condiciones de operación (diferentes velocidades y modos de calefacción y atmósferas de reacción).

Análisis de la emisión de contaminantes:

- ◆ Se han caracterizado las emisiones generadas durante la pirólisis y la combustión (en defecto de oxígeno) de tarjetas de circuito impreso (con y sin metal) a dos temperaturas (600 y 850 °C).
- ◆ Además de CO y CO₂, el bromuro de hidrógeno es el principal producto gaseoso emitido durante la descomposición de los circuitos impresos, aumentando su formación con la temperatura.
- ◆ Para ambas muestras los hidrocarburos ligeros más abundantes son metano, etileno, propileno, benceno y tolueno, que muestran los mayores rendimientos en la pirólisis a 850 °C.

- ◆ Dentro de los compuestos semivolátiles, el fenol, benzofurano y estireno son los obtenidos mayoritariamente en todos los experimentos, excepto en la combustión a 850 °C, donde se produce la oxidación de los mismos.
- ◆ Las emisiones máximas de los 16 PAHs prioritarios se obtienen en pirólisis a 850 °C, siendo los más abundantes naftaleno, acenaftileno, fluoreno y fenantreno.
- ◆ Las cantidades de compuestos volátiles y semivolátiles emitidas están relacionadas con el contenido en fracción orgánica de las muestras.
- ◆ Las emisiones de bromofenoles son muy superiores a las de clorofenoles y clorobencenos, con valores máximos en la combustión a 600 °C. Predominan los homólogos mono-, di- y tribromados, siendo mayoritarios los congéneres orto/para-sustituídos (2-BrPh, 4-BrPh, 2,4-BrPh, 2,6-BrPh y 2,4,6-BrPh).
- ◆ La formación de PBDD/Fs es muy superior a la de PCDD/Fs y dl-PCBs. El nivel máximo de emisión de PBDD/Fs se observa en la combustión a 600 °C, en la que la muestra con metal da lugar a la formación de más del doble de dioxinas y furanos bromados que la muestra sin metales (292100 y 142600 ng/kg, respectivamente).
- ◆ Las condiciones de oxígeno subestequiométrico a baja temperatura (600 °C) favorecen la formación de PBDD/Fs, que son destruidas a temperaturas más altas (850 °C).
- ◆ En general, las emisiones de los compuestos generados durante la descomposición térmica de las tarjetas de circuito impreso dependen principalmente de las condiciones de operación (temperatura y presencia de oxígeno), pero también de la presencia de metales en el material.

Estudio de las emisiones de una carcasa de TV bajo estrés térmico:

- ◆ El decaBDE es el polibromodifenil éter más abundante en la carcasa de TV. A bajas temperaturas (50 - 150 °C), el estrés térmico provoca una evaporación de los PBDEs presentes originalmente en el polímero. Sin embargo, a temperaturas de 200 °C o superiores se produce la pérdida de bromo de los congéneres originales, causando la formación y emisión de tri- a nonaBDEs.
- ◆ Las emisiones gaseosas generadas al someter la carcasa a temperaturas de 200 y 250 °C contienen elevadas concentraciones de PBDD/Fs, confirmando el papel de los PBDEs como precursores en la formación de dioxinas y furanos bromados. Tanto en la carcasa como en las emisiones, los furanos son superiores a las dioxinas. El perfil de homólogos en la carcasa de TV sin tratar está dominado por PBDF altamente bromados, sin embargo en las emisiones gaseosas se observa un desplazamiento hacia congéneres menos bromados.
- ◆ El calentamiento del polímero estudiado produce emisiones elevadas de PBDD/Fs, con valores de toxicidad total más altos que en el material sin tratar. Estos resultados deben ser tenidos en cuenta en los procesos de producción o de reciclaje de materiales que contienen retardantes de llama bromados como los PBDEs, pues estas emisiones podrían representar un riesgo para los trabajadores y ser una fuente de contaminación ambiental.

Estudio de la formación de PBDD/Fs por síntesis de novo:

- ◆ La presencia de bromuro de cobre (II) acelera la descomposición del carbón activo en presencia de oxígeno, disminuyendo la temperatura de máxima velocidad de oxidación del carbón.
- ◆ La descomposición térmica de la estructura carbonosa se describe de manera satisfactoria mediante un modelo cinético de una reacción de primer orden.

- ◆ A partir de una estructura carbonosa, en presencia de bromuro de cobre (II) y atmósfera oxidante, se ha observado la formación de PBDD/Fs vía síntesis de novo en el rango de 300 - 500 °C.
- ◆ La formación de PBDD/Fs se favorece a niveles de oxidación menores (300 °C), cuando la superficie carbonosa comienza a reaccionar con el oxígeno, pero aún mantiene su estructura.
- ◆ Al aumentar la temperatura la oxidación del carbón es más rápida y la formación de nuevas PBDD/Fs disminuye.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CONCLUSIONS

Taking into consideration the results presented in the previous section and in articles I to VI, the most important conclusions of this Doctoral Thesis are highlighted below:

Study of the thermal decomposition of tetrabromobisphenol A (TBBPA):

Kinetic analysis:

- ◆ The thermal decomposition process of TBBPA pyrolysis can be satisfactorily reproduced by correlation models, without ignoring the vaporization process that takes place during the decomposition.
- ◆ A potential model has been proposed taking into account five processes: the TBBPA volatilization and four global processes, considering chemical reactions and vaporizations. A single set of kinetic parameters is able to correlate all the experimental curves obtained for different sample amounts and heating rates.
- ◆ A simplified model of a mechanistic one has been also proposed and proved useful to correlate the volatilization process, giving information on the emission of TBBPA, TriBBPA and HBr+volatiles.

Analysis of the pollutant emissions:

- ◆ A complete study of the degradation products emitted during thermal decomposition of TBBPA has been conducted, both in pyrolysis and combustion and at 600 and 850 °C.
- ◆ Hydrogen bromide is the main gaseous product emitted during the decomposition (28 - 55 % of initial sample weight), increasing with temperature and in the presence of oxygen.
- ◆ The main gases and light hydrocarbons expelled are CO₂, CO, methane and bromomethane.
- ◆ Maximum emissions of 16 priority PAHs are found in pyrolysis at 850 °C. The most abundant compound among them is naphthalene, detected in all runs.
- ◆ In the runs performed at 600 °C, the main semivolatile compounds are phenol, benzoic acid and a great variety of brominated aromatic compounds. At a higher temperature (850 °C) a more extensive degradation of TBBPA takes place, increasing the formation of non-brominated aromatic compounds.
- ◆ The formation of bromophenols is higher at 600 °C (44390 ppm in pyrolysis and 37630 ppm in combustion), and is favored for ortho-substituted congeners (2-BrPh, 2,4-BrPh, 2,6-BrPh and 2,4,6-BrPh).
- ◆ PBDD/Fs emissions at 850 °C are significantly high, both in the presence of sub-stoichiometric oxygen (982700 ng/kg) and in an inert atmosphere (25240 ng/kg).
- ◆ PBDD/Fs emission has not been evaluated at 600 °C. However, high amounts of their direct precursors (bromophenols) were detected, for which reason their formation would be also expected.

Study of the thermal decomposition of printed circuit boards:

Kinetic analysis:

- ◆ The thermal degradation of two samples of printed circuit boards (before and after metal removal) has been compared through thermogravimetric analysis, while the evolution of the main gaseous compounds has been analyzed by TG–MS. The most important difference lies in the formation of metal oxides observed in the sample with metal under an oxidizing atmosphere.
- ◆ Two kinetic models with global pseudo-reactions have been proposed for each sample (under inert and oxidizing atmospheres), which proved to simulate appropriately the experimental results under different operating conditions (different heating rates and modes, and atmospheres) using a single set of kinetic parameters.

Analysis of the pollutant emissions:

- ◆ The emissions generated during the decomposition of printed circuit boards (with and without metals) at two temperatures (600 and 850 °C) and two different atmospheres (nitrogen and sub-stoichiometric air) have been studied.
- ◆ Besides CO and CO₂, hydrogen bromide is the main gaseous product emitted during the decomposition of the printed circuit boards, increasing its formation with increasing temperature.
- ◆ For both samples, the most abundant light hydrocarbons are methane, ethylene, benzene and toluene, with higher yields in pyrolytic conditions at 850 °C.
- ◆ Within the semivolatile compounds, the most abundant are phenol, benzofuran and styrene, detected in all runs, but in the presence of oxygen at 850 °C, when these compounds are oxidized.

- ◆ Maximum emissions of 16 priority PAHs are obtained in pyrolytic conditions at 850 °C, being the most important naphthalene, acenaphthylene, fluorene and phenanthrene.
- ◆ The emissions of volatile and semivolatile compounds are related to the organic content of the samples.
- ◆ Bromophenol emissions are much higher than that of chlorophenols and chlorobenzenes, with the highest yields during combustion at 600 °C. Mono-, di- and tribrominated congeners predominate, especially the ortho/para-substituted ones (2-BrPh, 4-BrPh, 2,4-BrPh, 2,6-BrPh and 2,4,6-BrPh).
- ◆ PBDD/F emissions are significantly higher than that of PCDD/Fs and dl-PCBs. The maximum emission level of PBDD/Fs is observed in the combustion at 600 °C, when the sample with metals causes more than twice as high formation of brominated dioxins and furans than the sample without metals (292100 and 142600 ng/kg, respectively).
- ◆ The presence of air in substoichiometric condition at low temperatures (600 °C) fosters the formation of PBDD/Fs, which are destroyed at higher temperatures (850 °C).
- ◆ From the results obtained for both samples under the same experimental conditions, it can be concluded that, in general terms, the emission trends of the compounds evolved depended mainly on operating conditions (temperature and oxygen ratio), but also on the presence of metals in the material.

Study of the emissions from a TV casing under thermal stress:

- ◆ DecaBDE was the dominant PBDE detected in the TV casing. At lower temperatures (50 - 150 °C), thermal stress causes an evaporation of unmodified PBDEs from the plastic. However, debromination reactions occurred at temperatures of 200 °C or above, causing the formation and emission of additional tri- through nonaBDEs.
- ◆ The flue gases generated during thermal stressing of the samples at 200 and 250 °C contained great concentrations of PBDD/Fs, thereby confirming the role of PBDEs as precursors in the formation of brominated dioxins and furans. The emitted dioxin profile was dominated by furans. The PBDD/F homologue profile in the original TV casing was dominated by highly brominated PBDFs but those for the flue gas samples exhibited a shift towards less brominated congeners.
- ◆ It can be concluded that the heating of the studied plastics produced high yields of PBDD/Fs, leading to higher TEQ values than in the original material. These results should be considered when assessing production or recycling processes for materials containing brominated flame retardants such as PBDEs because these emissions could pose a risk to workers and cause serious environmental pollution.

Study of the formation of PBDD/Fs by de novo synthesis:

- ◆ The presence of copper(II) bromide accelerates the degradation of the activated carbon in the presence of oxygen, decreasing the temperature of the maximum carbon oxidation rate.
- ◆ The thermal degradation of the carbonaceous structure can be satisfactorily described by a first-order single-reaction kinetic model.

- ◆ The formation of PBDD/Fs from a carbonaceous material in the presence of copper bromide and air has been observed, through de-novo synthesis in the 300 - 500 °C range.
- ◆ The formation of PBDD/Fs is favored at low oxidative breakdown levels (300 °C), i.e. when the carbonaceous surface begins to react with oxygen but still has a definite structure.
- ◆ At increasing temperatures, when the oxidation of the carbon is faster, formation of new PBDD/Fs decreases.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXO I



Universitat d'Alacant

Artículo I. Kinetics of tetrabromobisphenol A pyrolysis. Comparison between correlation and mechanistic models

FONT, R.; MOLTÓ, J.; ORTUÑO, N.

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, volume 94, pages 53-62.

Acceso al documento en línea:



<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.003>



Kinetics of tetrabromobisphenol A pyrolysis. Comparison between correlation and mechanistic models

Rafael Font*, Julia Moltó, Nuria Ortuño

Chemical Engineering Department, University of Alicante, P.O. Box 99, E-03080 Alicante, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 June 2011

Accepted 12 November 2011

Available online 9 December 2011

Keywords:

Vaporization

TG

Kinetic model

Brominated flame retardant

ABSTRACT

Brominated flame retardants are well recognized as being highly effective flame retardants. 4,4'-Isopropylidenebis(2,6-dibromophenol), commonly known as tetrabromobisphenol A, is the brominated flame retardant with the largest production volume and is used to improve fire safety, mainly of laminates in electrical and electronic equipment. A kinetic study of the pyrolysis of TBBA has been carried out to obtain decomposition parameters under different operating conditions and taking into account that TBBA is a compound with a high boiling point and that vaporization occurs simultaneously to decomposition. Dynamic runs and dynamic + isothermal run at different heating rates and using different masses of sample were correlated simultaneously. All TG runs were fitted with a unique set of kinetic parameters that is able to explain all the experiments. Moreover, a simplified detailed kinetic model has been developed and the kinetic parameters obtained satisfactorily reproduce the thermal decomposition of TBBA.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Brominated compounds are widely used as flame retardants in industrial operations. Due to their high efficiency, compatibility and small influence on mechanical properties, brominated flame retardants (BFRs) have a broad application area, mainly in the field of polymeric materials. Tetrabromobisphenol A (TBBA) is the most important BFR, representing around 60% of BFR total production. The estimated global consumption of TBBA was around 170,000 metric tons for 2004 [1].

TBBA contributes to the fire safety of electrical and electronic equipment and installations where printed wire boards are used, such as consumer electronics (TVs, vacuum cleaners, washing machines, ...), office and communication equipment (copiers, computers, printers, fax machines, radios, etc.) and automotive, aviation and entertainment equipment. TBBA is also used as an additive flame retardant in the manufacture of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resins or high impact polystyrene (HIPS) [2].

Kinetic data are essential for designing any kind of device in which a thermal decomposition takes place. Moreover, kinetics is the starting point to postulate mechanisms for the thermal decomposition [3]. Thermal degradation of pure TBBA is a complex process

that takes place in the condensed phase. Factor [4] carried out the thermogravimetric analysis of a TBBA sample in both air and nitrogen and concluded that oxygen is unimportant in this thermal decomposition. Nevertheless, it must be emphasized that the presence of oxygen can promote the formation of brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans.

Luda et al. [5] employed differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) to study the thermal decomposition of TBBA at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and found two stages of weight loss at $200\text{--}290\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $290\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$. These researchers found that TBBA melts at $183\text{ }^{\circ}\text{C}$ and degrades over a broad range of temperatures ($200\text{--}330\text{ }^{\circ}\text{C}$), corresponding to the first stage of weight loss in the TGA. Marsanich et al. [6] performed several pyrolysis isothermal runs at temperatures between 180 and $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ using 15 mg of sample and a nitrogen purge flow of 200 ml min^{-1} . They estimated the values of the pre-exponential factor and the activation energy ($3.76 \times 10^{13}\text{ s}^{-1}$ and 179.1 kJ mol^{-1} , respectively) using the results obtained in different isothermal runs carried out in a laboratory-scale fixed bed tubular batch reactor and assuming a zero-order kinetics.

TBBA is a typical example of a compound with a high boiling point and presents vaporization simultaneous to decomposition. In order to correctly understand the process leading to TBBA weight loss at temperatures higher than $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, the contribution of evaporation should be assessed. Marsanich et al. [6] developed a method to estimate the apparent values of the vapor pressure from TG data,

* Corresponding author.

E-mail address: rafael.font@ua.es (R. Font).

based on the use of crucibles with different surface areas available for evaporation. The data obtained allowed the evaluation of TBBA vapor pressure at temperatures between 180 and 270 °C.

Barontini et al. [7] proposed pathways for the decomposition of TBBA and concluded that radical debromination reactions and scission reactions to yield phenols resulted in the most important thermal degradation mechanisms of TBBA.

Marongiu et al. [8] presented a semi-detailed kinetic scheme, constituted by more than 900 chemical reactions. It involves about 60 components, pseudo species and their corresponding radicals. The validation of the kinetic scheme relied on several sets of experimental data (under isothermal and dynamic conditions with different heating rates) directly obtained from scientific literature. The contribution of these researchers is very interesting, but has the inconvenience that the kinetic model cannot be used by other researchers.

Chemical engineers use simplified decomposition models, normally obtained from the correlation of experimental results. Among the possible models, potential models are extensively used for modeling and designing the corresponding reactors.

The objective of this paper has been the development of a simplified model that can be easily used. TBBA belongs to the group of backbone flame retardants, because it is linked to polymers, so the effect of the chemical bonds TBBA-polymer can be discussed in terms of kinetic parameters, considering the TBBA decomposition and/or the evolution of HBr and other brominated compounds. A second model, simplification of the Marongiu et al. [8] model, has also been developed. The use of simplified models can be convenient when the material studied is mixed with other compounds, so the decomposition of this material in the mixture can be compared with that observed in the decomposition of pure material.

2. Experimental

The sample employed in this study was 4,4'-isopropylidenebis(2,6-dibromophenol), a commercial brominated flame retardant commonly referred to as 3,3',5,5'-tetrabromobisphenol-A (TBBA), supplied by Alfa Aesar.

Runs for pyrolysis and combustion analysis were carried out on a Mettler Toledo thermobalance model TGA/SDTA851e/LF/1600. This equipment has a horizontal furnace and a parallel-guided balance. In this way, the position of the sample has no influence in the measurement, and flow gas perturbation and thermal buoyancy are minimized. The sample temperature was measured with a sensor directly attached to the sample holder (4.9 cm diameter, 4.5 cm height).

For the pyrolysis runs of this research, the atmosphere used was nitrogen with a flow rate of 100 ml min⁻¹.

Dynamic experiments were carried out at heating rates of 5, 10 and 20 K min⁻¹, from room temperature up to 1173 K, including in this way the entire range of TBBA decomposition. Isothermal experiments started with a constant heating rate until the desired temperature was reached, the final temperature was kept constant throughout the pyrolysis process and the experiment was considered to be finished when no weight loss was observed. Different sample masses were used, between 5 and 15 mg.

An experiment with a heating rate of 5 K min⁻¹ using Avicel PH-105 microcrystalline cellulose was done. The kinetic values obtained showed good agreement with the results presented by Grønli et al. [9] in their round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry. This experiment was used to check the good performance of the thermobalance.

Furthermore, pyrolysis runs were carried out in a laboratory reactor in order to study the emission rate of hydrogen bromide at three different temperatures in the range of TBBA decomposition.

These experiments were carried out in a tubular quartz reactor located inside a horizontal laboratory furnace. The sample is placed in a holder and a small engine introduces it inside the reactor. A detailed description of the system can be found elsewhere [10]. The furnace conditions in the pyrolysis of the samples were 522, 570 and 600 K, respectively. For each experiment, after the furnace had reached the nominal temperature, approximately 50 mg of sample were introduced into the reactor at constant speed (1 mm s⁻¹). The carrier gas (nitrogen) was introduced parallel to the sample, at a constant flow of 300 ml min⁻¹.

The evolved gas was passed through two consecutive impingers containing a sodium carbonate/sodium bicarbonate solution in order to retain the liberated HBr. The amount of bromide ion in the solution was analysed by ion chromatography (IC) in a Dionex DX500.

Another run was carried out at 873 K to determine the gases evolved. The non-condensable gases were collected using Tedlar bags at the outlet of the reactor for a time long enough to collect all the compounds. This sample was analysed by gas chromatography using FID, TCD and MS detectors. Another run at 873 K was carried out to determine the yields of semivolatile compounds and PAHs, which were collected by adsorption over XAD-2 resin (Supelco, Bellefonte, USA) placed at the outlet of the furnace throughout the experiment. For PAHs and semivolatile compounds analysis, the resin was extracted with a mixture of dichloromethane/acetone (1:1 vol) using Accelerated Solvent Extraction in a DIONEX ASE® 100, in accordance with the U.S. EPA 3545A Method.

3. Experimental results

Fig. 1a shows the experimental results corresponding to the dynamic runs carried out with approximately 5 mg and at three different heating rates. The differential thermal analysis (DTA) for two runs (5 and 20 K min⁻¹) is also plotted. An endothermic peak can be observed at the DTA runs at 455 K, corresponding to TBBA melting point. It can also be observed that the residue yield at the end of the runs is different, indicating the presence of competitive reactions.

Fig. 1b–d shows the experimental results (TG and DTG at three different heating rates: 5, 10 and 20 K min⁻¹) carried out with approximately 5 mg of TBBA (in this paper, when experimental and calculated papers are plotted in the same graph, experimental data are plotted with thick line). It can be observed that there are at least three fractions. DTG curves show two overlapped peaks around 550 K where the second one is bigger than the first and a third smaller peak is observed at higher temperatures (around 730 K). By increasing the heating rate, the two overlapped peaks are less defined, and only one peak is observed. Considering the fact that there is evaporation, one can deduce that the evaporation is small and/or coincides with another exothermic process, because any other big endothermic peak is observed in the decomposition range in Fig. 1a.

Figs. 2 and 3 show the experimental results corresponding to pyrolysis runs carried out with 10 mg and 15 mg of sample, respectively. It can be observed that the lines corresponding to the runs in Figs. 2a and 3a cross among themselves, indicating that there is a random factor that causes this fact. Usually, in the process in which evaporation takes place, the runs are not exactly reproducible due to the fact that the diffusion of the volatilized compounds is irregular, with small convection streams inside the holder and different evaporation surfaces of the liquid [11].

The results of three isothermal runs can be observed in Fig. 4a. These runs were carried out at a constant heating rate until reaching the corresponding temperature.

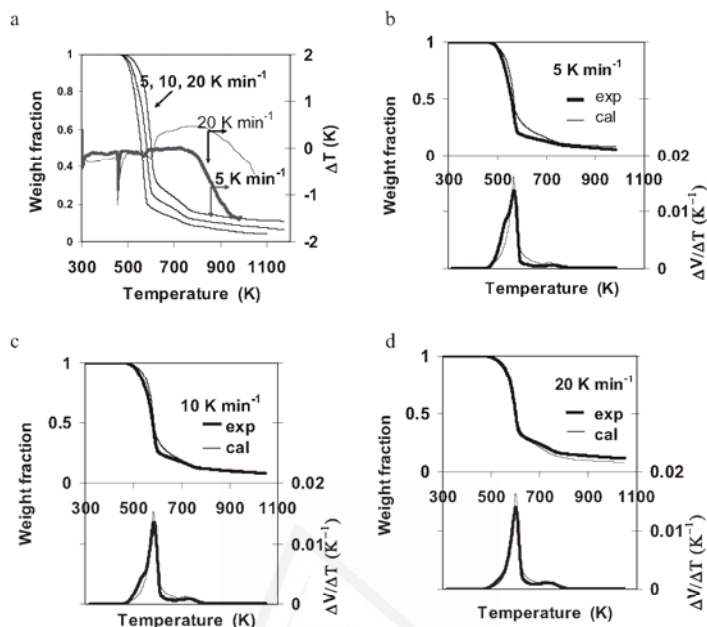


Fig. 1. Different pyrolysis runs for TBBA carried out with 5 mg of sample. Experimental and correlated potential model data: (a) variation of the weight fraction and DTA of the runs carried out with 5 mg, (b) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 5 mg at 5 K min⁻¹, (c) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 5 mg at 10 K min⁻¹, and (d) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 5 mg at 20 K min⁻¹.

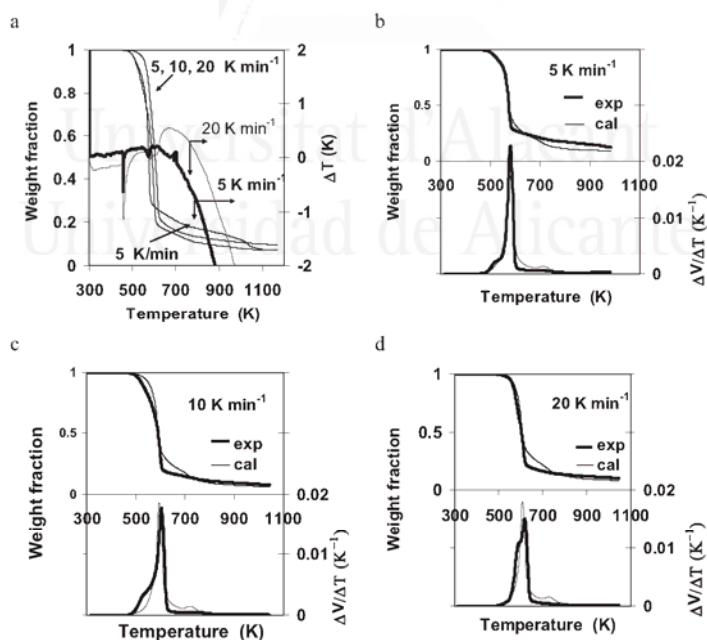


Fig. 2. Different pyrolysis runs for TBBA carried out with 10 mg of sample. Experimental and correlated potential model data: (a) variation of the weight fraction and DTA of the runs carried out with 10 mg, (b) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 10 mg at 5 K min⁻¹, (c) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 10 mg at 10 K min⁻¹, and (d) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 10 mg at 20 K min⁻¹.

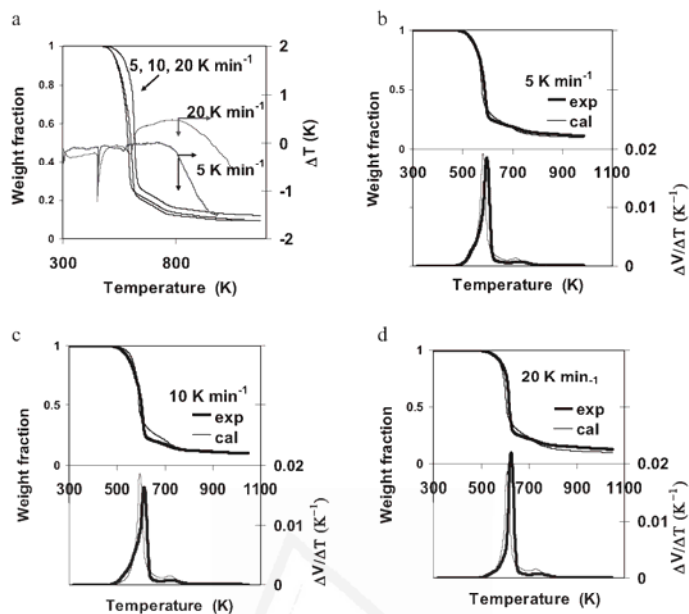


Fig. 3. Different pyrolysis runs for TBBA carried out with 15 mg of sample. Experimental and correlated potential model data: (a) variation of the weight fraction and DTA of the runs carried out with 15 mg, (b) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 15 mg at 5 K min⁻¹, (c) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 15 mg at 10 K min⁻¹, and (d) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 15 mg at 20 K min⁻¹.

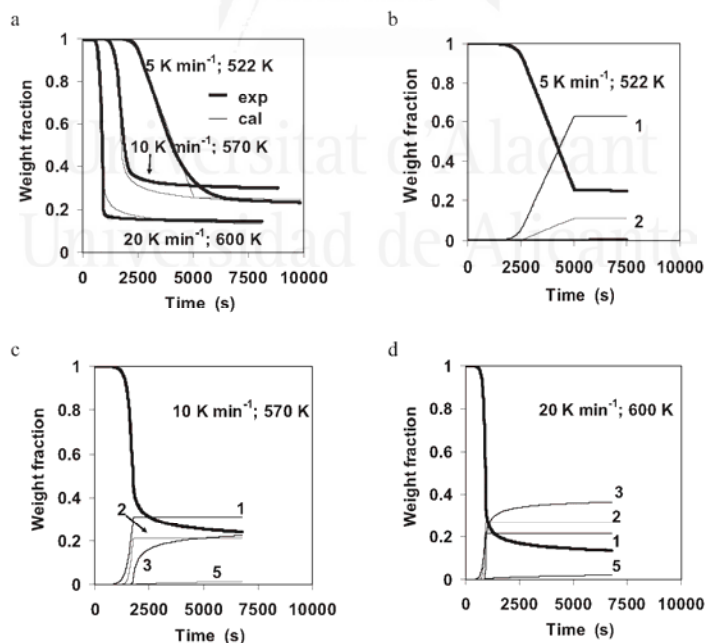
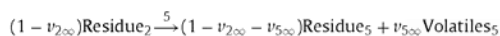
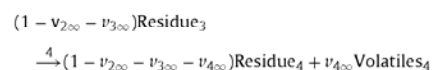
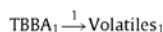


Fig. 4. Isothermal pyrolysis runs for TBBA carried out with 5 mg of sample. Experimental and correlated potential model data: (a) variation of the experimental weight fraction vs. time in isothermal runs (dynamic runs to the nominal temperature) and (b)–(d) variation of the simulated weight fraction and volatile mass fraction corresponding to the reactions.

4. Kinetic models

4.1. Correlation model

Initially, a potential model with competitive, parallel and consecutive processes was considered to correlate the experimental results. After analyzing different schemes and correlations, the following scheme was selected for TBBA pyrolysis:



Reaction 1 refers to the vaporization of the TBBA, which has previously melted. Reactions 2 and 3 are consecutive, and reaction 4 was introduced to explain the presence of a small peak at high temperatures (around 730 K) that is easily visible in the runs carried out with 5 mg. Reaction 5 is competitive with reaction 3.

In the previous reactions, TBBA₁ and TBBA₂ refer to different parts of the original material. "Volatiles_{*i*}" are the gases + volatiles evolved in the corresponding reactions (*i* = 1–5) and "Residue_{*i*}" is the residue formed in the decomposition of each reaction (*i* = 1–5). On the other hand, the small letters represent the yield coefficients representative of each reaction and, consequently, it is considered that they change neither with time nor with the extension of the reaction.

Moreover, each fraction has a yield coefficient that represents the maximum mass fractions obtainable by each reaction. In this way, *v_{i∞}* is the yield coefficient for the Volatiles_{*i*} and *V* is the mass fraction of volatiles.

It is very useful to introduce the concept of the conversion degree for each reaction, which is defined as the ratio between the mass fraction of volatiles obtained at any time during which the reaction is taking place (*v_t*) and the corresponding yield coefficient or mass fraction of volatiles at infinite time (*v_{i∞}*), so:

$$\alpha_i = \frac{v_t}{v_{i\infty}} \quad i = 1-5 \quad (1)$$

The kinetic equations, considering conversion/process degrees are the following:

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = k_1(1 - \alpha_1 - \alpha_2)^{\eta_1} \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = k_2(1 - \alpha_1 - \alpha_2)^{\eta_2} \quad (3)$$

$$\frac{d\alpha_3}{dt} = k_3(\alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_5)^{\eta_3} \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha_4}{dt} = k_4(\alpha_3 - \alpha_4)^{\eta_4} \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha_5}{dt} = k_5(\alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_5)^{\eta_5} \quad (6)$$

The kinetic constants can be expressed by the Arrhenius law as:

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad i = 1-5 \quad (7)$$

By numerical integration of these equations, it is possible to calculate α_1 to α_5 at each time if the temperature program is known; the relationship between α_i values and the weight fraction (*w*) measured in the thermobalance is related with the volatiles (*V*) obtained by:

$$w = 1 - V = 1 - (v_{1\infty}\alpha_1 + v_{2\infty}\alpha_2 + v_{3\infty}\alpha_3 + v_{4\infty}\alpha_4 + v_{5\infty}\alpha_5) \quad (8)$$

The parameters obtained minimize the differences between experimental and calculated weight loss, as can be seen in Figs. 1–3.

The objective function (OF) to minimize was the sum of the square differences between experimental and calculated weight loss values:

$$\text{OF} = \sum_{m=1}^M \sum_{j=1}^N (w_{mj}^{\text{exp}} - w_{mj}^{\text{calc}})^2 \quad m \text{ runs, } j \text{ points} \quad (9)$$

The model validity has been tested calculating the variation coefficient (VC):

$$\text{VC} (\%) = \frac{\sqrt{\text{OF}/(N - P)}}{\overline{w_{\text{exp}}}} \cdot 100 \quad (10)$$

where *N* and *P* are the number of data and parameters fitted, respectively, and $\overline{w_{\text{exp}}}$ is the average of the experimental weights. According to the procedure suggested by Martín-Gullón et al. [12], the optimization was performed in terms of a 'comparable kinetic constant' K_i^* instead of optimizing k_{0i} . This constant is calculated at a temperature around the maximum decomposition rate (T_{max}). A value of 0.64 was obtained from the optimization program for decreasing the great interrelation between the pre-exponential factor, the apparent activation energy and the reaction order. Since K_i^* , E_i and η_i are optimized, the pre-exponential factor k_{0i} is calculated using the following expression:

$$K_i^* = k_i(0.64)^{\eta_i} = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_{\text{max}}}\right) (0.64)^{\eta_i} \quad (11)$$

Consequently, the parameters optimized to minimize the objective function and the variation coefficient are the five values of K_i^* , apparent activation energy E_i and reaction orders η_i and four values of $v_{i\infty}$ for the reactions 2–5, because for the first reaction $v_{1\infty}$ is considered to be 1 due to the fact that it is an evaporation process.

All the runs shown previously have been correlated to the same set of parameters. The results are presented in Table 1.

In view of Table 1, the analysis of the initial assumption and parameters can be more easily comprehensible.

For process 1, which represents the vaporization, the order obtained was very close to zero and the maximum weight fraction was assumed to be equal to 1. The pre-exponential factor and the apparent activation energy were calculated from the correlation of the data. Note that the apparent activation energy (around 63 kJ mol⁻¹) is close to the vaporization enthalpy of some organic compounds. In accordance with the analysis carried out elsewhere [13], the pre-exponential factor for the vaporization process 1, is related to the crucible dimension and operating condition, so:

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = k_{0,1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) = \frac{M}{m_0} \frac{F A_c D_0}{L R y_{\text{air,ml}}} \left(\frac{1}{T_0}\right)^{1.5} T^{0.5} P_v^0 \quad (12)$$

where *M* is the molecular weight (544 kg kmol⁻¹), *m₀* is the initial amount (5, 10 and 15 mg), factor *F* can be considered equal to the unity, *A_c* is the cross area of the crucible (1.885 × 10⁻⁵ m²), *L* is height (4.5 × 10⁻³ m), *R* is the gas constant, *y_{air,ml}* is the logarithmic mean value between the molar fraction of nitrogen on the liquid surface and at the top of the crucible (close to 1), *T₀* is a temperature inside the vaporization range (around 600 K), *T* is the real temperature and *P_v⁰* is the vapor pressure. The value of the apparent activation energy should correspond to the slope for the variation of

Table 1
Kinetic parameters of the correlation model.

Pyrolysis of TBBA	
TBBA ₁ → Volatiles ₁	
TBBA ₂ → (1 - v ₂₀₀)Residue ₂ + v ₂₀₀ Volatiles ₂	
(1 - v ₂₀₀)Residue ₂ → (1 - v ₂₀₀ - v ₃₀₀)Residue ₃ + v ₃₀₀ Volatiles ₃	
(1 - v ₂₀₀ - v ₃₀₀)Residue ₃ → (1 - v ₂₀₀ - v ₃₀₀ - v ₄₀₀)Residue ₄ + v ₄₀₀ Volatiles ₄	
(1 - v ₂₀₀)Residue ₂ → (1 - v ₂₀₀ - v ₅₀₀)Residue ₅ + v ₅₀₀ Volatiles ₅	
k _{1a} (s ⁻¹) (for 10 mg) (value proportional to the inverse of the initial mass)	2.650 × 10 ²
E ₁ (kJ mol ⁻¹)	63.34
n ₁	0
v ₁₀₀	1
k _{2a} (s ⁻¹)	7.008 × 10 ¹⁰
E ₂ (kJ mol ⁻¹)	145.9
n ₂	0.0754
v ₂₀₀	0.303
k _{3a} (s ⁻¹)	2.695 × 10 ¹⁰
E ₃ (kJ mol ⁻¹)	132.7
n ₃	5.89
v ₃₀₀	0.596
k _{4a} (s ⁻¹)	4.45 × 10 ²²
E ₄ (kJ mol ⁻¹)	332.5
n ₄	2
v ₄₀₀	0.058
k _{5a} (s ⁻¹)	4.427 × 10 ³
E ₅ (kJ mol ⁻¹)	80.9
n ₅	2.66
v ₅₀₀	0.238
VC (%)	7.0

logarithm of $T^{0.5} p_0^0 / y_{air}$, ml vs. $1/T$. With other crucibles, the apparent pre-exponential factor could be different in accordance with equation (12). In accordance with literature [13], it was explained that the parameters estimated from the TG data can be useful for other reaction/vaporization systems with convective transport. In the vaporization processes, the pre-exponential factor is proportional to the inverse of the initial mass, so the values for the other two initial masses are obtained taking into account this variation.

The remaining parameters were also obtained from the correlation of the data, except for reaction 4, whose order was assumed to be 2 and the value E_4/R to be 40,000 K, to obtain a small peak in the DTG around 730 K. Therefore, the apparent activation energy of the reaction 4 (332 kJ mol⁻¹) is very high, as a consequence of the correlation of the data for considering this small fraction corresponding to 0.058 mass fraction of volatiles.

For reactions 2 and 3, the apparent activation energy values are around 150 kJ mol⁻¹, and are similar to other values considering thermal decompositions. The values of the reaction orders are a consequence of the correlation of the data, considering a complex system.

For reaction 5, the apparent activation energy is small (around 80.9 kJ mol⁻¹) probably indicating that there are many reactions involved with different temperature reaction ranges.

The simulated results are presented in Figs. 1–4, together with the experimental ones. Note that in some cases the thick line corresponding to the experimental data and the thin line corresponding to the calculated data cannot be distinguished very well, indicating that they are close and the correlation was acceptable. Figs. 4b–c and 5 also show the volatile mass fraction evolved corresponding to each process: line 1 corresponds to the vaporization and lines 2–5 correspond to the reactions.

The overall variation coefficient is 7.0%, which is an acceptable value considering that all dynamic and isothermal runs have been correlated with the same set of parameters.

4.2. Simplified mechanistic model

Considering the interesting paper of Marongiu et al. [8], a simplified kinetic model has been developed. The reactions considered are shown in Table 2.

These reactions correspond to the initiation and first recombination reactions, taking into account the most important chemical species, compounds and radicals (indicated with an asterisk). The pre-exponential factor and the activation energy are the same as those presented in the paper by Marongiu et al. [8]. One of the simplifications assumed is that after the formation of molecules with 30 carbon atoms, the reaction follows to form a mixture of volatiles (C?H?O?Br?) and a residue. For these reactions of formation of C?H?O?Br?1–5, the pre-exponential factor and the activation energy are deduced from the correlation of the experimental data.

In addition to the chemical reactions, the evaporation process has been taken into account for tetrabromobisphenol A (TBBA) and tribromobisphenol A (TriBBA), in accordance with the equations:

$$N_{TBBA}^{evap} = F_{TBBA} \frac{A_c k^0}{LR} T^{1/2} \frac{1}{y_{TBBA}} \exp\left(A - \frac{B}{T - C}\right) \tag{13}$$

$$N_{TriBBA}^{evap} = F_{TriBBA} \frac{A_c k^0}{LR} T^{1/2} \frac{1}{y_{TriBBA}} \exp\left(A - \frac{B}{T - C}\right) \tag{14}$$

where N_i^{evap} is the molar flow of the compound of interest due to evaporation, A_c the cross area of the crucible ($1.88 \times 10^{-5} \text{ m}^2$), L the height from the level of the liquid to the top of the crucible (the height of the crucible is $4.5 \times 10^{-3} \text{ m}$), T the absolute temperature, y_{TBBA} and y_{TriBBA} are the molar fractions of TBBA and TriBBA, respectively, k^0 is the Chapman-Enskog constant, and A , B , C the Antoine constants which were estimated experimentally by Marsanich et al. [6] ($k^0 = 4.75 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1.5}$, $A = -8.43$; $B = 255$ and $C = -409$). For TBBA, a factor F_{TBBA} close to the unit must be considered, whereas for TriBBA, the corresponding factor F_{TriBBA} must be higher than the unit, because the same values of k^0 , A , B and C have been considered for both species. These two correcting factors have been optimized, but considering the yields of both compounds reported in literature. For dibromobisphenol (DBBA), it was assumed that the vaporization was immediate.

The kinetic equations considered for each component N_j are the following:

$$\frac{d(m_i/M_i)/V}{dt} = \sum \alpha_{ij} R_j M_i - N_i^{evap} M_i \tag{15}$$

where m_i is the mass of component i , M_i the corresponding molecular weight, V the volume of the liquid, R_j the reaction rate in accordance with the corresponding elemental reaction and α_{ij} is the stoichiometric coefficient of component i in reaction j .

For each reaction R_j the corresponding kinetic equation can be expressed as:

$$R_j = A_j T^m \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \prod \frac{m_i/M_i}{V} \tag{16}$$

where A_j is the pre-exponential factor, m an exponent depending on the reaction and the last term corresponds to the product of the molar concentrations of the components involved in the reaction.

The kinetic parameters for the formation of the compounds C?H?O?Br? (A , n and E) and the molecular weights have also been optimized for all the dynamic runs, whereas for the isothermal ones, a molecular weight was determined for each run. Note

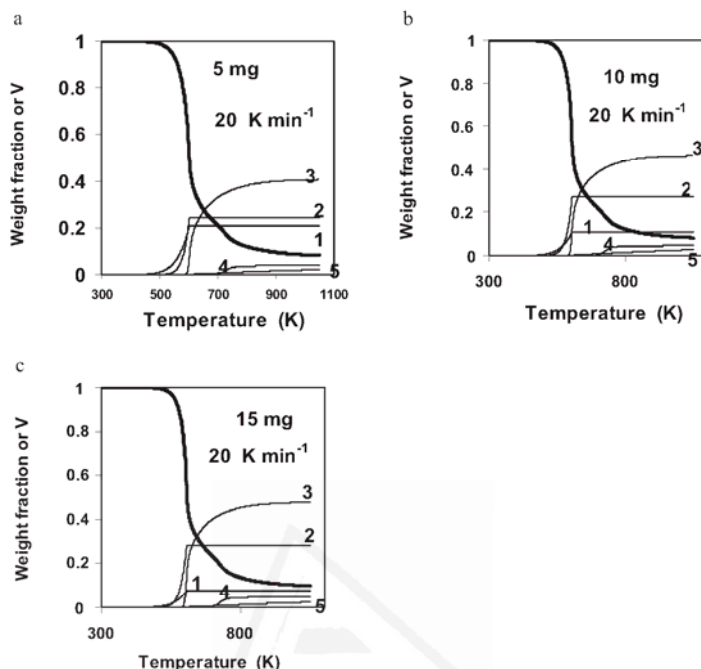


Fig. 5. (a)–(c) Pyrolysis runs for TBBA carried out with 5, 10 and 15 mg of sample, respectively. Variation of the simulated weight fraction and volatile mass fraction corresponding to the reactions by the potential model.

Table 2
Reactions considered in the simplified mechanistic model.

Reaction				A (s^{-1})	m	E ($J mol^{-1}$)		
${}^*C_{15}H_{17}Br_3O_2$	$C_{15}H_{12}Br_4O_2 \rightarrow$	${}^*C_{15}H_{12}Br_3O_2$	+	*Br	$8.00E+13$	0	180,000	
	${}^*C_{15}H_{12}Br_3O_2 \rightarrow$	$C_{30}H_{24}Br_6O_4$			$3.1623E+08$	1	30,000	
	$C_{30}H_{24}Br_6O_4 \rightarrow$	$C?H?O?Br1$		+	Residue ₁	?	?	
$C_{15}H_{12}Br_4O_2$	$C_{15}H_{12}Br_4O_2 \rightarrow$	$C_{15}H_{13}Br_3O_2$	+	*Br	$1.00E+13$	0	172,000	
	${}^*C_{15}H_{11}Br_4O_2$	$C_{30}H_{22}Br_8O_4$			$3.1623E+08$	1	30,000	
$C_{15}H_{13}Br_3O_2$	$C_{30}H_{22}Br_8O_4 \rightarrow$	$C?H?O?Br2$		+	Residue ₂	?	?	
	$C_{15}H_{13}Br_3O_2 +$	$C_{15}H_{14}Br_2O_2$	+	*Br	$1.00E+13$	0	172,000	
	${}^*C_{15}H_{12}Br_3O_2 +$	${}^*C_{15}H_{12}Br_3O_2 \rightarrow$	$C_{30}H_{24}Br_6O_4$			$3.1623E+08$	1	30,000
$C_{15}H_{13}Br_3O_2$	$C_{30}H_{24}Br_6O_4 \rightarrow$	$C?H?O?Br3$		+	Residue ₃	?	?	
	$C_{15}H_{13}Br_3O_2 +$	${}^*C_{15}H_{13}Br_2O_2$	+	*Br	$8.00E+13$	0	180,000	
	$C_{15}H_{14}Br_2O_2 +$	$C_{15}H_{13}Br_2O_2 \rightarrow$	$C_{15}H_{13}BrO_2$		+	${}^*C_{15}H_{13}Br_2O_2$	$1.00E+13$	0
${}^*C_{15}H_{13}Br_2O_2$	${}^*C_{15}H_{13}Br_2O_2 \rightarrow$	$C_{30}H_{26}Br_4O_4$			$3.1623E+08$	1	30,000	
	$C_{30}H_{26}Br_4O_4 \rightarrow$	$C?H?O?Br4$		+	Residue ₄	?	?	
	$C_{15}H_{14}Br_2O_2 +$	${}^*C_{15}H_{14}BrO_2$	+	*Br	$8.00E+13$	0	180,000	
${}^*C_{15}H_{14}BrO_2$	${}^*C_{15}H_{14}BrO_2 \rightarrow$	$C_{30}H_{28}Br_2O_4$			$3.1623E+08$	1	30,000	
	$C_{30}H_{28}Br_2O_4 \rightarrow$	$C?H?O?Br5$		+	Residue ₅	?	?	

that the reaction corresponding to the formation of these compounds is an overall reaction, considering the formation of the compounds not previously considered: bromobisphenol A, bisphenol, bromophenols and more HBr. The results are shown in Table 3.

Figs. 6–8 show the variation of the weight fraction and DTG (experimental and calculated values) of the runs carried out at different heating rates and using 5, 10 and 15 mg of sample, respectively. Fig. 9 shows the variations corresponding to the isothermal runs. The variation coefficient is 8.2%, indicating an acceptable correlation.

It can be observed that the apparent activation energy of the overall reaction is low, considering that this reaction involves several reactions with different kinetics.

The molecular weight of the volatiles evolved in the dynamic runs, in accordance with the formula $C?H?O?Br?$ is 126, corresponding to a mixture of bromobisphenol A, bisphenol, bromophenols and HBr. A similar molecular weight is deduced for the isothermal run carried out at 600 K. Nevertheless, the molecular weight for the volatiles evolved at 522 K is nil, indicating that there are no reactions for the formation of these volatiles, and evaporation is the main process. At 570 K, the molecular weight is 67, which is lower than the molecular weight of HBr (80), indicating that only some reactions take place and mainly leading to the formation of HBr.

The simplified model is an alternative between the potential model and the mechanistic one. It is more adaptable and

Table 3
Optimized parameters for the simplified mechanistic model.

Parameter	Value
F_{TBBA}	1.2
F_{TriBBA}	7.0
A (s^{-1})	2.60×10^{-3}
E ($J mol^{-1}$)	23,181
Molecular weight $C_7H_7O_2Br$? dynamic runs	126
Molecular weight $C_7H_7O_2Br$? isothermal run 600 K	120
Molecular weight $C_7H_7O_2Br$? isothermal run 570 K	67
Molecular weight $C_7H_7O_2Br$? isothermal run 522 K	0
VC (%)	8.2

reproduces the second process of decomposition, after the first peak, which is not reproduced by the mechanistic model. This second process has been also observed in a recent paper [13], when studying the thermal degradation of TBBA in the presence of metal oxide. Nevertheless, it must be clarified that the simplified mechanistic model only gives information on the weight loss of the sample, the vaporization process and the average molecular weight of the volatiles evolved. The distribution of products should be obtained experimentally.

The simulated results, considering the vaporization of TBBA, TriBBA and DBBA and the evolution of HBr are coherent with those shown by Marongiu et al. [8].

The results predicted by the model are also consistent with those obtained in the experiments carried out in the laboratory for measuring the emission rate of HBr (Fig. 9). These results of IC-determination of HBr are given in Table 4. Nevertheless, it must be emphasized that the data obtained with the laboratory reactor are

Table 4
HBr emission (in weight percentage) in the pyrolysis of TBBA at three different temperatures.

Temperature (K)	522	570	600
% (g HBr/100 g TBBA)	2.4	14.3	21.4

the results of a primary decomposition (similar to that of TGA) and to the secondary reactions inside the reactor.

On the other hand, the results corresponding to the evolution of TBBA, triBBA, DBBA and the sum HBr + other volatiles are consistent with the data presented by Marongiu et al. [8]. An exact comparison cannot be done due to the diffusion effect that depends on the geometry of the crucible used.

For the experiment carried out at 873 K, different compounds were detected in significant concentrations: bromomethane, benzene, dibromomethane, tribromomethane, phenol, 1,3 diethyl-5-methylbenzene, benzoic acid, 2-bromo-4-methyl-phenol, naphthalene, bromophenol A, DBBA, TriBBA, TBBA and many other brominated and non-brominated compounds as a consequence of the complexity of the primary and secondary reactions involved. The presence of DBBA, TriBBA and TBBA are consistent with the experimental models of decomposition.

The development of simple decomposition models can be used for the design of reactors, and the composition of the product stream, with a complex network of reactions, can be deduced experimentally.

With the simplified mechanistic model, the primary decomposition can be obtained for operating conditions in the range of those considered in this paper, integrating the differential

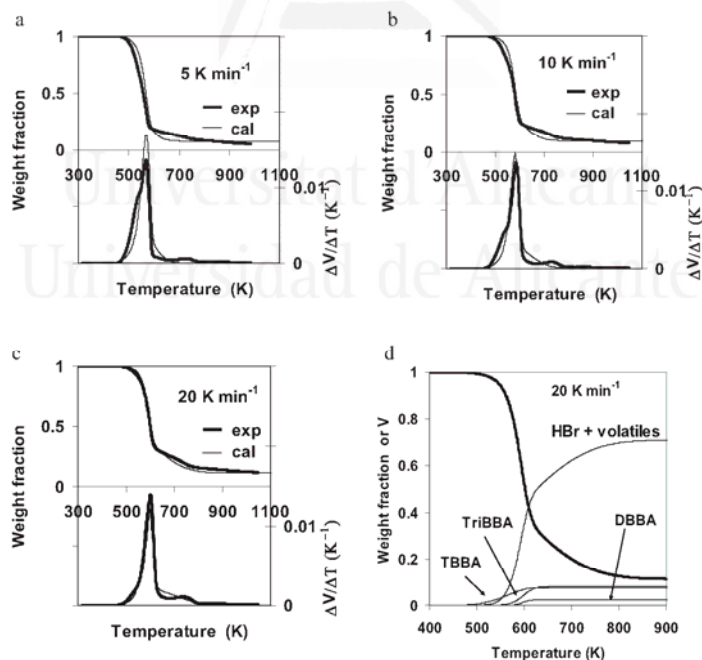


Fig. 6. Different pyrolysis runs (experimental and calculated values obtained with the simplified mechanistic model) for TBBA carried out with 5 mg of sample: (a) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 5 mg at 5 K min⁻¹, (b) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 5 mg at 10 K min⁻¹, (c) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 5 mg at 20 K min⁻¹, and (d) Variation of the simulated weight fraction and weight fractions of vaporized TBBA, TriBBA, DBBA and evolved HBr + volatiles at 20 K min⁻¹.

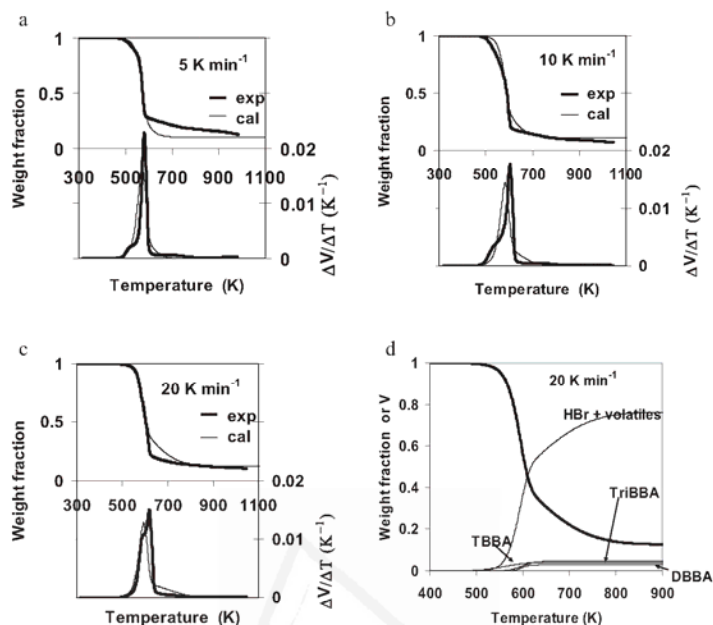


Fig. 7. Different pyrolysis runs (experimental and calculated values obtained with the simplified mechanistic model) for TBBA carried out with 10 mg of sample: (a) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 10 mg at 5 K min⁻¹, (b) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 10 mg at 10 K min⁻¹, (c) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 10 mg at 20 K min⁻¹, and (d) variation of the simulated weight fraction and weight fractions of vaporized TBBA, TriBBA, DBBA and evolved HBr + volatiles at 20 K min⁻¹.

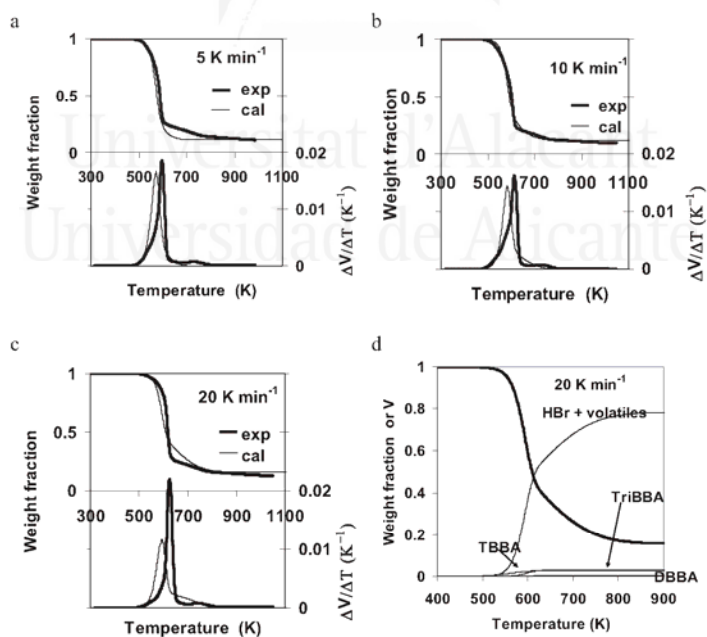


Fig. 8. Different pyrolysis runs (experimental and calculated values obtained with the simplified mechanistic model) for TBBA carried out with 15 mg of sample: (a) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 10 mg at 5 K min⁻¹, (b) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 10 mg at 10 K min⁻¹, (c) variation of the weight fraction and DTG of the run carried out with 10 mg at 20 K min⁻¹, and (d) variation of the simulated weight fraction and weight fractions of vaporized TBBA, TriBBA, DBBA and evolved HBr + volatiles at 20 K min⁻¹.

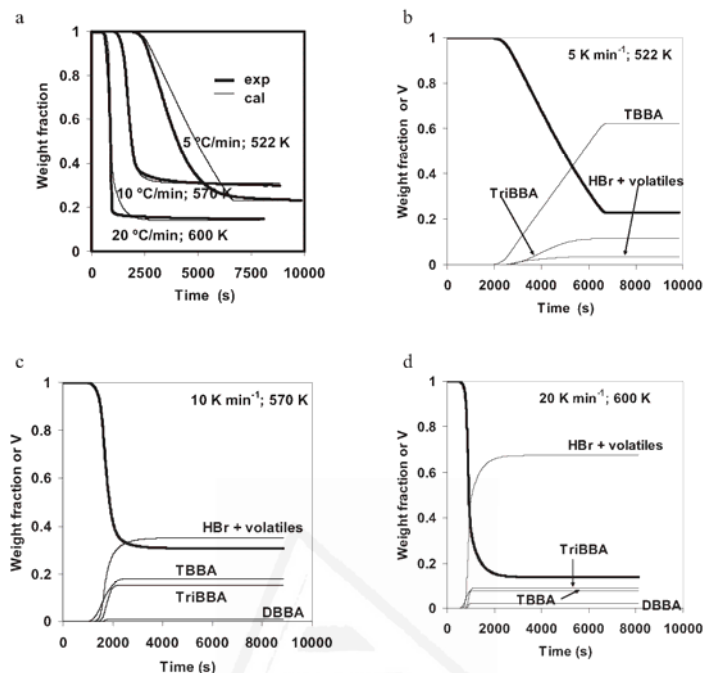


Fig. 9. Isothermal pyrolysis runs (experimental and calculated values obtained with the simplified mechanistic model) for TBBA carried out with 5 mg of sample: (a) variation of the experimental and calculated weight fractions vs. time and (b)–(d) variation of the simulated weight fraction and weight fractions of vaporized TBBA, TriBBA, DBBA and evolved HBr + volatiles at 20 K min⁻¹.

equations corresponding to the reaction involved. This simplified model only gives information about the yields of TBBA, TriBBA, DBBA and HBr + volatiles. The determination of products and the corresponding yields in reactors, including brominated dioxins, will be the subject of another work.

If only an approximation of the evaporation/decomposition of TBBA is sufficient, the potential model could be used, but taking into account that the vaporizations depends on the TBBA diffusion.

5. Conclusions

The volatilization process of the complex TBBA pyrolysis can be reproduced by two correlation models, without ignoring the vaporization process that takes place during the decomposition. By the potential model, the experimental values are correlated satisfactorily considering five processes: the TBBA volatilization and four processes, considering chemical reactions and vaporizations. A simplified model of a mechanistic one has been also useful to correlate the volatilization process.

Acknowledgements

Support for this work was provided by PROMETEO/2009/043/FEDER and ACOMP2011/224 of Generalitat Valenciana (Spain) and CTQ2008-05520 (Spanish MCI/research).

References

- [1] EBERIP (European Brominated Flame Retardant Industry Panel), 2006, Update on TBBA risk assessment (1): <http://www.bsef.com/media-room/2006-2>.
- [2] A. Covaci, S. Voorspoels, M.A.-E. Abdallah, T. Geens, S. Harrad, R.J. Law, Analytical and environmental aspects of the flame retardant tetrabromobisphenol-A and its derivatives, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 346–363.
- [3] J.A. Caballero, J.A. Conesa, Kinetics in thermal decomposition, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 73 (2005) 85–100.
- [4] A. Factor, Thermal decomposition of 4,4'-isopropylidene bis-2,6-dibromophenol (tetrabromobisphenol-A), *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 11 (1973) 1691–1701.
- [5] M.P. Luda, A.I. Balabanovich, A. Hornung, G. Camino, Thermal degradation of a brominated bisphenol a derivative, *Polym. Adv. Technol.* 14 (2003) 741–748.
- [6] K. Marsanich, S. Zanelli, F. Barontini, V. Cozzani, Evaporation and thermal degradation of tetrabromobisphenol A above the melting point, *Thermochim. Acta* 421 (2004) 95–103.
- [7] F. Barontini, V. Cozzani, K. Marsanich, V. Ruffa, L. Petarca, An experimental investigation of tetrabromobisphenol A decomposition pathways, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72 (2004) 41–53.
- [8] A. Marongiu, G. Bozzano, M. Dente, E. Ranzi, T. Faravelli, Detailed kinetic modelling of pyrolysis of tetrabromobisphenol A, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80 (2007) 325–345.
- [9] M. Grönlil, M.J. Antal, G. Varhegyi, A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2238–2244.
- [10] J. Moltó, R. Font, A. Gálvez, J.A. Conesa, Pyrolysis and combustion of electronic wastes, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 84 (2009) 68–78.
- [11] R. Font, M.F. Gómez-Rico, N. Ortuño, Analysis of the vaporization process in TG apparatus and its incidence in pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 91 (2011) 89–96.
- [12] I. Martín-Gullón, M.F. Gómez-Rico, A. Fullana, R. Font, Interrelation between the kinetic constant and the reaction order in pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68–69 (2003) 645–655.
- [13] O. Terakado, R. Ohhashi, M. Hirasawa, Thermal degradation study of tetrabromobisphenol-A under the presence metal oxide: comparison of bromine fixation ability, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 91 (2011) 303–309.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXO II



Universitat d'Alacant

Artículo II. Formation of brominated pollutants during the pyrolysis and combustion of tetrabromobisphenol A at different temperatures

ORTUÑO, N.; MOLTÓ, J.; CONESA, J.A.; FONT, R.

Environmental Pollution, 2014, volume 191, pages 31-37.

Acceso al documento en línea:



<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.006>



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Pollution

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envpol

Formation of brominated pollutants during the pyrolysis and combustion of tetrabromobisphenol A at different temperatures



Nuria Ortuño, Julia Moltó, Juan A. Conesa*, Rafael Font

Department of Chemical Engineering, University of Alicante. P.O. Box 99, E 03080 Alicante, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 February 2014

Received in revised form

31 March 2014

Accepted 3 April 2014

Available online xxx

Keywords:

Pyrolysis

Combustion

TBBPA

Brominated flame retardant

Dioxin

ABSTRACT

Tetrabromobisphenol A (TBBPA) is the most widely used brominated flame retardant worldwide. A detailed examination of the degradation products emitted during thermal decomposition of TBBPA is presented in the study. Runs were performed in a laboratory furnace at different temperatures (650 and 800 °C) and in different atmospheres (nitrogen and air). More than one hundred semivolatile compounds have been identified by GC/MS, with special interest in brominated ones. Presence of HBr and brominated light hydrocarbons increased with temperature and in the presence of oxygen. Maximum formation of PAHs is observed at pyrolytic condition at the higher temperature. High levels of 2,4-, 2,6- and 2,4,6- bromophenols were found. The levels of polybrominated dibenzo-p-dioxins and furans have been detected in the ppm range. The most abundant isomers are 2,4,6,8-TeBDF in pyrolysis and 1,2,3,7,8-PeBDF in combustion. These results should be considered in the assessment of thermal treatment of materials containing brominated flame retardants.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Flame retardants are incorporated in different materials to reduce the risk of fire either by providing increased resistance to ignition or acting to slow down combustion and thereby delay the spread of flames. Tetrabromobisphenol A (TBBPA) is the most widely used brominated flame retardant (BFR) with world market production over 170,000 tonnes in 2004, representing around 60% of BFR total production. It is likely these numbers have continued to increase in recent years as TBBPA has been considered a substitute for certain polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) like the commercial octabromodiphenyl ether (OctaBDE) product.

TBBPA is primarily used as a reactive flame retardant, covalently bound to epoxy and polycarbonate resins. It is also used as an intermediate in the production of other brominated flame retardant systems, derivatives and brominated epoxy oligomers where it is integrated into the resin as well. Finally, it is used as an additive flame retardant in the manufacture of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) resins, high impact polystyrene (HIPS) and phenolic resins (BSEF, 2013).

Previous studies (Wäger et al., 2011) detected TBBPA in most samples of mixed plastics from Waste Electrical and Electronic

Equipment with average concentration levels typically ranging from 1 to 10 g/kg. The highest concentrations were found in mixed plastics from cathode ray tube (CRT) monitors with an average concentration of 37 g/kg and a maximum level of 63 g/kg.

The increasing presence of this flame retardant in many kinds of wastes poses a potential source of hazardous brominated compounds that must be taken into account.

Some studies have focused on the formation of hazardous products during thermal degradation processes of materials containing TBBPA (Barontini and Cozzani, 2006; Duan et al., 2011, 2012; Grause et al., 2008; Oleszek et al., 2013), as well as on the analysis of the TBBPA degradation process (Barontini et al., 2004a), but there is still a lack of quantitative data on TBBPA decomposition products in the scientific literature.

The similar chemical properties of chlorine and bromine suggest that the two elements behave comparably during thermal processes; in fact, brominated dioxin-like compounds (PBDD/Fs) have formation mechanisms similar to those of chlorinated dioxin-like compounds (PCDD/Fs) due to the similar chemical properties of chlorine and bromine (Weber and Kuch, 2003).

Previous studies (Weber and Kuch, 2003) incise in the fact that in waste incineration processes, chlorine is introduced mainly as inorganic chloride (e.g. NaCl in the organic waste fraction) and from polyvinylchloride (PVC), minimizing the possible formation of PCDD/Fs by the precursor pathway. In contrast, bromine is primarily present in specific plastics in the form of BFRs specifically

* Corresponding author.

E-mail address: ja.conesa@ua.es (J.A. Conesa).

brominated aromatic compounds which can act as precursors for PBDD/Fs formation (e.g. brominated diphenylethers (PBDEs) or brominated phenols (PBP)). Hence, the precursor pathway is of higher relevance for the formation of PBDD/Fs during thermal processes compared to their chlorinated analogues (Weber and Kuch, 2003).

A study of the thermal degradation of TBBPA has been carried out in the present work to assess the emission of pollutants under different operating conditions of atmosphere and temperature. The analysis, identification and quantification of gases, semivolatiles (bromophenols, polycyclic aromatic hydrocarbons and others) and PBDD/Fs have been performed. A special effort has been made to identify brominated compounds in the combustion gases.

2. Experimental

2.1. Materials

4,4'-isopropylidenebis(2,6-dibromophenol), commonly known as TBBPA, was supplied by Alfa Aesar GmbH & Co. Fig. 1 shows the chemical structure of TBBPA, together with a scheme of the possible scission of the molecule. Characterization of TBBPA was performed. Elemental analysis was carried out in a Carlo Erba Instrument, model CHNS O EA110 and the results are 33.9% C, 2.2% H, 0.31% N <0.01% S. The amount of ash is lower than 0.01%. Determination of inorganic anions by ion chromatography using EPA method 9056A is performed giving the following results: 55.3% bromine, 0.03% chlorine, <0.01% fluorine. The low calorific value of the sample (determined in a LECO-calorific bomb AC-350) is 12,858 kJ/kg.

All solvents for organic trace analysis were purchased from Merck (Germany) and are pesticide grade; the standards for the bromophenols analysis were supplied by Wellington Laboratories (Ontario, Canada); the standards for the PAHs analysis were supplied by Dr. Ehrenstorfer-Schäfers (Augsburg, Germany); and the standards of PBDD/F were obtained from Cambridge Isotope Laboratories (Andover, USA).

2.2. Experimental setup

Pyrolysis and combustion runs were carried out in a laboratory reactor in order to study TBBPA decomposition products under different operating conditions. The experiments were carried out in a tubular quartz reactor located inside a horizontal laboratory furnace. This equipment has been previously described in detail (Conesa et al., 2005; Fullana et al., 2000). The sample is placed in a holder and a small engine introduces it inside the reactor. During each run, after the furnace had reached the nominal temperature, approximately 50 mg of sample were introduced into the reactor at constant speed (1 m s^{-1}). The carrier gas (nitrogen or synthetic air, for pyrolysis and combustion runs, respectively) was introduced into the furnace flowing parallel to the sample movement, at a constant flow of 300 mL min^{-1} . Both pyrolysis and combustion experiments ('P' and 'C' runs) were conducted at two different temperatures (600 and 850°C). These temperatures were chosen because EU legislation sets a minimum of two seconds at 850°C for the post-combustion zone of an incinerator; the lower temperature (600°C) is enough to decompose TBBPA and represents low temperature zones in the chamber. The compounds leaving the laboratory reactor were sampled for subsequent analysis but PBDD/Fs analysis was performed only at the higher temperature, that is the actual temperature of many post-combustion chambers.

The bulk air ratio (λ) parameter was defined (Fullana et al., 2000) as the ratio between the actual air flow and the stoichiometric air flow necessary for complete combustion, assuming that the combustion of the solid occurs at the same rate as that being introduced. Bulk air ratio is an indicator of the quantity of oxygen present in the process ($\lambda = 0$ in the pyrolysis processes, $\lambda = 1$ when the oxygen present is the stoichiometric necessary one for a complete combustion, and $\lambda > 1$ for the run with excess of oxygen).

2.3. Analytical procedure

For each experimental condition, four runs were carried out. In a first run, evolved gas was passed through two consecutive impingers containing a sodium

carbonate/sodium bicarbonate solution in order to retain the released HBr. The amount of bromide ion in the solution was analyzed by ion chromatography in a Dionex DX500. By using this method, Br_2 is displaced to HBr and the total amount of both species is analyzed as HBr.

In a second run, the non-condensable gases were collected using Tedlar® bags at the outlet of the reactor for a time long enough to collect all the compounds (approx. 5 min) (Conesa et al., 2009). The analysis of CO_2 , CO, oxygen and nitrogen was carried out in a Shimadzu GC-14A gas chromatograph equipped with a concentric packed Alltech CTR 1 column ($6 \text{ ft} \times 1/8 \text{ in.}$ and $6 \text{ ft} \times 1/4 \text{ in.}$ for inner and outer columns, respectively) and a thermal conductivity detector. Light hydrocarbons (ranged from methane to xylenes) were detected in a Shimadzu GC-17A gas chromatograph with a Supelco capillary Alumina-KCl Plot column ($30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm}$) with a flame ionization detector. For the identification and quantification, an external standard calibration of each compound was carried out.

Moreover, the non-condensable gases were analyzed by GC-MS using an Agilent 5973N mass spectrometer in SCAN mode coupled to an Agilent 6890N gas chromatograph with a J&W Scientific Products capillary DB-624 column ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 1.4 \mu\text{m}$). Brominated compounds were specifically searched throughout the peaks of the chromatography.

Finally, semivolatile compounds and PBDD/Fs were collected in four different runs with sorbent (polyaromatic Amberlite® XAD-2, Supelco, Bellefonte, USA) placed at the outlet of the furnace during the entire run. Before the decomposition runs, a blank run was conducted, using the laboratory-scale reactor and reproducing the same experimental conditions.

For the analysis of PAHs, brominated phenols and other semivolatile compounds, the resin was extracted with a mixture of dichloromethane/acetone (1:1 vol.), using Accelerated Solvent Extraction in a DIONEX ASE® 100. The samples were analyzed by HRGC-MS in an Agilent 5973N spectrometer coupled to a gas chromatograph Agilent 6890N with a chromatographic column Agilent HP5-MS ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm i.d.} \times 0.25 \mu\text{m}$).

The XAD-2 resin where PBDD/Fs were collected was extracted with dichloromethane and purified using an automated clean-up system (Power Prep, FMS Inc., Boston, MA) with two different columns: silica and alumina. The method is based on that for chlorinated analogues (US EPA, 1994), with some modifications pointed out in scientific literature. The purified extract was analyzed for tetra- through hexabrominated dioxins and furans by HRGC-HRMS, in an Autospec Ultima-NT high resolution mass spectrometer (Micromass, UK) with a positive electron impact (EI^+) source and interfaced with a Hewlett-Packard (Palo Alto, CA, USA) 6890 Plus gas chromatograph equipped with a split/splitless injector. An Agilent DB5-MS

Table 1
Evolution of gases and volatile compounds during thermal decomposition of TBBPA.

Experiment	P600	C600	P850	C850
Compound	mg compound/kg sample (ppm)			
Analysis by ionic chromatograph				
Hydrogen bromide	283,100	417,500	459,000	549,200
Analysis by GC-TCD				
Carbon monoxide	–	267,680	104,250	460,660
Carbon dioxide	3780	303,400	8320	482,330
$R_{\text{CO}} = \text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2)$	0	0.47	0.93	0.49
Analysis by GC-FID				
Methane	14,430	15,170	19,410	1870
Ethane	30	–	–	–
Ethylene	120	70	1160	–
Propylene	30	–	40	–
n-Butane	30	600	350	–
1,3-Butadiene	–	–	120	–
1-Butyne	–	–	–	830
n-Hexane	–	–	240	–
n-Heptane	–	90	–	–
Benzene	290	90	7860	–
1-Heptene	3470	–	–	–
Isooctane	770	–	–	–
Toluene	–	300	1800	–
Xylenes (p-,m-,o-)	–	–	840	820
Analysis by GC-MS				
Bromomethane	200	1930	–	3900
Benzene	500	140	–	–
Dibromomethane	–	540	–	1870
Tribromomethane	–	–	–	150
Bromobenzene	100	160	–	160
Phenol	2140	530	–	–
2-Bromo-4-methyl-phenol	300	50	–	–
1-Bromonane	–	270	–	–
3,5-Dibromo-4-methylphenol	200	–	–	–

(–): not detected.



Fig. 1. Chemical structure of TBBPA.

Table 2
Evolution of semivolatile compounds during thermal decomposition of TBBPA.

Experiment	P600	C600	P850	C850
Compound	mg compound/kg sample (ppm)			
Ethylbenzene	–	70	–	–
m-Xylene	–	150	–	–
o-Xylene	–	50	–	–
Octane	–	2200	1080	920
Isopropylbenzene	70	–	–	–
m-Ethylmethylbenzene	180	80	–	140
p-Ethylmethylbenzene	–	30	–	–
1,3,5-Trimethylbenzene	50	30	–	–
2,6-Dimethyl-4-heptanone	–	10	–	–
o-Ethylmethylbenzene	60	–	–	–
Phenol	8940	1620	–	–
1,2,4-Trimethylbenzene	30	–	–	–
Benzofuran	30	30	30	10
1,2,3-Trimethylbenzene	20	–	–	–
Indane	40	10	–	–
m-Diethylbenzene	50	30	20	–
p-Diethylbenzene	30	50	10	10
1,2-Dimethyl-3-ethylbenzene	10	20	–	–
o-Diethylbenzene	30	30	–	–
2-Methyl-1-propenylbenzene	170	10	–	–
Undecane	–	20	10	–
p-Ethylcumene	–	20	–	–
m-Divinylbenzene	–	–	360	–
1,3-Dimethyladamantane	–	170	50	–
1,3,5-Trimethyladamantane	–	–	50	–
1-Methyl-4-(1-methylpropyl)-benzene	50	20	–	–
1,3-Diethyl-5-methylbenzene	3340	10	–	–
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	–	–	860	1270
Benzoic acid	3750	2110	–	–
1,3-Butadienyl-benzene	–	20	–	–
cis-1,4-Dimethyladamantane	–	30	–	–
2,6-Dimethylbenzaldehyde	–	40	100	–
1-Ethyl-4-(2-methylpropyl)-benzene	–	30	–	–
1,4-Dimethyladamantane	10	20	60	–
Dihydrobenzofuran	160	–	–	–
1,3,5-Triethylbenzene	50	10	–	–
(1,1-dimethylpropyl)-benzene	260	130	60	70
1,2,4-Triethylbenzene	30	–	–	–
Tridecane	60	50	10	10
2-Methylnaphthalene	–	–	60	–
1-Methylnaphthalene	–	–	40	–
1-Ethyl-4-(1-methylethyl)benzene	–	250	460	260
Biphenyl	–	–	790	180
Dibenzofuran	190	50	280	50
Dibenzo-p-dioxin	–	50	–	–
2-Methyl-1-undecanol	–	–	630	–
2-Phenylnaphthalene	–	–	50	–
n-Heneicosane	–	–	270	–
Benzo(a)fluorene	–	–	10	–
Cyclopenta(cd)pyrene	–	–	60	–
Benzo(e)pyrene	–	–	80	–
Brominated species				
2-Bromomethyl-1,3,5-trimethylbenzene	–	650	2020	900
1-Bromo-2,4,5-trimethyl-benzene	3030	–	–	–
Brominated aromatic compound	–	810	–	–
2-Bromo-4-isopropenylphenol	3640	–	–	–
Aromatic brominated compound	300	750	1050	330
1,4-Bis(bromomethyl)-benzene	–	60	–	40
Brominated aromatic compound	–	90	120	30
1,2,4-Tribromo-benzene	–	20	–	–
2-Bromonaphthalene	–	–	20	30
2,6-Dibromo-4-methyl-phenol	8140	30	–	–
2-Bromo-octane	–	–	110	–
Brominated aromatic compound	–	–	90	–
1,4-Bis(1-bromoethyl)-benzene	–	660	60	680
2,4-Dibromo-1,3,5-trimethyl-benzene	1780	–	–	–
Similar to 1,4-bis(1-bromoethyl)-benzene	–	140	–	220
3,5-Dibromo-4-hydroxybenzaldehyde	540	20	–	–
2,6-Dibromo-4-isopropenylphenol	2560	–	–	–
4,6-Dibromobenzene-1,3-diol	–	390	–	–
1-Bromotetradecane	–	–	1020	60
Isomer of 2,6-dibromo-4-isopropenylphenol	130	180	–	–

(continued on next page)

Table 2 (continued)

Experiment	P600	C600	P850	C850
Compound	mg compound/kg sample (ppm)			
<i>1-Bromopentadecane</i>	–	–	70	–
<i>1,6-Dibromo-2-naphthalene</i>	10	–	–	–
<i>9-Bromoanthracene</i>	–	–	–	10
<i>2,8-Dibromo-dibenzofuran</i>	–	10	–	–
<i>Isomer of 2,6-dibromo-4-isopropenylphenol</i>	690	–	–	–
<i>Bromobisphenol A</i>	70	–	–	–
<i>Dibromobisphenol A</i>	1640	–	–	–
<i>Dibromobisphenol A (isomer)</i>	190	–	–	–
<i>Dibromobisphenol A (isomer)</i>	610	–	–	–
<i>2-Bromo-4-(1-(3,5-dibromophenyl)-1-methylethyl)-phenol</i>	2470	170	–	–
<i>Tribromobisphenol A</i>	830	–	–	–
<i>Isomer of 2-bromo-4-(1-(3,5-dibromophenyl)-1-methylethyl)-phenol</i>	7690	90	–	–
<i>Isomer of 2-bromo-4-(1-(3,5-dibromophenyl)-1-methylethyl)-phenol</i>	470	200	–	–
<i>2,6-Dibromo-4-(1-(3,5-dibromophenyl)-1-methylethyl)-phenol</i>	3770	1180	–	–
<i>Isomer of 2,6-dibromo-4-(1-(3,5-dibromophenyl)-1-methylethyl)-phenol</i>	2990	1580	–	–
<i>Tetrabromobisphenol A</i>	2600	–	–	–
<i>Isomer of 2,6-dibromo-4-(1-(3,5-dibromophenyl)-1-methylethyl)-phenol</i>	17,090	1570	–	–
<i>Tribromomethane</i>	–	30	–	40
<i>Bromobenzene</i>	60	140	90	170
<i>1-Bromo-2-propanone</i>	–	–	140	–
<i>(1-bromoethyl)-benzene</i>	–	–	60	–
<i>2-Bromo-4-methyl-phenol</i>	2500	–	–	–
PAHs				
<i>Acenaphthylene</i>	–	–	190	–
<i>Naphthalene</i>	1190	20	3660	220
<i>Acenaphthene</i>	–	–	50	–
<i>Fluorene</i>	–	–	100	–
<i>Phenanthrene</i>	10	–	1200	110
<i>Anthracene</i>	20	–	60	–
<i>Fluoranthene</i>	–	–	1090	–
<i>Pyrene</i>	–	–	50	–
<i>Benzo(a)anthracene</i>	–	–	170	–
<i>Chrysene</i>	–	–	350	10
<i>Benzo(b)fluoranthene</i>	–	–	70	10
<i>Benzo(k)fluoranthene</i>	–	–	90	–
<i>Benzo(a)pyrene</i>	–	–	30	–
<i>Indeno(1,2,3-cd)pyrene</i>	–	–	70	–
<i>Dibenz(a,h)anthracene</i>	–	–	40	–
<i>Benzo(g,h,i)perylene</i>	–	–	20	–

(–): not detected.

Brominated species are in italic.

chromatographic column (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm) was used. The identification and quantification of each compound was performed by the isotope dilution method.

An estimation of the detection limit has been performed, being in the case of GC-FID approx. 10 mg/kg sample, as well as in GC-MS. For brominated dioxin and furan analysis it is 40 ng/kg.

Along all the experimental process, restrictive measures were adopted to avoid direct sunlight exposure (covering the laboratory material with aluminum foil) in order to minimize brominated compounds degradation.

3. Results and discussion

3.1. Gases and volatile compounds

Results of the gases and volatiles compounds analyzed are shown in Table 1.

As can be seen in the data, yields of hydrogen bromide account for more than 40% (with respect to the original sample weight) in all experimental conditions, except for pyrolysis at 600 °C.

The amounts evolved increase with temperature and in oxygen presence. In the pyrolysis run at 600 °C, the amount of HBr evolved is 28% of initial sample weight, whereas in combustion, this value rises to 42%. In the experiments at 850 °C, the quantity of HBr emitted is higher (46% in pyrolysis and 55% in combustion).

It can be deduced that hydrogen bromide is the main decomposition product from TBBPA thermal degradation, which concurs

with the results found in scientific literature (Barontini et al., 2004a; Grause et al., 2008; Miyake et al., 2007).

Respect to carbon oxides, Table 1 shows that the amount of CO and CO₂ increased with temperature, indicating a more extensive decomposition. In fact, at 600 °C the material does not decompose appreciably in inert atmospheres (Font et al., 2012), but decomposition occurs at higher temperature. This run was repeated three times in order to check for the correct gas yields. At 800 °C, pyrolysis gas is formed by a higher amount of CO vs. CO₂ due to the fact that the presence of bromine inhibits oxidation of CO, due to the consumption of hydroxyl radicals during the conversion of HBr to Br₂ (Barontini et al., 2004a; Ni et al., 2012; Wang and Anthony, 2009). Furthermore, the combustion runs at both temperatures yield a similar CO/(CO + CO₂), also indicating the easily formation of CO vs. CO₂ in the presence of bromine.

The most abundant hydrocarbons are methane, n-butane, 1-butene, 1-heptene, isooctane, toluene and xylenes, with methane being the main one in all runs. These light hydrocarbons present a higher yield in pyrolytic conditions, indicating that the oxygen would react quickly with these compounds (Conesa et al., 2000; Fullana et al., 2000).

By GC-MS, high yields of some brominated light hydrocarbons have been observed, as well as phenolic derivatives from the cracking and decomposition of TBBPA (Weber and Kuch, 2003). The

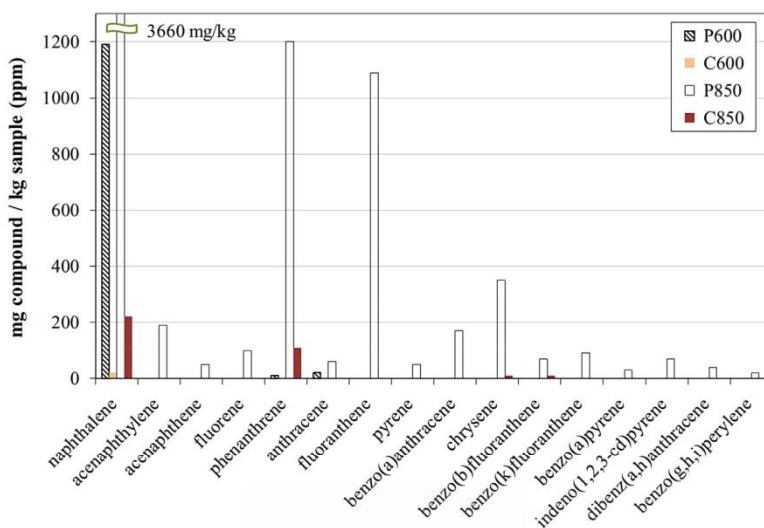


Fig. 2. Evolution of 16 priority PAHs during thermal decomposition of TBBPA at two different temperatures and two atmospheres (P-pyrolysis, C-combustion).

yields of those compounds increase with temperature and in oxygen presence, as has been observed for HBr evolution, although some minor compounds exhibit the opposite behavior.

3.2. Semivolatile compounds

A great effort was made to identify and quantify more than one hundred species adsorbed or condensed in resin XAD-2. Table 2 shows these results. Within these semivolatile compounds, there are four groups of species identified:

- PAHs from two to six aromatic rings.
- Substituted monoaromatic compounds, as ethylbenzenes, xylenes, propylbenzenes, ethylmethylbenzenes, dimethylbenzenes, diethylbenzenes...
- Partially oxygenated compounds, including carboxylic acids as benzoic acid and other compounds as phenol, furan derivatives (benzofuran, dihydrobenzofuran, dibenzofuran) and dibenzo-*p*-dioxin. These compounds are of interest, since they could be considered precursors of brominated phenols and PBDD/Fs.
- Brominated compounds, principally brominated alkanes (tribromomethane, bromooctane, bromotetradecane, bromopentadecane), bromonaphthalenes, bromoanthracene and brominated alkylaromatics (bromoethyl benzenes and bromomethyl phenols). Brominated phenols are also in this group but will be discussed later.

PAHs evolution is also plotted in Fig. 2. Maximum formation for the 16 priority PAHs occurs in pyrolysis at high temperature, in such a way that only in the pyrolysis at 850 °C all 16 PAHs were detected; this run also had the highest yields: naphthalene (3660 mg/kg), phenanthrene (1200 mg/kg), fluoranthene (1090 mg/kg) and chrysene (350 mg/kg) were the most abundant. In the other runs, naphthalene was the main product (20–1190 mg/kg), detecting minor quantities of phenanthrene, anthracene, chrysene and benzo(b)fluoranthene (yields between 10 and 110 mg/kg). All these compounds show a decrease in oxygen presence, as was the case of light hydrocarbons.

No data was found in the literature in order to compare the yields obtained for PAHs in the decomposition of TBBPA.

For other semivolatile compounds, highest yields are observed in general in the pyrolysis runs in comparison to the combustion, but the yields are higher at 600 °C, on the contrary to the trend observed for the 16 priority PAHs, because formation of incomplete combustion compounds is favored at lower temperatures.

The main compounds, with yields ranging from 70 to 23,850 mg/kg, were phenol, benzoic acid, 2-bromo-4-methyl-phenol, 1-bromo-2,4,5-trimethyl-benzene, 2-bromo-4-isopropenylphenol, 2,6-dibromo-4-methyl-phenol and 2,6-dibromo-4-isopropenylphenol,

Table 3
Evolution of bromophenols during thermal decomposition of TBBPA.

Experiment	P600	C600	P850	C850
	mg compound/kg sample (ppm)			
Isomers				
2-	7860	6810	2	–
3- + 4-	3190	3040	2	3
2,3- + 2,4- + 2,5-	10,590	6210	2	19
2,6-	11,210	12,510	3	–
3,5-	20	70	–	–
3,4-	20	30	–	1
2,3,5-	10	50	–	–
2,4,6-	11,440	8860	–	3
2,3,4-	20	30	–	2
2,4,5-	10	10	–	1
2,3,6-	1	10	–	–
3,4,5-	–	5	–	–
2,3,5,6-	1	2	–	1
2,3,4,5- + 2,3,4,6-	1	6	–	2
Penta-	–	–	–	1
Homologues				
Mono-	11,040	9850	4	3
Di-	21,840	18,810	5	20
Tri-	11,480	8970	–	6
Tetra-	2	10	–	3
Penta-	–	–	–	1
TOTAL	44,370	37,630	9	33

(–): not detected.

Table 4
Evolution of PBDD/Fs during thermal decomposition of TBBPA.

Experiment	P850	C850
	ng compound/kg sample (ppt)	
Isomers		
2,3,7,8-TBDF	40	19,190
2,4,6,8-TBDF	10,870	10,200
1,2,3,7,8-PeBDF	–	32,350
2,3,4,7,8-PeBDF	310	8990
1,2,3,4,7,8-HxBDF	–	–
2,3,7,8-TBDD	–	1320
1,2,3,7,8-PeBDD	–	–
1,2,3,4,7,8 + 1,2,3,6,7,8-HxBDD	–	–
1,2,3,7,8,9-HxBDD	–	–
Homologues		
Total-TBDF	12,400	214,460
Total-PeBDF	310	214,310
Total-HxBDF	–	533,490
Total-TBDD	12,530	17,900
Total-PeBDD	–	2540
Total-HxBDD	–	–
TOTAL PBDFs	12,710	962,260
TOTAL PBDDs	12,530	20,440
TOTAL PBDD/Fs	25,240	982,700

(–): not detected (<LOD).

as well as derivatives from TBBPA (bromobisphenol A, dibromobisphenol A, tribromobisphenol A and TBBPA), 2-bromo-4-(1-(3,5-dibromophenyl)-1-methylethyl)-phenol and 2,6-dibromo-4-(1-(3,5-dibromophenyl)-1-methylethyl)-phenol.

These last compounds only appear in the runs at 600 °C, as a consequence of a smaller TBBPA degradation. On the other hand, in the experiments executed at 850 °C, the formation of non-brominated phenolic species and derivatives from bisphenol A was favored. Other authors (Barontini et al., 2004a) also found that higher temperatures favor greater loss of bromine from TBBPA intermediate products, favoring the formation of those non-brominated phenols and bisphenol A species.

3.3. Brominated phenols

The concentration of bromophenols is shown in Table 3. In the experiments carried out at 850 °C, bromophenols were detected to a lesser extent, in comparison with the experiments at 600 °C. The

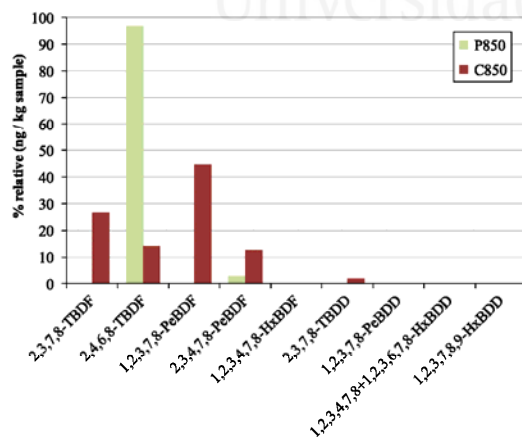


Fig. 3. Congener specific PBDD/Fs distribution in the decomposition of TBBPA.

presence of oxygen does not seem to have a determinant influence in the formation of these compounds. A clear predominance of mono-, di- and tribrominated phenols is observed, particularly those with bromine in the positions 2-, 2,4-, 2,6- and 2,4,6- (with a bromine atom in ortho- position with respect to the hydroxyl group). Chemical structure of TBBPA permits the easy formation on 2,6- and 2,4- bromophenols by scission between positions 4 or 4' and the propylene structure (scission trough A–B in Fig. 1).

These results are also in accordance with the obtained by other authors (Barontini et al., 2004a, 2004b; Marsanich et al., 2004), who pointed at these brominated phenols as some of the majority TBBPA degradation products. Some studies (Evans and Dellinger, 2005; Yu et al., 2011) observed some differences in the formation profiles of dioxin and furans structures from chlorinated and brominated phenols, showing that only brominated phenols with bromine at the ortho- position are capable of forming PBDDs.

3.4. PBDD/Fs

The concentration of PBDD/Fs analyzed in the pyrolysis and combustion experiments at 850 °C is shown in Table 4. The relative profiles of the PBDD/F analysis are shown in Fig. 3. The most abundant isomers are 2,4,6,8-TeBDF in pyrolysis and 1,2,3,7,8-PeBDF in combustion; hence, the isomer pattern is affected by oxygen presence.

As for totals, profiles follow different trends: in pyrolysis the amount of brominated dioxins and furans is similar, but in combustion, furans are almost 50 times higher, which coincides with the expected tendency (Ebert and Bahadir, 2003; Lemieux et al., 2002; Söderström and Marklund, 2002). In the pyrolysis runs, the main furan isomers are the tetrabrominated ones, whereas in combustion the hexabrominated furans predominate. The yields obtained in the combustion experiment are nearly forty times higher than those from pyrolysis.

These results are in accordance with the ones observed in some previous studies, both at laboratory and pilot plant scale, where brominated dioxin formation in the TBBPA decomposition was studied (Borojovich and Aizenshtat, 2002a; Lujik and Govers, 1992; Söderström and Marklund, 2002; Thies et al., 1990; Thoma et al., 1986; Wichmann et al., 2002), showing levels in the range of ppb or even ppm. Total values, of 25 ppb in pyrolysis and almost 1 ppm in combustion, are smaller than those reported by other authors (like (Thoma et al., 1986), who detected more than 20 ppm of tetra brominated congeners in combustion runs at 800 °C).

In addition to the formation of relatively large amounts of PBDDs/Fs, direct precursors of these compounds are generated, such as di- or tri-bromophenols (Borojovich and Aizenshtat, 2002b; Sidhu et al., 1995) whose results were presented in the previous section.

4. Conclusions

A complete study of the degradation products emitted during thermal decomposition of TBBPA has been carried out. More than one hundred semivolatiles compounds have been identified with special interest in brominated ones. The levels of PBDD/Fs have been evaluated, detecting amounts close to the ppm range. These results should be considered in the assessment of thermal treatment of materials containing brominated flame retardants, as TBBPA, since the emissions could pose a health and environmental risk.

Acknowledgments

Support for this work was provided by the Generalitat Valenciana (Spain), research project Prometeo/2009/043/FEDER,

and by the Spanish Ministry of Education and Science, research project CTQ2008-05520.

References

- Barontini, F., Cozzani, V., 2006. Formation of hydrogen bromide and organobrominated compounds in the thermal degradation of electronic boards. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77, 41–55.
- Barontini, F., Cozzani, V., Marsanich, K., Raffa, V., Petarca, L., 2004a. An experimental investigation of tetrabromobisphenol A decomposition pathways. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72, 41–53.
- Barontini, F., Marsanich, K., Petarca, L., Cozzani, V., 2004b. The Thermal degradation process of tetrabromobisphenol A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 1952–1961.
- Borojovich, E.J.C., Aizenshtat, Z., 2002a. Thermal behavior of brominated and polybrominated compounds I: closed vessel conditions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 63, 105–128.
- Borojovich, E.J.C., Aizenshtat, Z., 2002b. Thermal behavior of brominated and polybrominated compounds II: pyroproducts of brominated phenols as mechanistic tools. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 63, 129–145.
- BSEF, Brominated Science and Environmental Forum, October 2013. TBBPA Fact Sheet. Brominated Flame Retardant. Last accessed.** www.bsef.com/uploads/Documents/documents/BSEF%20factsheet%20TBBPA_web.pdf.
- Conesa, J.A., Font, R., Fullana, A., Martin-Gullon, I., Aracil, I., Galvez, A., Molto, J., Gomez-Rico, M.F., 2009. Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 84, 95–102.
- Conesa, J.A., Fullana, A., Font, R., 2000. Tire pyrolysis: evolution of volatile and semivolatile compounds. *Energy Fuels* 14, 409–418.
- Conesa, J.A., Fullana, A., Font, R., 2005. Dioxin production during the thermal treatment of meat and bone meal residues. *Chemosphere* 59, 85–90.
- Duan, H., Li, J., Liu, Y., Yamazaki, N., Jiang, W., 2011. Characterization and inventory of PCDD/Fs and PBDD/Fs emissions from the incineration of waste printed circuit board. *Environ. Sci. Technol.* 45, 6322–6328.
- Duan, H., Li, J., Liu, Y., Yamazaki, N., Jiang, W., 2012. Characterizing the emission of chlorinated/brominated dibenzo-p-dioxins and furans from low-temperature thermal processing of waste printed circuit board. *Environ. Pollut.* 161, 185–191.
- Ebert, J., Bahadir, M., 2003. Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress. *Environ. Int.* 29, 711–716.
- Evans, C.S., Dellinger, B., 2005. Mechanisms of dioxin formation from the high-temperature oxidation of 2-bromophenol. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2128–2134.
- Font, R., Moltó, J., Ortuño, N., 2012. Kinetics of tetrabromobisphenol A pyrolysis. Comparison between correlation and mechanistic models. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 94, 53–62.
- Fullana, A., Font, R., Conesa, J.A., Blasco, P., 2000. Evolution of products in the combustion of scrap tires in a horizontal, laboratory scale reactor. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2092–2099.
- Grause, G., Furusawa, M., Okuwaki, A., Yoshioka, T., 2008. Pyrolysis of tetrabromobisphenol-A containing paper laminated printed circuit boards. *Chemosphere* 71, 872–878.
- Lemieux, P.M., Stewart, E.S., Ryan, J.V., 2002. Pilot-scale studies on the effect of bromine addition on the emissions of chlorinated organic combustion by-products. *Waste Manag.* 22, 381–389.
- Luijk, R., Govers, H.A.J., 1992. The formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs) during pyrolysis of polymer blends containing brominated flame retardants. *Chemosphere* 25, 361–374.
- Marsanich, K., Zanelli, S., Barontini, F., Cozzani, V., 2004. Evaporation and thermal degradation of tetrabromobisphenol A above the melting point. *Thermochim. Acta* 421, 95–103.
- Miyake, Y., Kato, M., Urano, K., 2007. A method for measuring semi- and non-volatile organic halogens by combustion ion chromatography. *J. Chromatogr. A* 1139, 63–69.
- Ni, M., Xiao, H., Chi, Y., Yan, J., Buekens, A., Jin, Y., Lu, S., 2012. Combustion and inorganic bromine emission of waste printed circuit boards in a high temperature furnace. *Waste Manag.* 32, 568–574.
- Oleszek, S., Grabda, M., Shibata, E., Nakamura, T., 2013. Fate of lead oxide during thermal treatment with tetrabromobisphenol A. *J. Hazard. Mater.* 261, 163–171.
- Sidhu, S.S., Maqsood, L., Dellinger, B., Mascolo, G., 1995. The homogeneous, gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxin from 2,4,6-trichloro- and 2,4,6-tribromophenols. *Combust. Flame* 100, 11–20.
- Söderström, G., Marklund, S., 2002. PBDD and PBDF from incineration of waste-containing brominated flame retardants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1959–1964.
- Thies, J., Neupert, M., Pump, W., 1990. Tetrabromobisphenol A (TBBPA), its derivatives and their flame retarded (FR) polymers – content of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDD) and dibenzofurans (PBDF) – PBDD/F formation under processing and smouldering (worst case) conditions. *Chemosphere* 20, 1921–1928.
- Thoma, H., Rist, S., Hauschulz, G., Hutzinger, O., 1986. Polybrominated dibenzodioxins and -furans from the pyrolysis of some flame retardants. *Chemosphere* 15, 649–652.
- US EPA, 1994. In: US EPA (Ed.), Method 1613. Tetra- Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS. SW-846. National Technical Information Service, Springfield.
- Wäger, P.A., Schlupe, M., Müller, E., Gloor, R., 2011. RoHS regulated substances in mixed plastics from waste electrical and electronic equipment. *Environ. Sci. Technol.* 46, 628–635.
- Wang, J., Anthony, E.J., 2009. CO oxidation and the inhibition effects of halogen species in fluidised bed combustion. *Combust. Theory Model.* 13, 105–119.
- Weber, R., Kuch, B., 2003. Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environ. Int.* 29, 699–710.
- Wichmann, H., Dettmer, F.T., Bahadir, M., 2002. Thermal formation of PBDD/F from tetrabromobisphenol A—a comparison of polymer linked TBBP A with its additive incorporation in thermoplastics. *Chemosphere* 47, 349–355.
- Yu, W., Hu, J., Xu, F., Sun, X., Gao, R., Zhang, Q., Wang, W., 2011. Mechanism and direct kinetics study on the homogeneous gas-phase formation of PBDD/Fs from 2-BP, 2,4-DBP, and 2,4,6-TBP as precursors. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1917–1925.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXO III



Universitat d'Alacant

Artículo III. Thermogravimetric study of the decomposition of printed circuit boards from mobile phones

ORTUÑO, N.; MOLTÓ, J.; EGEA, S.; FONT, R.; CONESA, J.A.

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, volume 103, pages 189-200.

Acceso al documento en línea:



<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.12.020>



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jaap

Thermogravimetric study of the decomposition of printed circuit boards from mobile phones

Nuria Ortuño*, Julia Moltó, Silvia Egea, Rafael Font, Juan A. Conesa

Chemical Engineering Department, University of Alicante, P.O. Box 99, 03080 Alicante, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 June 2012

Accepted 20 December 2012

Available online 29 December 2012

Keywords:

Pyrolysis

Combustion

Kinetics

Thermogravimetry

Printed circuit board

ABSTRACT

Thermal decomposition of printed circuits boards (PCB) is studied, using thermogravimetric analysis to compare the thermal behavior of PCB of mobile phones before and after the removal of the metallic fraction by acid washing. Several dynamic and dynamic + isothermal runs have been carried out at different heating rates (5, 10 and 20 K min⁻¹), from room temperature to more than 1100 K. Also runs in the presence and in the absence of oxygen were performed (combustion and pyrolysis runs).

Moreover, TG–MS experiments were performed (both in inert and oxidizing atmosphere) in order to better understand the thermal decomposition of these wastes and identify some compounds emitted during the controlled heating of these materials.

Different reaction models are proposed, one for pyrolysis and one for combustion of the two kinds of wastes studied, which proved to simulate appropriately the experimental results at all the heating rates simultaneously.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The production of electrical and electronic equipment (EEE) is one of the fastest-growing sectors of the manufacturing industry in the world. At the same time, technological innovation and intense marketing engender a rapid replacement process. Every year, 20–50 million tonnes of waste electrical and electronic equipment (WEEE) are generated worldwide, which could bring serious risks to the human health and the environment [1].

The Waste Electrical and Electronic Equipment Directive [2] promotes the re-use, recycling and recovery of such electrical and electronic waste. The Directive requires the separate collection of electrical and electronic waste as a separate waste stream, which enhances the prospects for economic recycling.

Among these wastes, printed circuit boards are particularly problematic to recycle because of the heterogeneous mix of organic material, metals and glass fiber [3] and low recycling rates are reported of about 15% [4]. It has been estimated that PCB comprise approximately 6 wt% of all WEEE, representing over 500,000 tonnes of printed circuit boards generated in the EU27 per year [5].

The metals present in PCB include large amounts of copper, aluminum and iron, and also precious metals such as gold, silver and palladium, which increase the interest in recycling technologies to recover such metals. In addition, the plastic fraction of the

PCB represents an important fraction to meet recycling and recovery targets set out in the WEEE Directive [6]. In the past, the non metallic fractions were treated by combustion, which can lead to the formation of toxic brominated compounds derived from the brominated flame retardants contained in the circuit boards, or sent to landfill, which can lead to toxic compounds leaching to the groundwater [7,8].

Thermogravimetric (TG) analysis is one of the techniques for studying the primary reaction in the decomposition of solids and has been widely used to study the thermal decomposition of PCB waste. The interpretation of the experimental data can provide information on the composition of the sample, order of reaction, number of different processes taking place in the reaction and the corresponding kinetic constants [9].

Only a few authors proposed kinetic models that simulate the behavior of the thermal degradation of the materials studied. Chien et al. [10] studied the thermal decomposition of waste printed circuit board using a fixed bed reactor with nitrogen at temperatures of 350–800 °C and thermogravimetric analysis at a heating rate of 5 °C min⁻¹. Kowalska et al. [11] used TG analysis to study the pyrolysis of a heterogeneous mixture of printed circuit boards (epoxy resin based) obtained from WEEE. Chiang et al. [12] investigated the influence of particle size and process temperature on the pyrolysis of mixed waste printed circuit boards collected from a recycling plant; pyrolysis was carried out in a laboratory scale quartz tube furnace between 200 and 500 °C in nitrogen and they also undertook thermogravimetric analysis of the circuit boards to produce pyrolysis kinetic data in relation to sample heating rate. Li

* Corresponding author. Tel.: +34 96 590 38 67; fax: +34 96 590 38 26.
E-mail address: nuria.ortuno@ua.es (N. Ortuño).

Table 1
Ultimate analysis of the materials used.

wt%	PCB	Non metallic- PCB
C	20.4	36.4
H	1.9	3.4
N	0.7	1.4
S	nd	nd
O and ash (by difference)	77.0	58.7

nd: not detected.

et al. [13] conducted a thermo-analytical and kinetics study on PCBs by TG analysis under various atmospheres and focused on low-temperature scope. Barontini et al. [14] investigated the thermal degradation patterns of the plastic fraction of flame retarded epoxy resin after the removal of metal content, using a thermogravimetric analyzer and a laboratory scale pyrolysis reactor; a simplified kinetic analysis was undertaken which considered a single-step first-order autocatalytic kinetic model.

Other authors [7,15–17] studied the pyrolysis of printed circuit boards from different e-wastes, at temperatures ranging from 300 to 800 °C, and determined the corresponding solid, liquid and gas yields. Finally, some papers addressed the study of the thermal decomposition products of metal free flame retarded epoxy resins [9,18–22].

In a previous study by Moltó et al. [23], the thermal decomposition of used PCB from mobile phones was studied. The present work uses thermogravimetric analysis to compare the thermal behavior of PCB from mobile phones before and after the removal of the metallic fraction, both in the presence and in the absence of oxygen, studies the main gaseous evolved products and proposes a kinetic model for the decomposition of each material.

2. Experimental

2.1. Raw material

Two different materials were compared in the present study. On the one hand, waste printed circuit boards from mobile phones were separated and crushed to fine dust (sample named “PCB”) using a vibratory disc mill by Herzog, HSM 100 (Osnabrück, Germany). On the other hand, in order to remove the metallic fraction, a part of the sample was treated with a dilute aqueous solution of HCl and H₂O₂, followed by washing with deionized water and drying at 110 °C (sample named “non metallic PCB”).

Table 1 shows the ultimate analysis of both samples, obtained with a CHNS analyzer (FlashEA 1112 Series, ThermoFinnigan), whereas Table 2 shows the semi-quantitative analysis of the remaining elements, performed by X-ray fluorescence with an automatic sequential spectrometer (model TW 1480, Philips Magix Pro, Philips Co., Ltd.).

For PCB, copper represents 24.19wt% (weight percentage), whereas for non metallic samples copper accounts only for 0.50 wt%, confirming the effectiveness of the acid washing treatment. Other metals, such as Ca, Al, Pb, Sn, Ni or Fe, present also lower values in the non metallic PCB sample. Consequently, other elements, as is the case of Si or halogens, show an increase in their concentration in this washed sample.

2.2. Thermobalance

The experiments of thermogravimetry were performed in a Mettler Toledo thermobalance (model TGA/SDTA851e/LF/1600) with a horizontal furnace and a parallel-guided balance. The position of the sample does not change during the measurement, and flow gas perturbation and thermal buoyancy are minimized. The

Table 2
Fluorescence analysis of the material used.

wt%	PCB	Non metallic-PCB
O	24.49	21.73
Cu	24.19	0.50
Si	10.48	15.27
Br	5.67	12.16
Ca	4.52	3.78
Al	3.27	1.53
Pb	0.89	0.03
Sn	1.42	0.47
Ni	0.29	0.06
Ba	0.16	0.69
P	0.40	0.45
Fe	0.16	0.12
Ti	0.15	0.21
S	0.19	0.16
Cl	0.13	1.04
Ag	0.10	0.08
I	0.10	nd
Au	0.06	0.14
Zn	0.07	0.01
Mg	0.19	0.13
Sr	0.05	0.07
K	0.03	0.03
Cr	0.02	nd
Zr	0.03	0.04
Nb	0.01	nd
Nd	nd	0.05

nd: not detected.

sample temperature was measured with a sensor directly attached to the sample holder. Good performance of the TG system was checked by carrying out one experiment with Avicel PH-105 micro-crystalline cellulose at 5 K min⁻¹ in nitrogen and calculating the corresponding kinetic constants of its thermal degradation, which were in good agreement with those obtained in a round-robin study of Avicel cellulose pyrolysis [24].

Pyrolysis (N₂) and combustion runs, N₂:O₂ = 4:1 (normal conditions) and N₂:O₂ = 9:1 (poor oxygen conditions), were carried out with a flow rate of 100 mL min⁻¹. Dynamic experiments were carried out at three different heating rates (5, 10 and 20 K min⁻¹), from room temperature to a final temperature higher than 1000 K, covering in this way an extensive range of decomposition. Isothermal experiments started with a constant heating rate until the set temperature was reached, and then the final temperature was maintained constant throughout the pyrolysis or combustion process for, at least, 120 min; these final temperatures were selected according to the temperatures with the highest weight loss in dynamic runs. The sample mass used was around 5 mg in all cases and, under these conditions, it has been tested that the heat transfer effects are very small.

The TG–MS runs were carried out in the same thermobalance coupled to a Pfeiffer Vacuum mass spectrometer (model Thermostat GSD301 T) to monitor the signal of the volatile compounds evolved. Operating conditions for these experiments were as follows: sample mass around 10 mg, heating rate 30 K min⁻¹, ionization 70 eV, SIR mode, atmospheres of He and He:O₂ = 4:1. The response of the different ions was normalized to that of helium (*m/z* 4) and the minimum value was subtracted from each one to relate all the values to zero.

3. Results and discussion

3.1. Printed circuit boards (“PCB” sample)

3.1.1. Thermogravimetric study

In order to study the thermal decomposition of printed circuit boards (“PCB” sample), several pyrolysis and combustion runs

have been carried out in dynamic mode (constant heating rate) or isothermal mode (constant heating rate until the set temperature is reached and then constant temperature). Fig. 1 shows the results in the presence of nitrogen (pyrolysis runs). Figs. 2 and 3 are the corresponding to 20 and 10% of oxygen respectively. In the figures, the weight fraction (on the left Y axis) represents the residual mass fraction of the solid, i.e., the sum of the residue formed and the non-reacted solid.

Fig. 1A shows the TG plots for pyrolysis at three heating rates: 5, 10 and 20 K min⁻¹. For the 20 K min⁻¹ run, Fig. 1A also shows the ΔT corresponding to the differential thermal analysis (DTA). ΔT value is shown on the right Y-axis, and it is plotted in a convenient scale, from -10 K for a strong endothermic process to +10 K corresponding to a strong exothermic process. It can be concluded that there is neither a great heat release nor consumption in these runs.

Fig. 1B shows TG and derivative thermogravimetric (DTG) curves for the pyrolysis run at 20 K min⁻¹. It can be observed that there is an initial large peak (with the maximum decomposition rate at 630 K) followed by a small band or wide peak (from 680 to 800 K), which means that at least two fractions must be considered in the decomposition, with a final residue of around 76% of initial sample weight.

Three isothermal runs were carried out in pyrolytic conditions (Fig. 1C). These experiments started with constant heating rate until the desired temperature was reached, and then the final temperature was maintained throughout the pyrolysis process. It can be observed that the final residue diminishes with increasing isothermal temperatures.

Fig. 2A shows the experimental TG plots of combustion runs (N₂:O₂ = 4:1) at three heating rates (5, 10, 20 K min⁻¹). The ΔT corresponding to the differential thermal analysis (DTA) is also plotted for the run at 20 K min⁻¹. It can be observed that a small exothermic band due to oxidative pyrolysis appears, and later a significant exothermic process takes place in the last part of the decomposition due to strong oxidation.

Fig. 2B shows TG and DTG runs for the combustion at 10 K min⁻¹. From the DTG curve, it can be observed that there is an initial large peak, with the maximum decomposition rate at 630 K that coincides with the first process observed in pyrolysis. This is followed by a second peak at around 665 K and a decreasing peak at 770 K that stands for the oxidation of the metallic fraction. Lastly, a third increasing peak is observed with maximum decomposition rate at 800 K, leading to a solid residue yield of 85 wt%. The decomposition of the complete printed circuit board takes place in three different processes, suggesting that at least three fractions must be considered in the decomposition, apart from the oxidizing step.

The results of isothermal runs in a 4:1 N₂:O₂ atmosphere and at different heating rates are shown in Fig. 2C. It can be also proved that the final residues for a constant reaction time exhibit strong dependence with operating temperature.

Fig. 3A and B shows the experimental results for dynamic and isothermal runs in a 9:1 N₂:O₂ atmosphere, with similar behavior to that observed with 4:1 N₂:O₂ atmosphere.

The main decomposition range of the residues studied in this paper is 570–750 K and coincides with the previously reported by Moltó et al. [23].

Analyzing the results obtained in the present study in inert and oxidizing atmospheres, the weight loss process starts at similar temperatures in both cases. However, at higher temperatures from 620 K, obvious retardation of degradation can be observed for the TG curve in air, due to oxidation reactions. At around 770 K, the oxidation of the metallic fraction occurs (only in oxygen presence), causing an increase in sample weight, as explained before. And at the end of the decomposition process, a higher residue results from the thermal degradation in the presence of oxygen, due to the fact that, in oxygen presence, the weight loss process is retarded by the

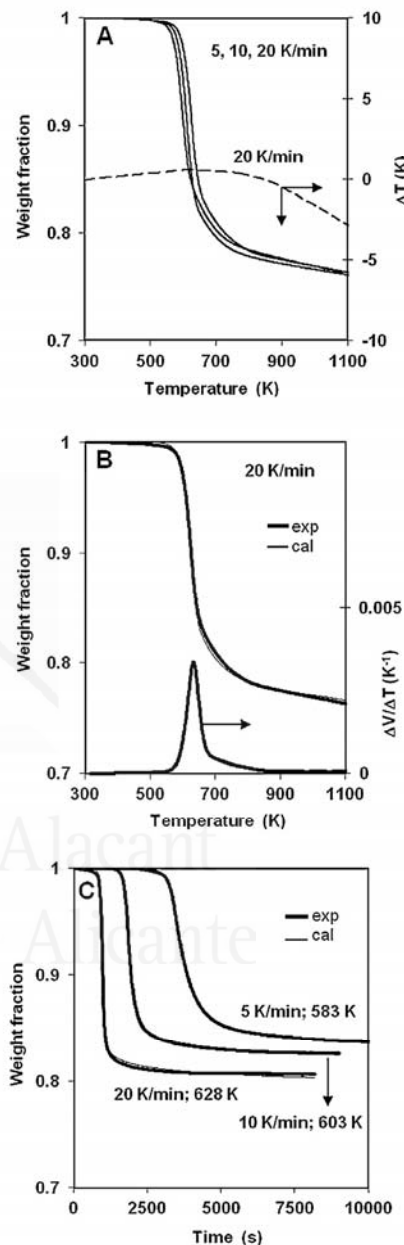


Fig. 1. Different pyrolysis runs of printed circuit boards. (A) Dynamic experimental runs at three heating rates (the calculated curves overlap the experimental ones) and DTA curve for the run at 20 K min⁻¹. (B) TG and DTG curves (experimental and calculated) at 20 K min⁻¹. (C) Isothermal TG curves (experimental and calculated) at different heating rates.

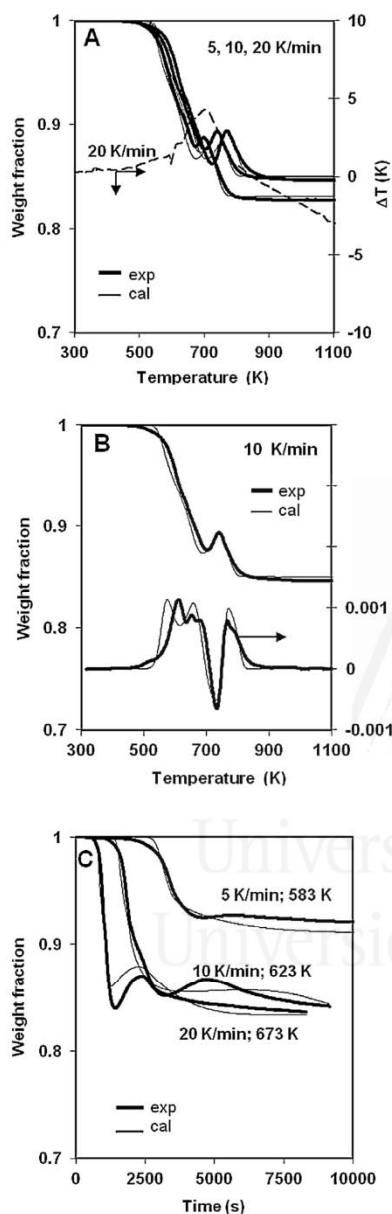


Fig. 2. Different combustion runs ($N_2:O_2 = 4:1$) of printed circuit boards (experimental and calculated curves). (A) Dynamic TG curves at 5, 10 and 20 K min^{-1} and DTA curve for the run at 20 K min^{-1} . (B) TG and DTG curves at 10 K min^{-1} . (C) TG isothermal curves at different heating rates.

oxidation of the sample and because the oxidized metals remain in the char.

Comparing the results with other studies, the thermogravimetric analysis conducted by Kowalska et al. [11] on the pyrolysis of three types of printed circuit boards indicated a solid residue yield

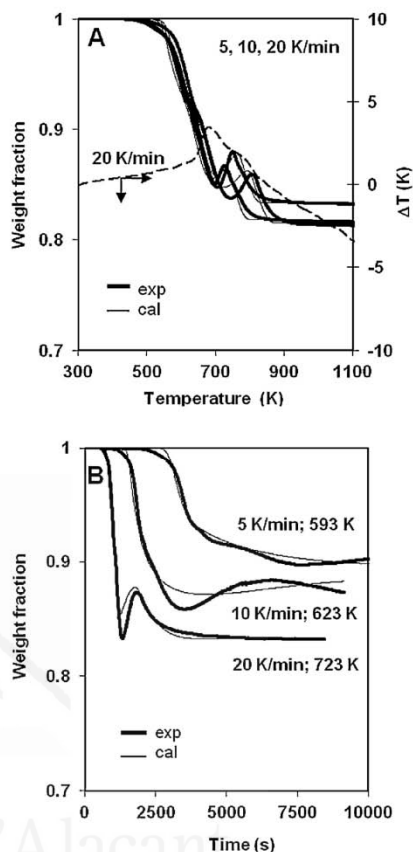


Fig. 3. Different combustion runs ($N_2:O_2 = 9:1$) of printed circuit boards at 5, 10 and 20 K min^{-1} (experimental and calculated curves): (A) dynamic TG runs and DTA at 20 K min^{-1} and (B) isothermal TG runs.

of ~74 wt% and two maxima of DTG at 593 and 629 K were observed, but these two peaks were caused by sample heterogeneity. The results showed that the decomposition took place mainly in the range 573–673 K and at temperatures above 673 K there was a slow decomposition.

Hall and Williams [7] presented a TG pyrolysis run of mixed waste electrical and electronic equipment. In this case the decomposition took place in the range 673–823 K, a little wider than that of the residues considered in the present paper.

Other authors also observed two degradation stages during the integrated circuit board pyrolysis process [12]. They observed a narrow range at 560–580 K with a weight loss of about 60% and a wider peak from 630 to 780 K. According to the literature concerning the thermal decomposition of brominated epoxy resins, the initial reaction is related to the presence of an amine group (good attacking nucleophiles) and bromine atoms (good leaving group) [25–27]. The first stage reaction forms C–N bonds and blocks aromatic amines from escaping to the gas phase; therefore, the aromatic amines and tar are volatilized during second-stage pyrolysis.

According to Li et al. [13], PCB degradation in air is clearly divided into three steps: in step one (<570 K), mass loss was restricted to a minimum level; in step two (570–673 K), the flame retardant

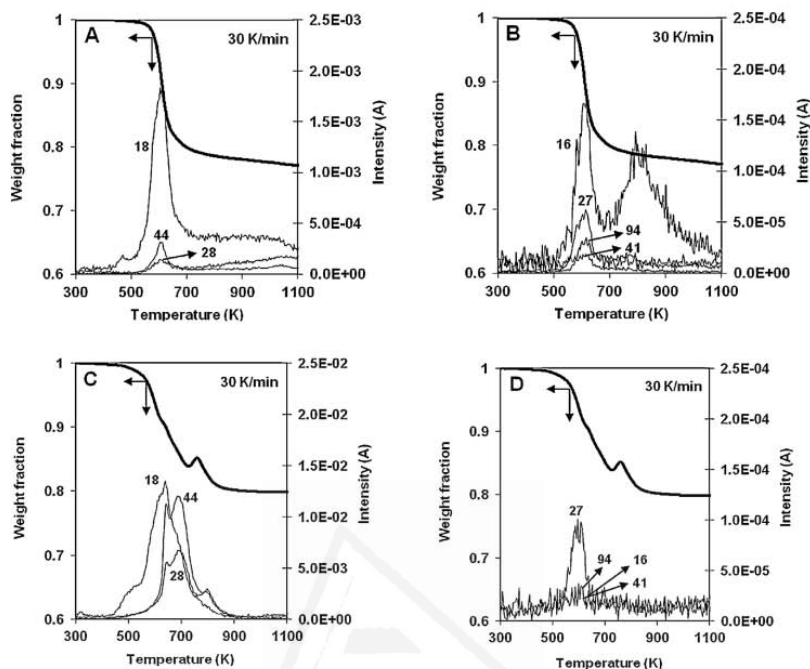


Fig. 4. TG–MS of printed circuit boards at a heating rate of 30 K min⁻¹. (A) Intensity of ions m/z 18 (water), 28 (CO) and 44 (CO₂) in pyrolysis (He), (B) Intensity of ions m/z 16 (methane), 27 (ethylene), 41 (propylene) and 94 (phenol) in pyrolysis (He), (C and D) Intensity of the same ions as (A) and (B) in combustion (He:O₂ = 4:1).

decomposed and the gas or liquid products were released and in step three (>673 K), the TG curve returned to a smooth decrease, because a large amount of the organic material was decomposed into gas and liquid products. These stages coincide with the ones observed in the present study, although the weight gain peak was not observed by Li et al. [13] because these authors only carried out experiments up to 673 K, delimiting the beginning of the metallic fraction oxidation.

3.1.2. Study of the emissions by TG–MS

Different TG–MS runs were carried out analyzing the evolution of the most relevant ions in two atmospheres (He and He:O₂ = 4:1). All the runs were performed from room temperature to more than 1000 K, at a heating rate of 30 K min⁻¹. The results were carefully evaluated to determine the majority evolving compounds (considering the relative abundances of the different fragments of each compound), since different ionic species with the same m/z ratio can be easily mistaken. The evolution of some masses corresponding to brominated compounds was followed but any of them was detected, because the sensitivity of the mass spectrometer employed decreased rapidly for ions with high m/z values.

Fig. 4A shows the variation of ions 18, 28 and 44 of a pyrolysis run, corresponding to water, CO and CO₂, which are the main gaseous products and are emitted at 610 K with the highest rate. Fig. 4B shows the response of ions with m/z equal to 16 (methane), 27 (ethylene), 41 (propylene) and 94 (phenol) in the same atmosphere. At a heating rate of 30 K min⁻¹, those compounds are mostly emitted around 610 K, although methane is also emitted around 800 K, thus confirming that there are at least two fractions with different reactivity under pyrolytic conditions.

For the runs carried out under oxidizing atmosphere (He:O₂ = 4:1), Fig. 4C shows that the main gaseous products are the same as in pyrolysis: water (m/z 18), CO (m/z 28) and CO₂ (m/z 44), but in that case three stages are observed during the evolution of CO and CO₂ (at around 620, 690 and 800 K), whereas water is emitted in a wide range of temperatures (500–800 K). Those peaks indicate that in addition to the two fractions deduced in the pyrolysis, there are two more fractions, corresponding to an intermediate oxidation or “oxidative pyrolysis” (second peak) and the oxidation of the metallic fraction, that leads to an increase in weight. Apart from that, only ethylene is detected (Fig. 4D) at around 600 K, indicating that compounds such as methane, propylene and phenol have been oxidized.

With a comparison on literature sources subjected to N₂ or air atmosphere, while the products released during the first phase were mainly H₂O and CO₂, the flame retardants and other plastic additives were decomposed or volatilized, releasing small-molecule products within the second phase, including HBr, H₂O, CO₂ and molecular hydrocarbons (methane, ethane, and butane). Gases and liquid substances were released from resin decomposition during the third phase, indicating that complete pyrolysis and carbonization occurred [13].

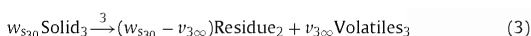
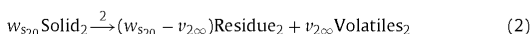
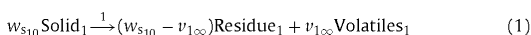
According to Hall et al. [7], by far the most abundant gases from the pyrolysis of printed circuit boards from mobile phones were CO₂ and CO, which presumably formed during the decomposition of the epoxy group but could also have been formed by the decomposition of calcium carbonate fillers in the polymer. The other significant components of the pyrolysis gases were methane, which could have originated from the methyl groups in bisphenol A, and hydrogen. Of the minor gases, propene, ethene, propane, butane, butene/butadiene and ethane were released.

3.1.3. Kinetic model

Different kinetic models were applied in order to simultaneously fit all TG curves under dynamic and isothermal conditions. The range of temperatures used for the kinetic calculation has been the complete range of decomposition, i.e., 300–1000 K. Above this temperature, there are no other processes.

In a previous work [23] a complex kinetic model was presented for the thermal decomposition of PCB from mobile phones, in similar conditions to the ones applied in the present study. The model presented was not able to reproduce the increase of the weight due to the oxidation of the metallic fraction of the sample. In the present work the model has been significantly simplified and, as will be shown later, it will be able to explain the increase in the weight.

The kinetic model proposed for the pyrolysis of PCB could be interpreted considering the material formed by three independent parts, each one following an independent reaction, as follows:



Solid_{*i*} refers to the different fractions of the original material (*i* = 1 to 3). Volatiles_{*i*} are the gases and volatiles evolved in the corresponding reactions and Residue_{*i*} is the possible residue formed in the decomposition of each Solid_{*i*}. Lower case letters represent the yield coefficients representative of each reaction and, consequently, it is considered that they do not change with time or with the extension of the reaction. Each fraction has a yield coefficient that represents the maximum mass fraction obtainable by each reaction. In this way, $v_{i\infty}$ is the yield coefficient for the Volatiles_{*i*} that coincides with the maximum mass fraction of volatiles that can be evolved at infinite time.

The conversion degree for each reaction is defined as the ratio between the mass fraction of solid reacted at any time ($w_{s_{i0}} - w_{s_i}$) and the corresponding initial fraction of this component $w_{s_{i0}}$, or the ratio between the mass fraction of volatiles obtained at any time during which the reaction is taking place V_i and the corresponding yield coefficient $v_{i\infty}$, so:

$$\alpha_i = \frac{w_{s_{i0}} - w_{s_i}}{w_{s_{i0}}} = \frac{V_i}{v_{i\infty}}, \quad \text{for } i = 1 \text{ to } 3 \quad (4)$$

where $w_{s_{i0}}$ is the weight fraction of each Solid_{*i*} in the original material, and consequently:

$$\sum_{i=0}^3 w_{s_{i0}} = 1 \quad (5)$$

From the mass balance between products and reactants and the conversion degrees, the kinetic equations for the pyrolysis runs can be expressed as follow:

$$\begin{aligned} -\frac{d(w_{s_i}/w_{s_{i0}})}{dt} &= \frac{d(V_i/v_{i\infty})}{dt} = \frac{d\alpha_i}{dt} = k_i \left(\frac{w_{s_i}}{w_{s_{i0}}} \right)^{n_i} \\ &= k_i (1 - \alpha_i)^{n_i} = k_i \left[1 - \frac{V_i}{v_{i\infty}} \right]^{n_i} \end{aligned} \quad (6)$$

with the kinetic constants following the Arrhenius equation:

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right), \quad \text{for } i = 1 \text{ to } 3 \quad (7)$$

By integration of these equations, it is possible to calculate α_i at each time if the temperature program $T(t)$ is known. The relationship

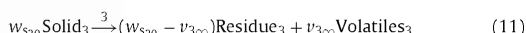
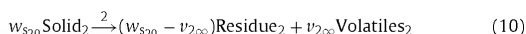
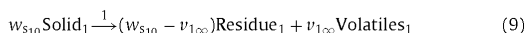
between α_i values and the weight fraction measured in the thermobalance (w) is related with the total volatile fraction obtained (V) by:

$$w = 1 - V = 1 - F_V(v_{1\infty}\alpha_1 + v_{2\infty}\alpha_2 + v_{3\infty}\alpha_3) \quad (8)$$

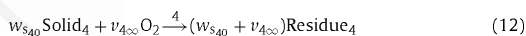
In the previous equation, a correcting factor F_V has been introduced due to the fact that the samples can have a slight but significant different content of inert material, due to the heterogeneity of the samples studied. In all the cases the values F_V considered are between 0.99 and 1.05.

For combustion reactions, the proposed scheme considers four initial solid fractions. One of them accounts for the oxidation of metallic fractions, where the sample increases its weight due to the formation of oxides and the other three fractions are equivalent to those shown in pyrolytic conditions. The scheme proposed is the following one:

Organic matter decomposition: three pyrolytic reactions:



Metal oxidation: one fraction is considered where there is an increase of weight.



The kinetic equations, considering conversion degrees are the following:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i (1 - \alpha_i)^{n_i}, \quad \text{for } i = 1 \text{ to } 4 \quad (13)$$

The dependence of oxygen has been considered with the following expressions:

$$k_{i0}^* = k_{i0} \left[\frac{p_{\text{O}_2}}{0.20} \right]^b \quad (14)$$

where the pre-exponential factor k_{i0} is directly proportional to the oxygen pressure, and p_{O_2} is the partial pressure of oxygen in atm. Logically, k_{i0}^* equals k_{i0} working with $\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$ atmosphere (p_{O_2} equals 0.20 atm). The values of coefficient b have been obtained for each reaction.

The total weight fraction (w) and the volatile weight fraction (V) are related with the conversion degrees by:

$$w = 1 - V = 1 - F_P(v_{1\infty}\alpha_1 + v_{2\infty}\alpha_2 + v_{3\infty}\alpha_3) + F_M(v_{4\infty}\alpha_4) \quad (15)$$

where $v_{i\infty}$ represent the maximum values in accordance with the scheme of reactions proposed and F_P and F_M are, respectively, weight factors corresponding to the polymeric fraction that can decompose and to the metal fraction that can be oxidized. In this case, this weight factors obtained also by optimization vary between 0.90 and 1.10. It must be emphasized that these factors are included considering that each sample can contain different quantities of fractions that can be decomposed or oxidized. In duplicated runs, it has been tested that the volatile mass evolved at infinite time in TG runs can be slightly different from one sample to another.

The correlation parameters were obtained by integration of the differential equations presented in the kinetic model, with the Euler method, but considering and testing that the intervals of time were small enough, so the errors introduced are negligible. The optimization was done by using Solver function in an Excel spreadsheet, minimizing the differences between experimental and calculated weight loss values and their derivatives. The objective function to

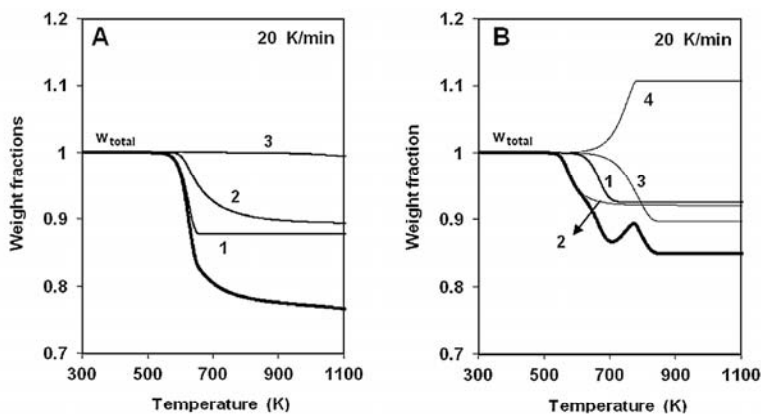


Fig. 5. Evolution of the weight fraction of the total sample and of each fraction for printed circuit boards: (A) pyrolysis TG run and (B) combustion TG run ($N_2:O_2 = 4:1$ atmosphere).

minimize was the sum of the square differences between experimental and calculated total volatile V:

$$OF = \sum_{m=1}^M \sum_{j=1}^N (V_{m,j}^{exp} - V_{m,j}^{cal})^2 \quad (16)$$

where M is the number of runs and N is the number of points in each run.

The model validity was tested calculating the variation coefficient (VC):

$$VC = \frac{\sqrt{OF/(N_{total} - P)}}{\bar{V}_{exp}} \times 100 \quad (17)$$

where N_{total} and P are the number of data and parameters fitted, respectively, and \bar{V}_{exp} is the average of the experimental values of weight fraction corresponding to the volatiles evolved.

The kinetic parameters obtained are shown in Table 3. The calculated curves are shown in Figs. 1–3, where the experimental data are also presented, overlapping the experimental curves in most cases. The mean variation coefficient for the correlation of all experimental data (dynamic and isothermal runs at different heating rates) by using the same kinetic constants, and considering the weight fraction of volatiles evolved, is 1.4% for pyrolysis and 5.4% for combustion, which are relatively small values.

Fig. 5 shows the contribution of each reaction in the decomposition process. In Fig. 5A the weight fractions of the three pyrolytic processes are shown; it can be observed that there are two main fractions (1 and 2). In Fig. 5B, corresponding to the combustion

process, the mass fractions corresponding to all reactions can be observed, showing that all the reactions implied are important in the satisfactory correlation of the data.

To obtain a single set of parameters for the pyrolysis and for the combustion kinetic models for printed circuit boards, all the runs were correlated simultaneously in order to obtain only one set of parameters valid for any condition.

3.2. Metal free printed circuit boards ("non metallic PCB" sample)

3.2.1. Thermogravimetric study

In order to compare the thermal behavior of printed circuit boards before and after metal removal, the same set of pyrolysis and combustion runs were carried out with the "non metallic PCB" sample. In summary, nine dynamic experiments were carried out by combining three different atmospheres (N_2 , $N_2:O_2 = 9:1$ and $N_2:O_2 = 4:1$) and three heating rates (5, 10 and 20 K min^{-1}) from room temperature to more than 1100 K , and other nine dynamic+isothermal runs were performed (same final temperatures as for the PCB sample). Figs. 6–8 show the experimental results.

Fig. 6A shows the TG plots for pyrolysis at three heating rates: 5, 10 and 20 K min^{-1} , as well as the DTA increment of temperature for the 20 K min^{-1} run that shows that neither great heat release nor consumption occurs in these runs. Fig. 6B shows TG and DTG curves for the pyrolysis run at 20 K min^{-1} . As for the PCB sample, an initial large peak (with a maximum in DTG at 615 K) followed by a small band is observed (also from 680 to 800 K), that leads to a solid yield of 50 wt%; this suggests to consider at least two fractions in the decomposition of the non metallic PCB sample. Fig. 6C shows the isothermal runs carried out in pyrolytic conditions at three different final temperatures and initial heating rates; in this case, the run corresponding to 5 K min^{-1} presents a lower residue at infinite time than the runs at higher heating rates, but this is most probably due to the heterogeneity of the sample.

Fig. 7A shows the experimental TG plots of combustion runs ($N_2:O_2 = 4:1$) at 5, 10 and 20 K min^{-1} and the ΔT curve at 20 K min^{-1} . A wide exothermic peak is observed in DTA analysis, formed by three consecutive smaller peaks that correspond to a strong oxidation of the sample. Fig. 7B shows TG and DTG curves for the combustion at 20 K min^{-1} . In oxygen presence, an initial large peak is observed at around 610 K in the DTG run; as for the PCB sample, this peak coincides with the first process observed in

Table 3
Kinetic parameters obtained for the pyrolysis and combustion models of printed circuit boards (PCB sample).

Reaction	p_{iso}	k_0 (s^{-1})	E_i (kJ mol^{-1})	n_i	b (for O_2)
Pyrolysis					
1	0.120	1.242×10^{11}	154.4	0.87	–
2	0.107	2.600×10^{23}	300.2	8.00	–
3	0.124	0.2279	67.1	6.00	–
VC (%)	1.4				
Combustion					
1	0.080	1.243×10^{11}	165.0	1.40	0.66
2	0.085	2.600×10^{23}	272.3	4.76	0.66
3	0.110	1.639×10^4	96.7	0.69	0.66
4	0.102	4.401×10^4	98.2	0.41	0.72
VC (%)	5.4				

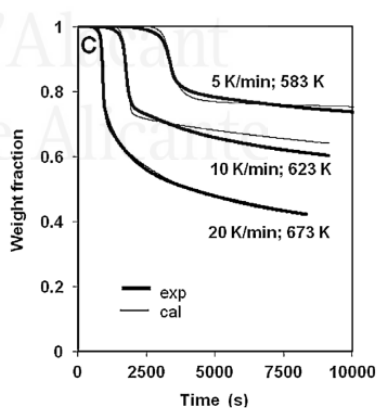
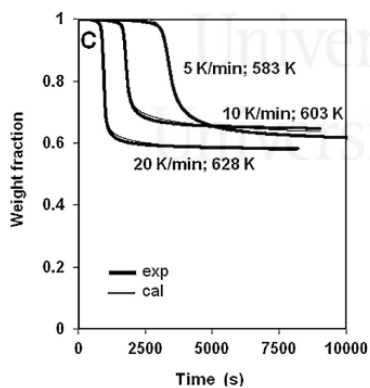
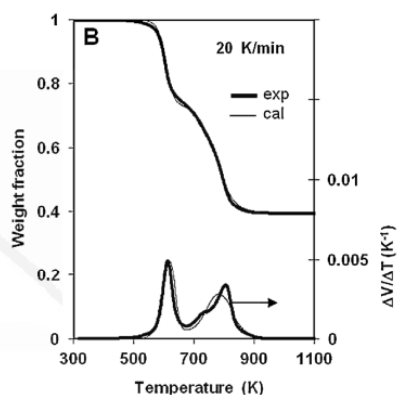
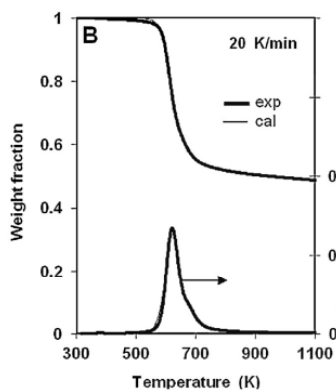
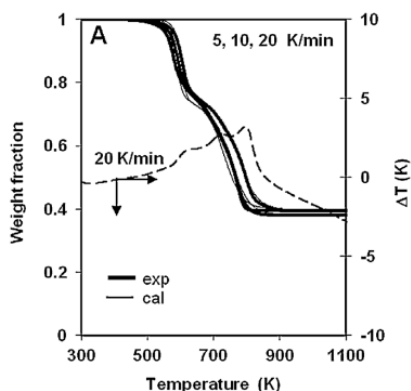
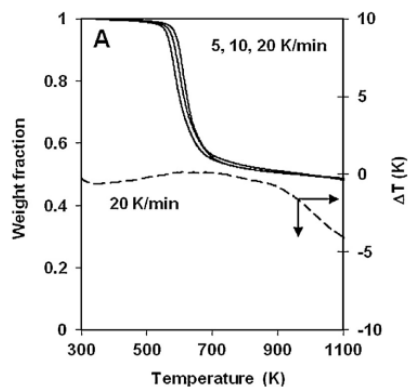


Fig. 6. Pyrolysis runs of the non metallic sample. (A) Dynamic experimental runs at three heating rates (the calculated curves overlap the experimental ones) and DTA curve for the run at 20 K min^{-1} . (B) TG and DTG curves (experimental and calculated) at 20 K min^{-1} . (C) Isothermal TG curves (experimental and calculated) at different heating rates.

Fig. 7. Different combustion runs of non metallic printed circuit boards in $\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$ atmosphere (experimental and calculated curves). (A) Dynamic TG curves at 5, 10 and 20 K min^{-1} and DTA curve for the run at 20 K min^{-1} . (B) TG and DTG run at 20 K min^{-1} . (C) TG isothermal curves at different heating rates.

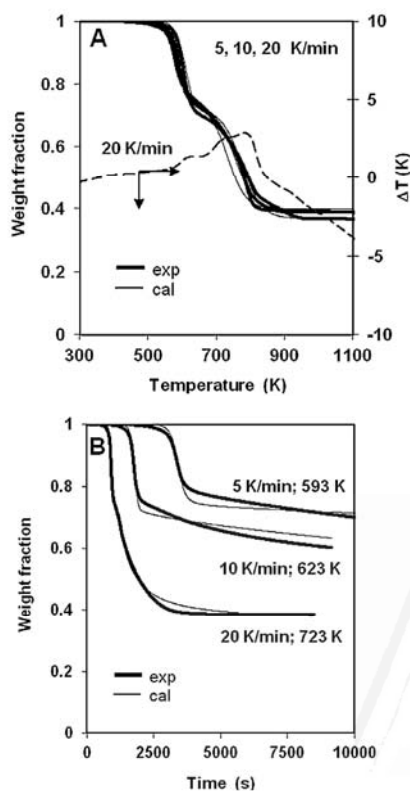


Fig. 8. Different combustion runs of non metallic PCB in $N_2:O_2 = 9:1$ atmosphere at 5, 10 and 20 $K\ min^{-1}$ (experimental and calculated curves): (A) dynamic TG runs and (B) isothermal TG runs.

pyrolysis (see Fig. 6B). A little peak appears at 735 K and a third bigger DTG peak is observed at 800 K, producing a final solid residue of about 39 wt%. In this way, these observations confirm that the decomposition of the metal free circuit boards takes place in three different processes. The isothermal runs at different heating rates in 4:1 $N_2:O_2$ atmosphere are shown in Fig. 7C and follow the previously observed trend.

Fig. 8 shows the experimental results for dynamic and isothermal runs in a 9:1 $N_2:O_2$ atmosphere, with similar behavior to that observed with 4:1 $N_2:O_2$ atmosphere.

The main decomposition temperature range observed for non metallic PCB in this work is 570–750 K (as it happened for PCB sample). This range is a little wider, but still in good agreement with the data reported in previous studies, which suggest that the thermal degradation process of the organic components of electronic scrap at low heating rates takes place at temperatures between 550 and 650 K [28–30]. As found by Barontini et al. [19], the presence of oxygen does not affect significantly the sample decomposition temperature range.

For non metallic PCB, the first weight loss process starts at similar temperatures in inert and oxidizing environments, indicating that this stage does not depend on the presence of oxygen; however, a higher residue results from this decomposition step in the presence of oxygen. A higher thermal stability in air at temperatures between 523 and 673 K was reported in the literature for several

materials (e.g., diisocyanates, polyurethanes), and was attributed to the occurrence of cross-linking and condensation radical reactions during the thermal decomposition in oxygen, rather than depolymerization, which takes place in an inert environment [14,31]. The second stage occurs over a longer temperature range compared to the one in air due to decomposition and release of various fragments over different temperature ranges [32]. On the other hand, in air, some fragments begin to be oxidized whilst the resin is decomposing [20].

On the contrary to that observed for the PCB sample, the residue at infinite time found in oxidizing atmosphere is lower than in an inert one, due to formation of a stable char in the latter case [20].

Luda et al. [18] studied the thermal decomposition of a brominated epoxy resin at a heating rate of $10^\circ C\ min^{-1}$ under nitrogen flow by thermogravimetry and also found that two steps of weight loss are recognizable in the normal TG of the sample (in comparison to the high resolution mode or HRTG that they also conducted).

Biswas et al. [20] also reported three stages in the degradation of pure epoxy uncured resin in air at $10\ K\ min^{-1}$: a first stage due to water loss through curing and dehydration (up to 538 K) with 10% mass loss, a second stage due to the decomposition to a char (623–733 K) with 30% mass loss and a third stage corresponding to char oxidation (713–893 K) with 57% mass loss leaving 2.5% char residue at the end. In nitrogen atmosphere, only two stages were reported: a first stage (up to 538 K) with 8% mass loss and a second stage in the temperature range (632–795 K) with 62% mass loss leaving 29.9% char residue at 1173 K.

Other authors [19] reported the presence of a main degradation step in oxidizing conditions, during which a complex mixture of products including hydrogen bromide was generated. HBr emission profiles qualitatively similar to those obtained under pyrolytic conditions were recorded, showing a peak in correspondence of the maximum of the sample weight loss rate. However, in the presence of oxygen a second weight loss peak occurred at higher temperatures, probably due to the oxidation of the solid residue formed in the first decomposition stage.

3.3. Study of the emissions by TG–MS

Experimental results of different TG–MS runs for the metal free sample (non metallic PCB) are shown in Fig. 9. Fig. 9A shows the evolution of water (m/z 18), carbon dioxide (m/z 44) and carbon monoxide (m/z 28) at around 600 K in pyrolysis. In Fig. 9B, two peaks can be observed for the evolution of methane (m/z 16) and ethylene (m/z 27) at 600 and 800 K, whereas propylene (m/z 41) and phenol (m/z 94) are mostly emitted at the low temperature peak.

Fig. 9C and D shows the results for the runs carried out under oxidizing atmosphere ($He:O_2 = 4:1$). Here, the main gaseous products are also water, CO and CO_2 , but evolution of water (m/z 18) occurs in a wider temperature range, between 470 and 900 K, with the highest emission rate at around 590 K, whereas CO and CO_2 , which are emitted along a similar temperature range, present a maximum at around 780 K, which corresponds to the oxidation of the primary residue. Ethylene is detected (Fig. 9D) at around 600 K, indicating that compounds such as methane, propylene and phenol have been oxidized, as happened with the PCB sample.

Barontini et al. [14,19] used TGA–FTIR and a small batch reactor to investigate the pyrolysis of the plastic fraction of flame retarded epoxy resin after the removal of metals, and reported that the most prominent gas was HBr followed by CO_2 and CO; only small amounts of CH_4 were reported. No relevant differences were observed in the volatile products evolved during the main degradation step (553–623 K) with respect to experimental runs performed in inert atmosphere. In both runs (nitrogen and air), HBr concentration in the gas outflow from the TG analyzer showed a single peak, corresponding with the maximum of the sample weight

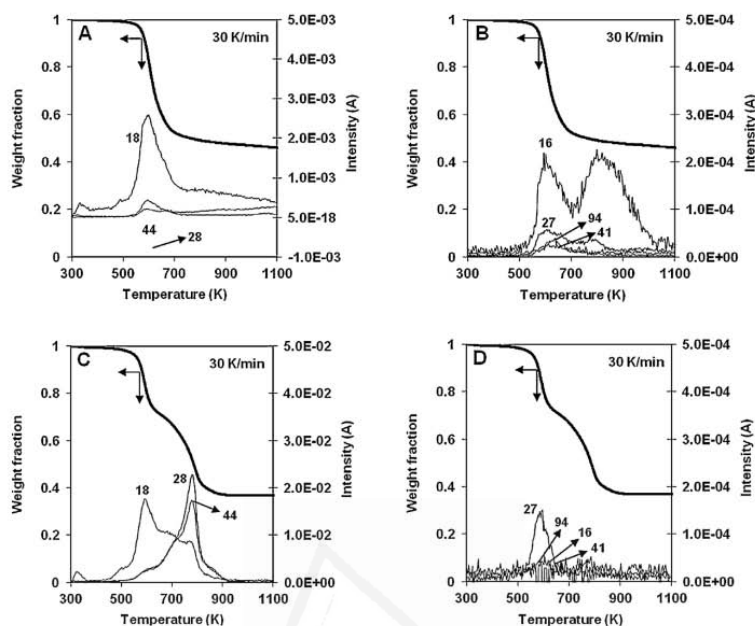


Fig. 9. TG–MS of non metallic printed circuit boards at a heating rate of 30 K min^{-1} . (A) Intensity of ions m/z 18 (water), 28 (CO) and 44 (CO_2) in pyrolysis (He). (B) Intensity of ions m/z 16 (methane), 27 (ethylene), 41 (propylene) and 94 (phenol) in pyrolysis (He). (C and D) Intensity of the same ions as (A) and (B) in combustion ($\text{He}:\text{O}_2 = 4:1$).

loss rate. The evolution of CO and CO_2 was mainly detected during the second step of the thermal degradation of electronic boards in air (623–823 K). This confirms that this second weight loss step is mainly due to the oxidation of the residual char formed at lower temperatures (during the main thermal degradation process identified by the first weight loss step).

Grause et al. [22] found that the tetrabromobisphenol-A containing green paper–phenol resin laminate employed in his work degraded in three steps under a nitrogen atmosphere. Step one (<543 K) consisted of the evolution of water and CO_2 from the paper laminate. In the second step, between 543 and 643 K, the fire retardant decomposed, releasing HBr and brominated aromatics. In the third step, at temperatures above 643 K, the phenol resin decomposed and char was formed.

Comparing the behavior of printed circuit boards before and after metal removal, in both cases the formation of volatile products mainly takes place between 570 and 750 or 800 K, in accordance with the TG data. The evolution of the different species detected is similar in pyrolysis runs. Under an oxidizing atmosphere, the emission profiles of H_2O , CO and CO_2 are different for the sample with or without metals, with CO and CO_2 maxima shifting to higher temperatures in the last case (coinciding with the oxidation of intermediate residue) whereas for the PCB sample CO and CO_2 present higher evolution rates between 620 and 690 K (corresponding to an intermediate residue oxidation and the oxidation of the metallic fraction, which is only present in this sample).

3.3.1. Kinetic model

In this section, the same methodology and nomenclature is observed as for the PCB sample (see Section 3.1.3).

Similarly to the one proposed for printed circuit boards, three fractions have been considered in the pyrolysis kinetic model (see Eqs. (1)–(3)).

For combustion, the scheme selected considers the same initial solid fractions and the same reactions as the pyrolysis model. In this case, unlike the model for PCB samples, no reaction considers the oxidation of metallic fractions, since this fraction has been removed by acid washing. Furthermore, the TG curve in oxygen atmosphere does not indicate an increase of the weight due to the formation of metal oxides, as was the case for non washed PCB sample.

The total weight fraction (w) and the volatile weight fraction (V) are related with the conversion degrees by Eq. (8), where the factor F_V ranges between 0.90 and 1.10 for all runs.

The correlation parameters were obtained in the same way as for PCB and the results are shown in Table 4. The calculated curves are also shown in Figs. 6–8, together with the experimental data. The mean variation coefficient for the correlation of experimental data, considering the weight fraction of volatiles evolved is 1.7% for the pyrolytic model and 4.6% for the combustion one, which indicate that correlations are satisfactory.

Fig. 10 shows the contribution of each reaction in the decomposition process. In Fig. 10A the evolution of the mass fractions in

Table 4
Kinetic parameters obtained for the pyrolysis and combustion models of the non metallic fraction of printed circuit boards (non metallic PCB sample).

Reaction	v_{occ}	k_{30} (s^{-1})	E_i (kJ mol^{-1})	n_i	b (for O_2)
Pyrolysis					
1	0.285	7.418×10^{12}	170.5	1.15	–
2	0.208	1.630×10^{21}	280.4	4.89	–
3	0.112	44.11	88.6	8.00	–
VC (%)	1.7				
Combustion					
1	0.250	7.418×10^{12}	170.5	1.15	0.05
2	0.040	1.630×10^{21}	280.4	4.89	0.05
3	0.330	7.195×10^7	146.6	1.72	0.05
VC (%)	4.6				

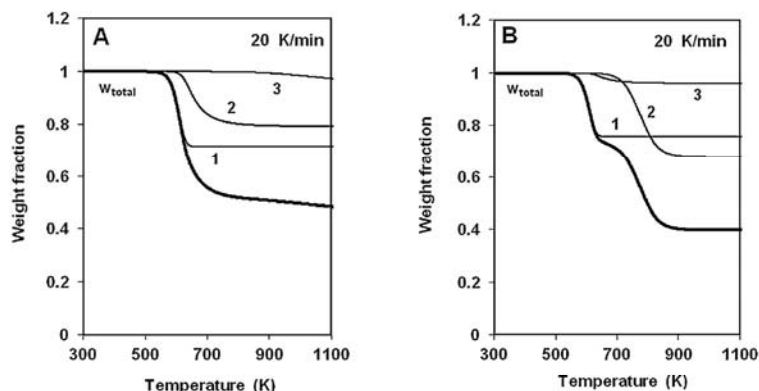


Fig. 10. Evolution of the weight fraction of the total sample and of each fraction for non metallic printed circuit boards: (A) pyrolysis TG run and (B) combustion TG run ($N_2:O_2 = 4:1$ atmosphere).

the pyrolytic processes are shown and, as for PCB, reactions (1) and (2) are the most relevant. In Fig. 10B, the solids corresponding to each fraction in the combustion process are shown, where all the reactions implied are important in the satisfactory correlation of the data.

Comparing results for PCB and non-metallic PCB samples, in pyrolysis runs, where only the organic polymer decomposes, the final residue is approximately the same for all the runs, although the residue from the non metallic sample is much lower (50 wt% vs 76 wt%).

In the presence of oxygen, the PCB sample presents an oxidation of the metallic compounds and this probably generates a different residue at infinite time. As proposed by Moltó et al. [23], the presence of metals and other compounds catalyzes the decomposition of the organic matter. Also, an increase of weight is observed due to the formation of metallic oxides that lately decompose. Support of this idea is found in the behavior of the non metallic PCB sample, where no weight gain is observed.

4. Conclusions

The thermal behavior of printed circuit boards, before and after metal removal, has been studied through thermogravimetric analysis under several different operating conditions and the evolution of the main gaseous compounds has been analyzed by TG-MS.

Different kinetic models for the pyrolysis and combustion of these materials are proposed, for which one set of parameters can explain many experiments under different operating conditions. An acceptable correlation can be obtained for dynamic runs at different heating rates and isothermal runs at distinct temperature operation.

Acknowledgments

Support for this work was provided by the Generalitat Valenciana (Spain), research project Prometeo/2009/043/FEDER, and by the Spanish MCT, research project CTQ2008-05520.

References

[1] UNEP (United Nations Environment Programme, DEWA/GRID-Europe), E-waste, the hidden side of IT equipment's manufacturing and use, Environment Alert Bulletin 5, Nairobi, Kenya, 2005.

- [2] European Commission, Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on Waste Electrical and Electronic Equipment, Official Journal of the European Commission L37/24 (2003) Brussels.
- [3] P. Williams, Valorization of printed circuit boards from waste electrical and electronic equipment by pyrolysis, Waste and Biomass Valorization 1 (2010) 107–120.
- [4] M. Goosey, R. Kellner (Eds.), A Scoping Study: End-of-Life Printed Circuit Boards, Department of Trade and Industry, Intellect & Shipley Europe Limited, London, 2002.
- [5] A. Das, A. Vidyadhar, S.P. Mehrotra, A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards, Resources, Conservation and Recycling 53 (2009) 464–469.
- [6] M. Schlummer, L. Gruber, A. Mäurer, G. Wolz, R. van Eldik, Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management, Chemosphere 67 (2007) 1866–1876.
- [7] W.J. Hall, P.T. Williams, Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, Resources, Conservation and Recycling 51 (2007) 691–709.
- [8] H. Li, L. Yu, G. Sheng, J. Fu, P.a. Peng, Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China, Environmental Science and Technology 41 (2007) 5641–5646.
- [9] C. Quan, A. Li, N. Gao, Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes, Waste Management 29 (2009) 2353–2360.
- [10] Y.-C. Chien, H. Paul Wang, K.-S. Lin, Y.J. Huang, Y.W. Yang, Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes, Chemosphere 40 (2000) 383–387.
- [11] E. Kowalska, J. Radomska, P. Konarski, R. Diduszko, J. Oszczudowski, T. Opalińska, M. Wiech, Z. Duszyc, Thermogravimetric investigation of wastes from electrical and electronic equipment (WEEE), Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 86 (2006) 137–140.
- [12] H.-L. Chiang, K.-H. Lin, M.-H. Lai, T.-C. Chen, S.-Y. Ma, Pyrolysis characteristics of integrated circuit boards at various particle sizes and temperatures, Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 151–159.
- [13] J. Li, H. Duan, K. Yu, L. Liu, S. Wang, Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere, Resources, Conservation and Recycling 54 (2010) 810–815.
- [14] F. Barontini, K. Marsanich, L. Petarca, V. Cazzani, Thermal degradation and decomposition products of electronic boards containing BFRs, Industrial and Engineering Chemistry Research 44 (2005) 4186–4199.
- [15] I. de Marco, B.M. Caballero, M.J. Chomón, M.F. Laresgoiti, A. Torres, G. Fernández, S. Arnaiz, Pyrolysis of electrical and electronic wastes, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 82 (2008) 179–183.
- [16] G. Jie, L. Ying-Shun, L. Mai-Xi, Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 83 (2008) 185–189.
- [17] C. Vasilie, M.A. Brebu, M. Totolin, I. Yanik, T. Karayildirim, H. Darie, Feedstock recycling from the printed circuit boards of used computers, Energy Fuels 22 (2008) 1658–1665.
- [18] M.P. Luda, A.I. Balabanovich, G. Camino, Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 65 (2002) 25–40.
- [19] F. Barontini, V. Cazzani, Formation of hydrogen bromide and organobrominated compounds in the thermal degradation of electronic boards, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 77 (2006) 41–55.

- [20] B. Biswas, B.K. Kandola, A.R. Horrocks, D. Price, A quantitative study of carbon monoxide and carbon dioxide evolution during thermal degradation of flame retarded epoxy resins, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 765–776.
- [21] M.P. Luda, A.I. Balabanovich, M. Zanetti, D. Guaratto, Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins cured with different nitrogen containing hardeners, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 1088–1100.
- [22] G. Grause, M. Furusawa, A. Okuwaki, T. Yoshioka, Pyrolysis of tetrabromobisphenol-A containing paper laminated printed circuit boards, *Chemosphere* 71 (2008) 872–878.
- [23] J. Moltó, R. Font, A. Gálvez, J.A. Conesa, Pyrolysis and combustion of electronic wastes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 84 (2009) 68–78.
- [24] M. Grønli, M.J. Antal, G. Varhegyi, A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 2238–2244.
- [25] A.I. Balabanovich, A. Hornung, D. Merz, H. Seifert, The effect of a curing agent on the thermal degradation of fire retardant brominated epoxy resins, *Polymer Degradation and Stability* 85 (2004) 713–723.
- [26] M. Nakao, T. Nishioka, M. Shimizu, H. Tabata, K. Ito, Degradation of brominated epoxy resin and effects on integrated-circuit-device wirebonds, in: *Polymeric Materials for Electronics Packaging and Interconnection*, American Chemical Society, Washington DC, USA, 1989, pp. 421–428.
- [27] B.E. Norcross, *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*, 4th ed. (March, Jerry), *Journal of Chemical Education* 70 (1993) A51.
- [28] M. Webb, P.M. Last, C. Breen, Synergic chemical analysis – the coupling of TG with FTIR, MS and GC–MS: 1. The determination of the gases released during the thermal oxidation of a printed circuit board, *Thermochimica Acta* 326 (1999) 151–158.
- [29] M. Blazsó, Z. Czégény, C. Csoma, Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 64 (2002) 249–261.
- [30] C. Mazzocchia, A. Kaddouri, G. Modica, R. Nannicini, G. Audisio, C. Barbieri, F. Bertini, Hardware components wastes pyrolysis: energy recovery and liquid fraction valorisation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70 (2003) 263–276.
- [31] I. Javni, Z.S. Petrović, A. Guo, R. Fuller, Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils, *Journal of Applied Polymer Science* 77 (2000) 1723–1734.
- [32] B.K. Kandola, A.R. Horrocks, P. Myler, D. Blair, Thermal characterization of thermoset matrix resins, in: *Fire and Polymers*, American Chemical Society, Washington DC, USA, 2001, pp. 344–360.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXO IV



Universitat d'Alacant

Artículo IV. Pollutant emissions during pyrolysis and combustion of waste printed circuit boards, before and after metal removal

ORTUÑO, N.; CONESA, J.A.; MOLTÓ, J.; FONT, R.

Pendiente de publicación.

Pollutant emissions during pyrolysis and combustion of waste printed circuit boards, before and after metal removal

Nuria Ortuño, Juan A. Conesa, Julia Moltó, Rafael Font

*Chemical Engineering Department, University of Alicante, P.O. Box 99
E-03080 Alicante (Spain)*

Abstract

The constant increase in the production of electronic devices implies the need for an appropriate management of a growing number of waste electrical and electronic equipment. Thermal treatments represent an interesting alternative to recycle this kind of waste, but particular attention has to be paid to the potential emissions of toxic by-products. In this study, the emissions from thermal degradation of printed circuit boards (with and without metals) have been studied using a laboratory scale reactor, under oxidizing and inert atmosphere at 600 and 850 °C. Apart from carbon oxides, HBr was the main decomposition product, followed by high amounts of methane, ethylene, propylene, phenol and benzene. The maximum formation of PAHs was found in pyrolysis at 850 °C, naphthalene being the most abundant. High levels of 2-, 4-, 2,4-, 2,6- and 2,4,6-bromophenols were found, especially at 600 °C. Emissions of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs were very slow and much lower than that of PBDD/Fs, due to the higher bromine content of the samples. Combustion at 600 °C was the run with the highest PBDD/F formation: the total content of eleven 2,3,7,8-substituted congeners (tetra- through heptaBDD/Fs) was 7240 and 3250 ng WHO₂₀₀₅-TEQ/kg sample, corresponding to the sample with and without metals, respectively.

Keywords: Printed circuit board, WEEE, pyrolysis, combustion, dioxin

1. INTRODUCTION

The electronics industry has grown significantly over the last decades, and electrical and electronic appliances have become ubiquitous in life today, increasing in number every year both in (post-) industrialized and industrializing countries [1]. In this way, waste electrical and electronic equipment (WEEE) may cause a huge

environmental problem if not dealt with in an appropriate way, besides the enormous resource impact of electrical and electronic equipment (EEE) production [1]. Currently, the available data on e-waste are poor; United Nations University's estimations of the current e-waste arising across the EU amount to around 8.3 - 9.1 million tonnes for 2005 [2]. The same study forecasts a 2.5 - 2.7 % annual growth for total WEEE (household and non-household), reaching about 12.3 million tonnes by 2020 in these countries.

Printed circuit boards (PCB) are one of the most complex constituents of WEEE, with a mixture of both valuable and/or hazardous elements. Metals represent up to 40 % in weight (including Cu, Al, Fe, Sn, Co, In, Sb and precious metals like Ag, Au, Pd and Pt), ceramic material up to 30 % (mainly SiO₂ and Al₂O₃), and plastic content corresponds to the remaining 30 % [3]. In addition, tetrabromobisphenol A (TBBPA) is predominantly used as reactive flame retardant in rigid FR-4 printed circuit boards, incorporated through chemical reactions with the epoxy resin (GAIKER-IK4).

According to Guo et al. [5], the PCB components are usually divided into metallic fractions (MFs) and non-metallic fractions (NMFs), which consist of metals (mainly copper) in the first case and a mixture of reinforcing materials, thermosetting resins, brominated flame retardants (BFR) and other additives in the second case.

Extensive investigation has been carried out on pyrolysis as a recycling technique for waste PCB without previous separation of the metallic and non-metallic fractions. Chiang et al. [6, 7] carried out the pyrolysis of crushed PCB between 200 and 500 °C and analyzed the composition of residue, liquid and gaseous fractions. Chien et al. [8] studied the distribution of Br in pyrolysis products by using a fixed-bed reactor at 350 - 800 °C and thermogravimetry, and found that it mainly evolved as HBr and bromobenzene in the product gas. De Marco et al. [9] conducted pyrolysis experiments at 500 °C on four different WEEE samples (polyethylene wires, table phones, mobile phones and printed circuit boards), with a focus on the solid and liquid fractions. Guo et al. [10] studied the pyrolysis of large-size FR-4 PCB at 500 °C in a fixed-bed reactor at 500 °C, obtaining 71.6 wt% of solid residue, 18.2 wt% of tar and 10.7 wt% of gas. Other authors [11-13] reported on the pyrolysis at high temperature (700 - 800 °C) as a feasible way to recover the organic, metallic and glass fiber material from circuit boards from different appliances (televisions, computers, and mobile phones). Jie et al. [14, 15] performed the pyrolysis of PCB from waste personal computers, at temperatures between 300 and 700 °C for 30 min, and suggested that the resulting pyro-oils and gases could be

used as fuels or chemical material resource. Long et al. [16] proposed a combination of vacuum pyrolysis and mechanical processing using a pilot-scale fixed bed reactor to recycle the different fractions of waste PCB (i.e. organic resins, copper and glass fiber).

Watanabe et al. [17] and Sakai et al. [18] conducted combustion experiments of waste PCB in a pilot-scale incinerator equipped with a flue gas treatment system. They observed the formation of brominated, chlorinated and mixed halogenated dioxins and furans, although the overall destruction rate was higher than 90 % in flue gas at the final exit.

Concerning the thermal treatment of metal-free samples from waste PCB, some authors analyzed the pyrolysis and/or combustion products. Blazsó et al. [19] studied the potential of different inorganic solids of basic character as dehalogenation agents in the pyrolysis of electronic scrap (an electronic junction and a printed circuit board without metals) at 450 and 600 °C. Barontini et al. [20, 21] used thermogravimetric analysis and a laboratory-scale fixed-bed reactor to study the thermal degradation patterns of metal-free samples from epoxy resin circuit boards, both in inert and oxidizing atmospheres. The findings of these works were compared with those corresponding to the degradation of a TBBPA containing paper-phenol laminate by Grause et al. [22], who pyrolyzed the sample both in a thermogravimetric analyzer and in a quartz glass reactor (40 - 1000 °C). Quan et al. [23] used TG-FTIR and Py-GC/MS techniques to analyze the pyrolysis of metal-free PCB waste at 600 °C.

Despite the considerable amount of research carried out on the decomposition and products obtained during thermal treatment of used PCB, less attention has been paid to the toxicity of the gaseous products emitted. There can be a potential for emissions of brominated dioxins and furans or other by-products when products containing TBBPA are combusted during end-of-life processes (GAIKER-IK4). Only some authors [24-27] characterized the emission of PBDD/Fs from pyrolysis or combustion of such wastes, and, as stated by Duan et al. [25], further research is needed on the influence of metals in the emissions of halogenated pollutants from PCB waste incineration.

Our group has already reported on the combustion and pyrolysis emissions from obsolete mobile phones, including printed circuit boards, mobile cases and a mixture of both materials [28, 29], but analyzing only the chlorinated compounds, including PCDD/Fs. The aim of the present study is to characterize the emissions from thermal degradation of waste PCB in an exhaustive way, especially regarding the potential formation of PBDD/Fs and the influence of the metal presence. In this way, the

study comprises the analysis of gases, halogens and hydrogen halides, carbon oxides, light hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), chlorinated phenols (ClPhs), chlorinated benzenes (ClBzs) and brominated phenols (BrPhs), among other semivolatile compounds, as well as polybromo- and polychloro-dibenzo-p-dioxins and furans (PBDD/Fs and PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorobiphenyls (dl-PCBs).

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Material

Printed circuit boards from 10 different waste mobile phones were separated and crushed to fine dust (sample named “PCB”, corresponding to the whole printed circuit boards), using a vibratory disc mill by Herzog, HSM 100 (Osnabrück, Germany). In order to obtain a metal-free fraction, a part of “PCB” sample was treated with a dilute aqueous solution of HCl and H₂O₂, followed by washing with deionized water and drying at 110 °C (sample named “nmf-PCB”, corresponding to the non-metallic fraction).

The characterization of both samples and a thermogravimetric study about the thermal decomposition of these samples under inert and oxidative atmospheres was previously published [30]. Using a CHNS analyzer, a carbon content of 20.4 and 36.4 wt% was found for the “PCB” and the “nmf-PCB”, respectively. The effectiveness of the acid washing treatment was confirmed by X-ray fluorescence, with the “PCB” sample showing a copper content of 24.2 wt% versus 0.50 wt% for the “nmf-PCB”. Not only Cu, but also Ca, Al, Pb, Sn, Ni and Fe showed a significant decrease in the “nmf-PCB” and, as a consequence of the removal of the metallic content, the concentration of the remaining elements increased. It must be emphasized that the amounts of Br and Cl, change from 5.7 and 0.13 wt% in the “PCB” sample to 12.2 and 1.04 wt% in the washed sample [30].

2.2. Experimental setup

Pyrolysis and combustion runs were conducted with both samples at two different temperatures (600 and 850 °C), using a tubular quartz reactor located inside a horizontal laboratory furnace described in detail elsewhere [31]. For each run, synthetic air (combustion runs) or nitrogen (pyrolysis runs) was introduced in parallel flow with respect to the sample, at a constant flow of 300 mL/min (1 atm, 20 °C). With this gas flow rate, the gas residence time at the nominal temperature was calculated to be 4.9 s at 600 °C and 3.5 s at 850 °C. The higher temperature

(850 °C) was chosen because the EU incineration directive [32] sets a minimum of two seconds at this temperature for the post-combustion zone of an incinerator, whereas the lower temperature (600 °C) is enough to achieve the thermal decomposition of the samples [30] and represents low temperature zones in the combustion chamber.

The sample was placed in a holder (quartz boat), which was introduced into the reactor at a constant speed (1 mm/s), once the set temperature had been reached, and maintained inside the reactor for 10 min, while the compounds leaving the laboratory reactor were sampled for subsequent analysis. A packing of quartz rings was placed at the end of the reactor to avoid gas bypass, ensure good mixing of the gases from the primary decomposition of the samples and allow further reactions [33].

A bulk air ratio was defined [34] as the ratio between the actual oxygen flow and the stoichiometric oxygen flow necessary for complete combustion. The chosen sample amounts correspond to slightly substoichiometric oxygen conditions, favoring the formation of compounds of incomplete combustion, in order to simulate the operation of the system under adverse conditions and poor combustion (75 mg of “PCB” and 40 mg of “nmf-PCB”).

2.3. Analytical procedure

Four different runs were carried out for each experimental condition and each sample, as well as a blank, due to the different sampling and analyses techniques used to quantify the following groups of target compounds.

2.3.1. Hydrogen halides and halogen gases

For determining the emissions of inorganic bromine (HBr and Br₂) and chlorine (HCl and Cl₂), the gases were passed through two consecutive impingers containing 0.1 N sulfuric acid and 0.1 N sodium hydroxide dilute solutions, in accordance with the U.S. EPA method 26 [35]. The hydrogen halides were solubilized in the acidic solution, whereas the halogens passed through to the alkaline solution where they are hydrolyzed. The solutions were analyzed using a Dionex DX500 ion chromatograph.

2.3.2. Gases and volatile compounds

Gases and volatile compounds were collected in Tedlar[®] bags (Restek, USA) at the reactor exit. A gas chromatograph coupled to a thermal conductivity detector (GC-FID) was used to analyze carbon oxides, oxygen and nitrogen, using an Alltech CTR I column. A gas chromatograph with a thermal conductivity detector (HRGC-

TCD) was used for the analysis of light hydrocarbons (methane to xylenes), using an Alumina KCl Plot capillary column. The identification and quantification of these compounds was carried out by external standard calibration.

Other non-condensable gases were analyzed using a DB-624 capillary column by gas chromatography coupled to mass spectrometry (HRGC-MS) in the SCAN mode. An external standard calibration was carried out using EPA 502/524.2 VOC Mix (Supelco, USA).

2.3.3. Semivolatile compounds

Amberlite[®] XAD-2 resin was used to adsorb the semivolatile compounds in the flue gases. Different internal standards (deuterated PAH Mix 26 from Dr. Ehrenstorfer, Germany and ¹³C-labeled bromophenols MBRPS, chlorophenols MCPS and chlorobenzenes MCBS from Wellington Laboratories) were added to the resin before it was extracted with dichloromethane/acetone (1:1 vol.) by accelerated solvent extraction (Dionex ASE[®] 100). The extracts were concentrated to approx 1 mL and a recovery standard was added (anthracene-d₁₀ from AccuStandard, Inc., USA). These compounds, including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), were analyzed using HRGC-MS in the SCAN mode (35 - 550 amu) with an Agilent HP5-MS (30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 μm) capillary column, using the U.S. EPA method 8270D [36] for reference. Native standards were used for the identification and quantification of the 16 priority PAHs established by the U.S. EPA [37], whereas other semivolatile compounds were identified by comparison with the NIST mass spectral database, interpolating between the response factors from the two nearest deuterated standard for semi-quantification.

Chlorinated phenols (ClPhs), benzenes (ClBzs) and brominated phenols (BrPhs) were specifically analyzed in the SIR mode, and quantified by internal standard calibration, in a similar way as the 16 PAHs. The identification of each isomer was confirmed by checking the ratio between the areas of the primary and the secondary ions.

2.3.4. PBDD/Fs, PCDD/Fs and dl-PCBs

These compounds were also collected with XAD-2 resin in a separate run. ¹³C-labeled internal standards were added to the resin prior to extraction, which was performed with two different solvents (dichloromethane and toluene) in subsequent steps [38]. The extracts were concentrated in a rotary evaporator, diluted in n-hexane and divided in two halves. One-half of the extract (used for PCDD/Fs and dl-PCBs determination) was purified and fractionated using an automated Power Prep[®] system with silica, alumina and active carbon columns. For the second half of the

extract (used for PBDD/Fs analysis), methylene chloride was used to elute the alumina column (instead of the 50 % hexane-dichloromethane used in the first case) and the carbon column was omitted, as recommended to enhance the recoveries of highly brominated PBDD/Fs [38].

The different fractions were concentrated in nonane and the corresponding recovery standards were added. The samples were analyzed by HRGC-HRMS using an Agilent HP5890 gas chromatograph equipped with programmable temperature vaporization (PTV) inlet, coupled to a Micromass Autospec Ultima-NT mass spectrometer. An Agilent DB5-MS chromatographic column (60 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 μm) was used for the analysis of PCDD/Fs and dl-PCBs, whereas PBDD/Fs were analyzed using a Restek TRB-Meta X5 column (15 m x 0.25 mm x 0.25 μm). The analyses were performed following the requirements of the U.S. EPA method 1613 [39] for dioxins and method 1668C [40] for dl-PCBs.

The recoveries found for the ^{13}C -labeled PCDD/Fs (from 52 % to 112 %), met the criteria of the standard method. The recoveries of the ^{13}C -labeled PBDD/Fs (from 21 % to 133 %) were also between the acceptable limits, except for ^{13}C -OBDD/F, which are more prone to degrade and presented recovery values lower than 20 % and are not reported here. The recoveries of all ^{13}C -PCBs were well within the limits (between 51 % and 144 %).

Isotopically labeled standards were obtained from Wellington Laboratories (EPA-1613 solutions for PCDD/Fs and WP-CVS solutions for dl-PCBs) and Cambridge Isotope Laboratories (EDF-5407, -5408, -5409 and EF-5410 for PBDD/Fs). All solvents (acetone, dichloromethane, toluene, n-hexane, and ethyl acetate) for the organic trace analysis were purchased from Merck (Germany).

Throughout the experimental process (sampling, extraction, purification, concentration and analysis) the samples were protected from light, in order to prevent photodegradation of the brominated compounds.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Halogen gases and hydrogen halides

The emissions of inorganic bromine and chlorine are shown in Table 1. Yields of $\text{HBr} + \text{Br}_2$ represent 24 - 28 % of initial bromine in the “PCB” sample at 600 °C, reaching 32 - 37 % at 850 °C, whereas for the “nmf-PCB” 39 - 40 % of the bromine content is emitted as $\text{HBr} + \text{Br}_2$ at the lower temperature and 49 - 53 % at the higher

one. A similar trend is observed for HCl+Cl₂ emissions, which show an increase with temperature.

No significant differences are observed between pyrolysis and combustion experiments, thus the presence of oxygen did not significantly affect the conversion of bromine from the sample to HBr+Br₂ or chlorine to HCl+Cl₂. For both elements, emissions of hydrogen halides are higher than the corresponding halogen gases. In combustion runs, HBr can be oxidized by oxygen to form Br₂, as would occur with HCl by the Deacon reaction; in this study the X₂/HX ratios show only a slight increase at oxidizing atmospheres, probably due to the short residence time of gases in the reactor, not enough to reach chemical equilibrium [41].

3.2. Gases and volatile compounds

Table 1 also presents the results of carbon oxides and light hydrocarbons identified by GC-TCD and GC-FID in pyrolysis and combustion experiments. Aliphatic hydrocarbons (C₁ to C₆) were identified, as well as aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, and xylenes).

Regardless of the sample, CO and CO₂ were the main gaseous compounds, which Hall et al. [12] attributed to the decomposition of the epoxy group or the calcium carbonate fillers. The CO/(CO+CO₂) ratio is higher for the sample without metal, and this can be explained by its higher halogen content and the inhibition effect of halogen in CO oxidation [42]. As observed in a previous work on tetrabromobisphenol A degradation [43], the combustion runs at both temperatures yield a similar CO/(CO+CO₂) ratio, due to the unfavorable formation of CO₂ versus CO in the presence of bromine.

The main light hydrocarbons (shown in Table 1) are methane, ethylene, propylene, benzene and toluene, which show similar trends for both samples. Yields are higher under pyrolytic conditions, since these compounds are easily oxidized in the presence of oxygen [44, 45]; these are considered final products from cracking reactions occurring at high temperatures, and show a maximum at 850 °C, as also observed by Moltó et al. [28, 29]. The yields obtained for sample “nmf-PCB” are approximately twice that of the original sample “PCB”, and this can be due to the fact that the polymer content in the “nmf-PCB” is approximately twice the polymer content in the “PCB” sample. A similar behavior was observed in a previous work, when comparing the emissions of volatile compounds from electronic wastes (mix of circuit board and mobile phone case) and a printed circuit board alone [28].

Other compounds, such as bromomethane and cyclopentadiene are also emitted in high amounts and were detected by GC-MS. Significant amounts of acetone were

also observed, which has been reported to be a pyrolysis product of the 2-hydroxypropyl ether segment of epoxy resins [46].

Table 1. Yields of gases and volatile compounds during thermal decomposition of printed circuit board samples “PCB” and the non metallic fraction “nmf-PCB”.

EXPERIMENT	P600		C600		P850		C850	
SAMPLE	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB
COMPOUND	mg compound/kg sample (ppm)							
Analysis by ionic chromatography								
HBr	14900	46300	12700	45900	20200	58100	11800	59600
Br ₂	1200	1600	1000	3700	1100	2800	6700	5800
HCl	500	4900	400	5300	800	5800	500	6500
Cl ₂	200	400	100	500	300	500	100	300
Analysis by GC-TCD								
CO	-	-	89000	288000	-	-	94800	295600
CO ₂	18500	51200	441600	595000	31900	57500	677400	506200
$R_{CO} = CO/(CO+CO_2)$	0	0	0.17	0.33	0	0	0.12	0.37
Analysis by GC-FID								
methane	3570	8540	2910	8310	11000	23300	30	30
ethane	590	1530	-	-	90	-	-	-
ethylene	1370	2340	930	1540	3550	6430	-	-
propane	220	520	-	-	-	-	-	-
propylene	2070	4310	310	340	1140	2030	-	-
acetylene	-	-	330	830	780	1310	-	150
n-butane	-	-	-	-	-	270	-	-
isobutene	260	330	-	-	-	-	-	-
cis-2-butene	150	340	-	-	-	-	-	-
propyne	170	360	120	250	270	570	-	-
2-butyne	-	-	-	-	130	240	-	-
n-hexane	220	290	-	-	2430	3060	-	-
benzene	1060	1910	650	1290	13800	24500	-	-
toluene	1050	1600	-	1070	3350	7240	-	-
xylene (p-,m-,o-)	-	-	-	-	610	1120	-	-
Analysis by GC-MS								
bromomethane	1650	5220	200	3740	-	-	-	-
acetone	2350	5340	-	5490	-	4330	-	2220
cyclopentadiene	-	-	-	-	4710	8190	-	-
acetonitrile	-	450	-	-	470	1240	-	-
acrylonitrile	-	560	-	-	620	790	-	-
cyanogen bromide	-	-	-	-	-	-	160	750
ethynylbenzene	-	-	-	-	450	970	-	-
indane	-	-	-	-	40	-	-	-
1-chloroindane	-	-	-	-	370	750	-	-

(-): not detected or <10 ppm

3.3. Semivolatile compounds and PAHs

The yields obtained for the 16 priority PAHs and other semivolatile compounds detected by GC-MS in the Scan mode can be found in Table S1 in the Supporting Information (SI). Data corresponding to the emissions of the 16 priority PAHs in pyrolysis are shown in Figure 1.

Both samples follow similar trends for each experimental condition, with the highest semivolatile yields observed in the pyrolysis run at 600 °C. In order of abundance, phenol, benzofuran and styrene are the most abundant products, detected in all runs, except in the combustion at 850 °C. Apart from these, some of the most important degradation products consist of substituted monoaromatic compounds (i.e. methylated and brominated phenols and benzene derivatives), as well as methylated benzofurans and naphthalenes. These are mainly incomplete combustion compounds, produced by cracking and pyrosynthesis reactions, favored at lower temperatures and oxidized in combustion runs [45]. In fact, despite the slightly substoichiometric conditions, in the experiments of combustion at high temperature (850 °C) these compounds were virtually destroyed.

When comparing both samples, yields are higher for the decomposition of the “nmf-PCB”, which has twice the concentration of polymer with respect to the “PCB”, as stated previously.

Based on studies on the oxidative and pyrolytic degradation of 2-BrPh, Evans and Dellinger also found that the maximum formation yield of phenol occurred at 600 °C, and that this was likely due to the exothermic displacement of Br[•] by H[•] [47, 48]. As observed in the present study, they also reported that the formation of benzene occurred at lower yields and higher temperatures than the formation of phenol, and that this was consistent with the more endothermic displacement of OH[•] by H[•] from phenol to form benzene, in comparison to the previous mechanism proposed for the formation of phenol.

In pyrolysis at 600 °C, the less severe conditions, both samples emitted mono-, di- and tribromobisphenol A, which are thermally unstable products (neither detected at 850 °C nor in the presence of oxygen) from the primary decomposition of the brominated epoxy resin, and were also detected under the same operation conditions during the thermal degradation of TBBPA [43].

With respect to the PAHs analyzed (from two to six aromatic rings), yields show a maximum in the experiment of pyrolysis at 850 °C, followed by pyrolysis and combustion runs at 600 °C, whereas none of them was detected in the combustion run at the higher temperature. The most abundant were naphthalene, followed by acenaphthylene, fluorene and phenanthrene. As observed in previous studies, naphthalene is the most abundant PAH formed in the thermal degradation of many different materials [45].

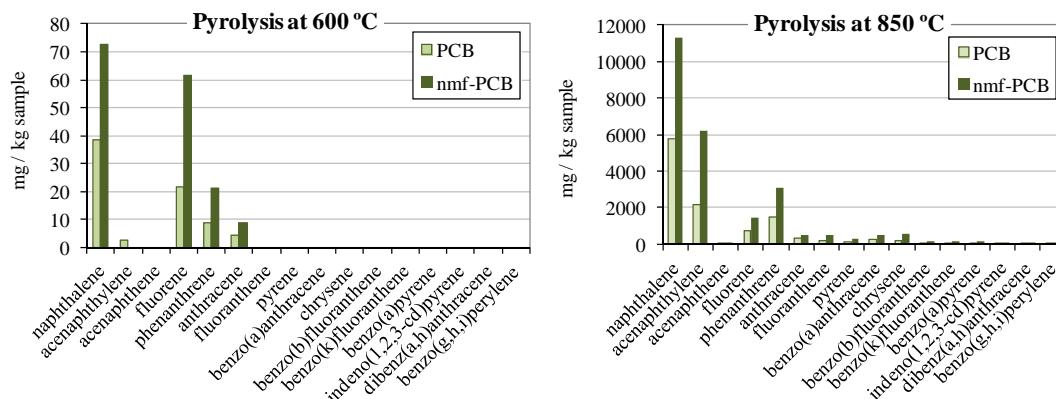


Figure 1. Yields of 16 priority PAHs during pyrolysis of printed circuit boards with and without metals (“PCB” and “nmf-PCB” samples) at two different temperatures.

Based on the high amount of cyclopentadiene found in the pyrolysis at 850 °C (see Table 1), which coincides with the maximum formation yield of PAHs, a possible pathway for the formation of naphthalene could be the combination and rearrangement of two cyclopentadienyl radicals, which in turn are formed by CO elimination from phenoxy radicals [49]. In combustion runs, cyclopentadienyl radicals are oxidized, and the yield of naphthalene decreases significantly.

Yields of PAHs are shown in Figure 1 for the pyrolysis runs, where similar patterns can be observed for both samples, although the amounts emitted from the non-metallic fraction are approximately twice as high as those from the whole printed circuit board, probably due to the higher polymer content of “nmf-PCB”.

At a set temperature, a great decrease in the total yield of semivolatile compounds was observed from pyrolysis to combustion; as expected, oxygen favored oxidative reactions of pyrolytic products, leading to a decline in their yields.

3.4. Chlorobenzenes, chlorophenols and bromophenols

Relatively low quantities of chlorinated benzenes and phenols were detected (Table S2 and Table S3 in Supporting Information). Total yields of chlorinated benzenes were almost negligible, and varied between 0.01 - 17 ppm for “PCB” samples and between 0.42 - 34 ppm for “nmf-PCB”, with mono-, di- and trichlorinated congeners as the most abundant. In pyrolysis, an increase of yields with temperature was observed, whereas the behavior was the opposite in combustion runs. Apart from monochlorinated benzene being the most abundant, no formation pattern is observed for these compounds.

Yields of chlorinated phenols were remarkably higher at 600 °C, obtaining 13 ppm for the “PCB” sample under both atmospheres, and 114 – 175 ppm for the non-metallic fraction in pyrolysis and combustion runs, respectively. It was observed that, at a given temperature, the presence of oxygen did not significantly affect yields.

Considering the runs at 600 °C, monochlorinated congeners were the most abundant (especially 2-ClPh, and 4-ClPh to a lesser extent), followed by 2,4- and 2,6-diClPh. Predominance of these congeners can be explained by the ortho/para directing properties of the OH group in the electrophilic aromatic chlorination of phenol (found in high yields in the runs at 600 °C). These congeners seem to be the most thermodynamically stable in their homologue groups and were found to be dominant in flue gas from municipal waste incinerators [50].

Both samples exhibit similar profiles, but the detected amounts for the “nmf-PCB” are on average 10 times higher than the ones observed for the whole printed circuit board. This can be explained by the difference in the initial chlorine content of the two samples, which results in about 10-fold higher amounts of available chlorine in the form of HCl and Cl₂ for the “nmf-PCB” sample. Emission of phenol was also remarkably higher for this sample in all runs (see Table S1).

Table 2 shows the results of the isomer specific analysis of brominated phenols for all runs. As in the case of chlorinated phenols, monosubstituted congeners predominate, followed by di- and tribrominated phenols, but yields are one or two orders of magnitude higher than for their chlorinated congeners. The highest yields are also observed at 600 °C, being higher in oxidative conditions with respect to the pyrolytic ones. The formation of congeners with a bromine atom in ortho/para- or symmetrical position to the OH group is favored, for the same reasons explained for their chlorinated analogues. Predominance of these congeners was also found in previous studies on thermal degradation of TBBPA containing printed circuit boards [20-22].

Table 2. Yields of brominated phenols (BrPhs) in pyrolysis and combustion experiments ('P' and 'C' runs) at two different temperatures (600 and 850 °C) for the "PCB" sample (printed circuit board) and the "nmf-PCB" (non-metallic fraction of PCB).

EXPERIMENT	P600		C600		P850		C850	
SAMPLE	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB
COMPOUND	mg compound/kg sample (ppm)							
2-BrPh	1010	2850	880	2070	3.2	480	-	-
3-+4-BrPh	37	140	3080	2510	1.5	330	-	-
2,4-diBrPh	16	53	360	260	-	20	-	-
2,3-+2,5-diBrPh	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-diBrPh	210	770	110	570	-	4.8	-	-
3,5-diBrPh	-	0.21	2.0	5.8	-	-	-	-
3,4-diBrPh	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,5-triBrPh	-	-	0.21	0.62	-	0.06	0.03	-
2,4,6-triBrPh	9.2	25	30	120	-	0.25	0.22	0.25
2,3,4-triBrPh	-	-	0.46	1.33	-	-	-	-
2,4,5-triBrPh	-	-	0.26	0.66	-	-	0.04	-
2,3,6-triBrPh	-	-	0.21	0.82	-	-	0.06	-
3,4,5-triBrPh	-	-	0.11	0.21	-	-	-	-
2,3,5,6-tetraBrPh	-	-	0.14	0.28	-	-	-	-
2,3,4,5-+2,3,4,6-tetraBrPh	-	-	1.28	1.70	-	-	-	-
pentaBrPh	-	-	0.30	0.29	-	-	-	-
TOTAL	1280	3840	4470	5540	4.7	830	0.35	0.25

(-): not detected (< 0.01 ppm)

Figure 2 shows the congener profiles (relative %) of brominated phenols, where similar formation patterns can be observed for the two samples, so the presence of metals does not seem to have a determining effect on the formation or destruction of these compounds. On the contrary, profiles differ between pyrolysis and combustion experiments. In pyrolysis, 2-BrPh is higher than 3-+4-BrPh, and 2,6-diBrPh higher than 2,4-diBrPh; this concurs with the formation patterns observed for emissions from the thermal decomposition of tetrabromobisphenol A [43], which can lead to the formation of these compounds by scission of the molecule. In combustion, however, 3-+4-BrPh predominates over 2-BrPh, at least at 600 °C that is the temperature where these compounds are observed. With respect to the dibromophenols, the behavior is not clear, as the presence of oxygen and metals could influence different reactions as the TBBPA cracking and the halogenation of phenol. Evans et al. [48] explained the formation of dibromophenols by Br[•] attack at the orto/para carbon sites of phenoxy or bromophenoxy radicals.

Nevertheless, it is clear that an increase in the temperature promotes the destruction of such pollutants in the presence of oxygen, and the amounts formed are very low, as expected [45].

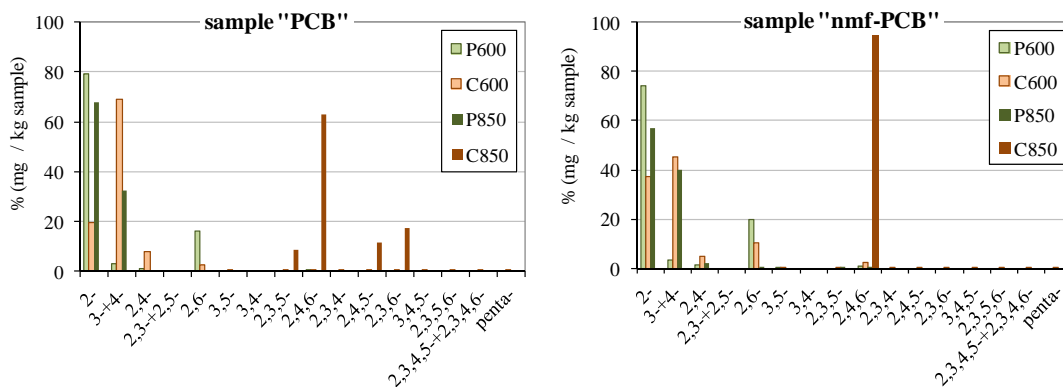


Figure 2. Congener profiles of brominated phenols during pyrolysis (P) and combustion (C) of printed circuit boards with and without metals (“PCB” and “nmf-PCB” samples) at two different temperatures (600 and 850 °C).

3.5. PCDD/Fs, dl-PCBs and PBDD/Fs

Due to the toxicity of the compounds presented in this section (see Table 3), all nondetects of dl-PCB and 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs and PBDD/Fs were set to their detection limit (LOD), providing for an upper bound of the emission. Reported data for brominated dioxins and furans include the results of the isomer specific analysis and the “Total” values (considering all congeners, not only the toxic ones). Recently, a joint expert panel from the World Health Organization (WHO) and United Nations Environment Programme (UNEP) proposed the use of similar interim Toxic Equivalency Factors (TEF) for chlorinated and brominated dioxins, so WHO₂₀₀₅-TEF values were used to calculate the total toxic equivalency (TEQ) of the samples [51, 52].

Regarding 2,3,7,8-brominated congeners, the amounts obtained in pyrolysis are quite low and very similar at both temperatures. The emissions are 3-fold higher in combustion at 850 °C, while a marked increase is observed in the combustion run at 600 °C. In all cases the most abundant congener is 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF among furans and also 1,2,3,4,6,7,8-HpBDD among dioxins. However, 2,3,4,7,8-PeBDF and 1,2,3,4,7,8-HxBDF are the furans that contribute most to the toxicity of the emissions, while 2,3,7,8-TBDD and 1,2,3,7,8-PeBDD are those that enhance toxicity the most. Figure 3 shows the relative profiles of 2,3,7,8-brominated dioxins and furans from the combustion run at 600 °C, where a similar formation pattern can be observed for both samples.

Table 3. PBDD/Fs congeners and summary of 2,3,7,8-PCDD/Fs and dl-PCBs (expressed as ng compound/kg sample, and WHO₂₀₀₅-TEQ values) for the “PCB” and “nmf-PCB” samples in pyrolysis and combustion at 600 and 850 °C.

EXPERIMENT	P600		C600		P850		C850	
SAMPLE	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB
PBDD/Fs								
CONGENERS								
2,3,7,8-TBDF	14	52	6600	4200	28	37	200	340
1,2,3,7,8-PeBDF	66	110	10800	3000	58	74	220	190
2,3,4,7,8-PeBDF	47	78	3200	1200	42	74	93	150
1,2,3,4,7,8-HxBDF	54	75	16800	4600	60	96	220	370
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	94	160	19400	5800	110	180	400	1100
2,3,7,8-TBDD	14	10	1200	1300	14	25	12	25
1,2,3,7,8-PeBDD	40	67	970	410	36	66	53	66
1,2,3,4,7,8+1,2,3,6,7,8-HxBDD	27	45	6800	860	30	47	33	47
1,2,3,7,8,9-HxBDD	47	75	4900	670	42	81	34	56
1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	60	100	10700	2000	62	110	66	98
Total 2,3,7,8-PBDFs	280	480	56800	18800	300	460	1100	2200
Total 2,3,7,8-PBDDs	190	300	24600	5200	180	330	200	290
Total 2,3,7,8-PBDD/Fs	470	780	81400	24000	480	790	1300	2490
Total WHO ₂₀₀₅ -TEQ PBDD/Fs	85	130	7240	3250	81	140	150	230
HOMOLOGUES								
Total TBDFs	850	2100	53800	52400	450	840	1200	1800
Total PeBDFs	110	190	51500	24100	100	150	940	2500
Total HxBDFs	54	75	59600	17900	60	96	1100	2300
Total HpBDFs	94	160	19400	5800	110	180	400	1100
Total TBDDs	1200	1900	25800	23100	14	25	12	25
Total PeBDDs	40	67	6700	3000	36	66	53	66
Total HxBDDs	73	120	44500	5300	73	130	67	100
Total HpBDDs	60	100	30800	11000	62	110	66	98
Total PBDFs	1100	2500	184300	100200	720	1300	3600	7700
Total PBDDs	1400	2200	107800	42400	190	330	200	290
Total PBDD/Fs	2500	4700	292100	142600	910	1630	3800	7990
PCDD/Fs								
Total 2,3,7,8-PCDFs	170	270	45	130	250	430	160	450
Total 2,3,7,8-PCDDs	190	570	39	110	120	200	140	250
Total 2,3,7,8-PCDD/Fs	360	840	84	240	370	630	300	700
Total WHO ₂₀₀₅ -TEQ PCDD/Fs	18	61	24	47	45	63	31	84
dl-PCBs								
Total PBCs	140	180	240	310	67	350	320	210
Total WHO ₂₀₀₅ -TEQ PCBs	0.92	0.68	2.70	2.50	0.30	0.62	2.10	1.20

In pyrolysis at 600 °C, the amounts of total brominated dioxins and total brominated furans are similar, as was found in the decomposition of TBBPA under similar experimental conditions [43], but for the other runs the furan/dioxin ratio is higher than one, as it has been observed in incineration processes [53-55]. The run with the maximum total emission is also the combustion at 600 °C. For this run, HxBDFs predominate for the “PCB” sample, with close amounts of TBDFs, PeBDFs and HxBDDs, whereas for the “nmf-PCB” sample, the most abundant

homologues are TBDFs. At 850 °C the emission factors are much less than at 600 °C, due to decomposition reactions.

When comparing the emissions from both samples in combustion at 600 °C, the presence of metals in the “PCB” sample significantly promoted PBDD/F formation, as observed by Sakai et al. [18] in a study on combustion of some brominated flame retardants and electronic wastes. Metals catalyze the surface-mediated reaction of precursors (e.g. brominated phenols and other brominated aromatic compounds derived from brominated flame retardants) that lead to the formation of PBDD/Fs [25]. However, this effect is not observed for the rest of the runs.

In a previous work [45], a comparison between the emission rates of various pollutants obtained from different wastes was presented, showing that the presence of a small amount of oxygen could promote the formation of different pollutants. Also the formation of PCDD/Fs at intermediate oxygen levels has been found [56]. In the present work, the presence of air in substoichiometric condition at low temperature enhances the formation of PBDD/Fs, that are easily destroyed at higher temperature in such a way that a lower emission is found at 850 °C.

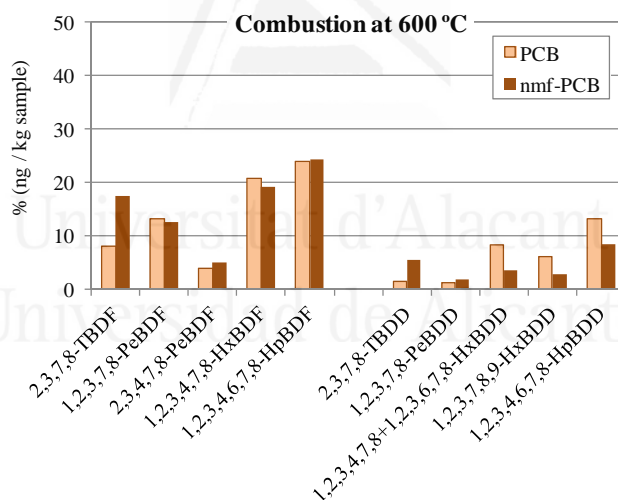


Figure 3. Congener profile of 2,3,7,8-PBDD/Fs from the combustion at 600 °C of printed circuit boards with and without metals (“PCB” and “nmf-PCB” samples).

Some authors have reported the emissions of PBDD/Fs from the thermal treatment of waste printed circuit boards, showing that PBDD/F formation varies widely depending on the tested conditions. Sakai et al. [18] reported emissions of 370 – 14000 ng/g PBDD/F during incineration of different mixtures of TV casing, PVC and printed circuit boards. Gullet et al. [27] used an open burning test facility in order to simulate rudimentary recycling operations of circuit boards and reported

PBDD/F emissions in the ppm range. Lai et al. [24] analyzed the formation of seven 2,3,7,8-brominated congeners in bottom ashes from the pyrolysis of waste PCBs at 850 and 1200 °C and found 1.84 and 0.935 ng/g, respectively. Duan et al. [25] analyzed the formation of PBDD/Fs from the incineration of waste printed circuit boards in a low temperature range (250 - 625 °C) and obtained 160 ng TEQ/kg in the gaseous fraction from the sample heated at 625 °C.

In this study, both for PCDD/Fs and dl-PCBs, the amounts of many of the analyzed congeners were found below or very close to the detection limits, probably due to the low sample amounts used in this study and the low chlorine content of the samples. For this reason, it is difficult to deduce any pattern in the formation of these compounds from the present results.

From the results obtained for both samples under the same experimental conditions, it can be concluded that, in general, the emission trends of the compounds evolved depended mainly on operating conditions (temperature and oxygen ratio), but also on the presence of metals in the material.

In previous studies [28, 29], relatively low emission factors of PCDD/Fs were obtained in the thermal treatment of electronic wastes, and the results observed in this study confirmed this fact. In any case, PBDD/F emissions are significantly higher than those of PCDD/Fs.

ACKNOWLEDGMENTS

Support for this work was provided by the CTQ2008-05520 project from the Ministry of Education and Science (Spain) and the PROMETEO/2009/043/FEDER project from the Valencian Community Government (Spain).

REFERENCES

- [1] UNEP, Recycling - From e-waste to resources, United Nations Environment Programme & United Nations University, 2009.
- [2] UNU, 2008 Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment, United Nations University, 2007.
- [3] J. Li, X. Zeng, Recycling printed circuit boards (Chapt. 13), in: V. Goodship and A. Stevels (Eds.), Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook, Woodhead Publishing, 2012, pp. 287-311.

(GAIKER-IK4) US EPA. Flame Retardants in Printed Circuit Boards Partnership. Accessed July 2010: <http://www.epa.gov/dfe/pubs/projects/pcb/index.htm>.

[5] J. Guo, J. Guo, Z. Xu, Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 567-590.

[6] H.-L. Chiang, C.-C. Lo, S.-Y. Ma, Characteristics of exhaust gas, liquid products, and residues of printed circuit boards using the pyrolysis process, *Environmental Science and Pollution Research* 17 (2010) 624-633.

[7] H.-L. Chiang, K.-H. Lin, Exhaust constituent emission factors of printed circuit board pyrolysis processes and its exhaust control, *J. Hazard. Mater.* 264 (2014) 545-551.

[8] Y.-C. Chien, H. Paul Wang, K.-S. Lin, Y.J. Huang, Y.W. Yang, Fate of bromine in pyrolysis of printed circuit board wastes, *Chemosphere* 40 (2000) 383-387.

[9] I. de Marco, B.M. Caballero, M.J. Chomón, M.F. Laresgoiti, A. Torres, G. Fernández, S. Arnaiz, Pyrolysis of electrical and electronic wastes, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 82 (2008) 179-183.

[10] X. Guo, F.G.F. Qin, X. Yang, R. Jiang, Study on low-temperature pyrolysis of large-size printed circuit boards, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 105 (2014) 151-156.

[11] W.J. Hall, P.T. Williams, Processing waste printed circuit boards for material recovery, *Circuit World* 33 (2007) 43-50.

[12] W.J. Hall, P.T. Williams, Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards, *Resour. Conserv. Recy.* 51 (2007) 691-709.

[13] C. Quan, A. Li, N. Gao, Z. dan, Characterization of products recycling from PCB waste pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 89 (2010) 102-106.

[14] G. Jie, L. Ying-Shun, L. Mai-Xi, Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 83 (2008) 185-189.

[15] G. Jie, X. Min, C. Sheng Wen, M. Zhou, S. Li, The compounds study of waste PC main-board pyrolysis, *Advanced Materials Research* 113-114 (2010) 887-891.

[16] L. Long, S. Sun, S. Zhong, W. Dai, J. Liu, W. Song, Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 626-632.

[17] M. Watanabe, N. Kajiwara, H. Takigami, Y. Noma, A. Kida, Formation and degradation behaviors of brominated organic compounds and PCDD/Fs during thermal treatment of waste printed circuit boards, *Organohalogen Compd.* 70 (2008) 78-81.

[18] S.-i. Sakai, J. Watanabe, Y. Honda, H. Takatsuki, I. Aoki, M. Futamatsu, K. Shiozaki, Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts, *Chemosphere* 42 (2001) 519-531.

- [19] M. Blazsó, Z. Czégény, C. Csoma, Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 64 (2002) 249-261.
- [20] F. Barontini, K. Marsanich, L. Petarca, V. Cozzani, Thermal degradation and decomposition products of electronic boards containing BFRs, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4186-4199.
- [21] F. Barontini, V. Cozzani, Formation of hydrogen bromide and organobrominated compounds in the thermal degradation of electronic boards, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 77 (2006) 41-55.
- [22] G. Grause, M. Furusawa, A. Okuwaki, T. Yoshioka, Pyrolysis of tetrabromobisphenol-A containing paper laminated printed circuit boards, *Chemosphere* 71 (2008) 872-878.
- [23] C. Quan, A. Li, N. Gao, Research on pyrolysis of PCB waste with TG-FTIR and Py-GC/MS, *J. Therm. Anal. Calorim.* 110 (2012) 1463-1470.
- [24] Y.-C. Lai, W.-J. Lee, H.-W. Li, L.-C. Wang, G.-P. Chang-Chien, Inhibition of Polybrominated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran Formation from the Pyrolysis of Printed Circuit Boards, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 957-962.
- [25] H. Duan, J. Li, Y. Liu, N. Yamazaki, W. Jiang, Characterization and inventory of PCDD/Fs and PBDD/Fs emissions from the incineration of waste printed circuit board, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 6322-6328.
- [26] H. Duan, J. Li, Y. Liu, N. Yamazaki, W. Jiang, Characterizing the emission of chlorinated/brominated dibenzo-p-dioxins and furans from low-temperature thermal processing of waste printed circuit board, *Environ. Pollut.* 161 (2012) 185-191.
- [27] B.K. Gullett, W.P. Linak, A. Touati, S.J. Wasson, S. Gatica, C.J. King, Characterization of air emissions and residual ash from open burning of electronic wastes during simulated rudimentary recycling operations, *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 9 (2007) 69-79.
- [28] J. Moltó, R. Font, A. Gálvez, J.A. Conesa, Pyrolysis and combustion of electronic wastes, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 84 (2009) 68-78.
- [29] J. Moltó, S. Egea, J.A. Conesa, R. Font, Thermal decomposition of electronic wastes: Mobile phone case and other parts, *Waste Manage.* 31 (2011) 2546-2552.
- [30] N. Ortuño, J. Moltó, S. Egea, R. Font, J.A. Conesa, Thermogravimetric study of the decomposition of printed circuit boards from mobile phones, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 103 (2013) 189-200.
- [31] I. Aracil, R. Font, J.A. Conesa, Semivolatile and volatile compounds from the pyrolysis and combustion of polyvinyl chloride, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 74 (2005) 465-478.

- [32] European Council, Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste, (2000) DOUE L 332 91 - 111.
- [33] I. Aracil, R. Font, J.A. Conesa, Thermo-oxidative decomposition of polyvinyl chloride, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 74 (2005) 215-223.
- [34] I. Aracil, R. Font, J.A. Conesa, Chlorinated and Nonchlorinated Compounds from the Pyrolysis and Combustion of Polychloroprene, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4169-4175.
- [35] US EPA, Method 26. Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources. Non-isokinetic method., SW-846 (1994) Washington, D.C.
- [36] US EPA, Method 8270D. Semivolatile organic compounds by GC/MS, SW-846 (2007) Washington, D.C.
- [37] US EPA, Handbook for air toxic emission inventory development. Volume I: Stationary sources, EPA-454/B-98-002 (1998) Research Triangle Park, NC 27711.
- [38] B. Wyrzykowska, D. Tabor, B.K. Gullett, Same-sample determination of ultratrace levels of polybromodiphenylethers, polybromodibenzo-p-dioxins/furans, and polychlorodibenzo-p-dioxins/furans from combustion flue gas, *Anal. Chem.* 81 (2009) 4334-4342.
- [39] US EPA, Method 1613. Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS, SW-846 (1994) Washington, D.C.
- [40] US EPA, in, United States Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Washington, D.C., 2010.
- [41] Y.-q. Jin, L. Tao, Y. Chi, J.-h. Yan, Conversion of bromine during thermal decomposition of printed circuit boards at high temperature, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 707-712.
- [42] J. Wang, E.J. Anthony, CO oxidation and the inhibition effects of halogen species in fluidised bed combustion, *Combustion Theory and Modelling* 13 (2009) 105-119.
- [43] N. Ortuño, J. Moltó, J.A. Conesa, R. Font, Formation of brominated pollutants during the pyrolysis and combustion of tetrabromobisphenol A at different temperatures, *Environ. Pollut.* 191 (2014) 31-37.
- [44] J.A. Conesa, A. Fullana, R. Font, Tire pyrolysis: Evolution of volatile and semivolatile compounds, *Energ. Fuel.* 14 (2000) 409-418.
- [45] J.A. Conesa, R. Font, A. Fullana, I. Martín-Gullón, I. Aracil, A. Gálvez, J. Moltó, M.F. Gómez-Rico, Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 84 (2009) 95-102.
- [46] M. Blazsó, Studies on diol modified epoxy resins by analytical pyrolysis, *Polymer* 32 (1991) 590-596.

- [47] C.S. Evans, B. Dellinger, Mechanisms of Dioxin Formation from the High-Temperature Pyrolysis of 2-Bromophenol, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 5574-5580.
- [48] C.S. Evans, B. Dellinger, Mechanisms of Dioxin Formation from the High-Temperature Oxidation of 2-Bromophenol, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2128-2134.
- [49] C.F. Melius, M.E. Colvin, N.M. Marinov, W.J. Pit, S.M. Senkan, Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C₅H₅ cyclopentadienyl moiety, Symposium (International) on Combustion 26 (1996) 685-692.
- [50] K. Ballschmiter, I. Braunmiller, R. Niemczyk, M. Swerev, Reaction pathways for the formation of polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and --dibenzofurans (PCDF) in combustion processes: II. Chlorobenzenes and chlorophenols as precursors in the formation of polychloro-dibenzodioxins and --dibenzofurans in flame chemistry, *Chemosphere* 17 (1988) 995-1005.
- [51] M. van den Berg, L.S. Birnbaum, M. Denison, M. De Vito, W. Farland, M. Feeley, H. Fiedler, H. Hakansson, A. Hanberg, L. Haws, M. Rose, S. Safe, D. Schrenk, C. Tohyama, A. Tritscher, J. Tuomisto, M. Tysklind, N. Walker, R.E. Peterson, The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds, *Toxicol. Sci.* 93 (2006) 223-241.
- [52] M. van den Berg, M.S. Denison, L.S. Birnbaum, M. DeVito, H. Fiedler, J. Falandysz, M. Rose, D. Schrenk, S. Safe, C. Tohyama, A. Tritscher, M. Tysklind, R.E. Peterson, Polybrominated Dibenzo-p-dioxins (PBDDs), Dibenzofurans (PBDFs) and Biphenyls (PBBs) - Inclusion in the Toxicity Equivalency Factor Concept for Dioxin-like Compounds, *Toxicol. Sci.* (2013).
- [53] J. Ebert, M. Bahadir, Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress, *Environment International* 29 (2003) 711-716.
- [54] G. Söderström, S. Marklund, PBCDD and PBCDF from Incineration of Waste-Containing Brominated Flame Retardants, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 1959-1964.
- [55] P.M. Lemieux, E.S. Stewart, J.V. Ryan, Pilot-scale studies on the effect of bromine addition on the emissions of chlorinated organic combustion by-products, *Waste Manage. (Oxford)* 22 (2002) 381-389.
- [56] J.A. Conesa, A. Galvez, R. Font, A. Fullana, Formation of pollutants at intermediate oxygen level in sewage sludge combustion, *Organohalogen Compd.* 69 (2007) 1317-1320.

Supporting information

Pollutant emissions during pyrolysis and combustion of waste printed circuit boards, before and after metal removal

Nuria Ortuño, Juan A. Conesa, Julia Moltó, Rafael Font

Chemical Engineering Department, University of Alicante, P.O. Box 99, E-03080 Alicante (Spain)

Table S1. Yields of semivolatile compounds in pyrolysis and combustion experiments ('P' and 'C' runs) at two different temperatures (600 and 850 °C) for the "PCB" sample (printed circuit board) and the "nmf-PCB" sample (non-metallic fraction of PCB).

EXPERIMENT	P600		C600		P850		C850	
SAMPLE	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB
COMPOUND	mg compound/kg sample (ppm)							
ethylbenzene	100	150	30	-	60	-	-	-
m-xylene	40	110	10	-	310	540	-	-
phenylacetylene	-	-	-	-	590	1180	-	-
styrene	780	1050	40	90	1670	2910	-	-
o-xylene	40	110	-	-	200	420	-	-
p-benzoquinone	-	-	150	1520	-	-	-	-
isopropylbenzene	120	240	-	-	-	-	-	-
bromobenzene	20	40	50	90	30	300	-	-
benzaldehyde	10	40	280	530	-	-	60	140
2,3-dihydrobenzofuran	50	130	-	-	-	-	-	-
1,3,5-trimethylbenzene	60	130	-	-	40	80	-	-
aniline	110	540	-	-	160	50	-	-
1,3-dibromopentane	-	-	-	-	-	-	20	-
phenol	27740	53660	7380	24200	2800	6620	-	-
benzonitrile	-	-	-	-	390	870	-	-
benzofuran	1990	2700	680	1350	2390	3640	-	-
o-isopropyltoluene	40	80	-	-	-	-	-	-
p-isopropyltoluene	180	250	-	-	-	-	-	-
p-ethyltoluene	-	-	-	-	1480	2120	-	-
2-methylphenol	1820	2970	-	-	-	-	-	-
phenyl acetate	280	370	-	-	-	-	-	-
4-methylphenol	610	1710	-	-	-	-	-	-
m-ethylstyrene	-	-	170	250	470	-	30	270
p-ethylstyrene	-	-	60	90	190	-	10	90
2-methylbenzofuran	990	1050	60	80	470	750	-	-
2-ethylphenol	150	240	-	-	-	-	-	-
2,5-dimethylphenol	120	140	-	-	-	-	-	-
azulene	-	-	-	-	210	200	-	-
4-ethylphenol	590	1070	-	-	-	-	-	-
2-bromo-4-methylphenol	-	-	30	50	-	-	-	-
m-isopropylphenol	2620	3740	-	-	-	-	-	-
2,3-dihydro-3,3-dimethyl-1H-inden-1-one	200	230	-	-	-	-	-	-
2-bromo-4-chlorophenol	-	-	-	150	-	-	-	-
p-isopropenylphenol	460	1210	-	-	-	-	-	-
1-methylnaphthalene	-	-	-	-	340	670	-	-
2-methylnaphthalene	-	-	-	-	380	760	-	-
5-bromo-2-methylbenzofuran	-	-	10	-	-	-	-	-
1-(3-bromo-4-hydroxyphenyl)ethanone	320	350	-	-	-	-	-	-
biphenyl	130	270	50	130	760	1550	-	-
1,4-bis(bromomethyl)-benzene	-	-	20	-	-	-	-	-

Table S1. (cont.)

EXPERIMENT	P600		C600		P850		C850	
SAMPLE	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB
COMPOUND	mg compound/kg sample (ppm)							
diphenylmethane	70	150	-	-	120	220	-	-
o-hydroxybiphenyl	70	180	-	-	-	-	-	-
dibenzofuran	80	170	160	410	560	1320	-	-
4,4'-dimethylbiphenyl	50	110	-	-	120	230	-	-
xanthene	40	60	-	-	-	-	-	-
p-hydroxybiphenyl	820	2210	90	520	-	-	-	-
4-bromophenyl phenyl ether	40	70	20	100	-	-	-	-
1-phenylnaphthalene	-	-	-	-	120	320	-	-
xanthone	-	-	60	160	-	-	-	-
diphenyl sulfone	20	-	-	-	-	-	-	-
2-phenylnaphthalene	-	-	-	-	250	590	-	-
4,4'-methylenebisphenol	70	400	-	-	-	-	-	-
diphenylbutadiyne	-	-	-	-	240	690	-	-
4,4'-ethylenedibisphenol	380	1020	-	-	-	-	-	-
bisphenol A	860	2360	-	-	-	-	-	-
benzo(a)fluorene	-	-	-	-	320	800	-	-
benzo(c)fluorene	-	-	-	-	270	650	-	-
bromobisphenol A	340	1210	-	-	-	-	-	-
benzo(c)phenanthrene	-	-	-	-	150	410	-	-
dibromobisphenol A	330	930	-	-	-	-	-	-
tribromobisphenol A	60	170	-	-	-	-	-	-
TOTAL	42800	81620	9350	29720	15090	27890	120	500
16 priority PAHs								
naphthalene	39	73	28	57	5790	11320	1	3
acenaphthylene	3	-	2	2	2170	6240	-	-
acenaphthene	-	-	-	-	28	63	-	-
fluorene	22	62	-	-	750	1450	-	-
phenanthrene	9	21	6	17	1470	3080	-	-
anthracene	4	9	1	2	310	500	-	-
fluoranthene	-	-	-	-	210	510	-	-
pyrene	-	-	-	-	120	310	-	-
benzo(a)anthracene	-	-	-	-	230	520	-	-
chrysene	-	-	-	-	210	570	-	-
benzo(b)fluoranthene	-	-	-	-	53	190	-	-
benzo(k)fluoranthene	-	-	-	-	46	150	-	-
benzo(a)pyrene	-	-	-	-	62	190	-	-
indeno(1,2,3-cd)pyrene	-	-	-	-	27	73	-	-
dibenz(a,h)anthracene	-	-	-	-	27	85	-	-
benzo(g,h,i)perylene	-	-	-	-	17	61	-	-
TOTAL	76	164	37	78	11522	25313	1	3

(-): not detected or < 1 ppm

Table S2. Yields of chlorinated benzenes (ClBzs) in pyrolysis and combustion experiments ('P' and 'C' runs) at two different temperatures (600 and 850 °C) for the "PCB" sample (printed circuit board) and the "nmf-PCB" sample (non-metallic fraction of PCB).

EXPERIMENT	P600		C600		P850		C850	
SAMPLE	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB
COMPOUND	mg compound/kg sample (ppm)							
monoClBz	-	-	14	-	7.4	19	-	17
1,3-diClBz	-	0.36	-	2.6	-	-	-	-
1,4-diClBz	0.02	-	-	-	-	0.30	-	-
1,5-diClBz	0.01	0.06	-	7.6	-	0.28	-	-
1,3,5-triClBz	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4-triClBz	-	-	2.9	7.4	-	14	-	-
1,2,3-triClBz	-	-	-	1.5	-	-	-	-
1,2,3,5-+1,2,4,5-tetraClBz	-	-	0.20	0.49	-	-	0.01	-
1,2,3,4-tetraClBz	-	-	-	0.70	0.01	0.03	-	-
pentaClBz	-	-	-	0.36	-	0.03	-	-
hexaClBz	-	-	-	0.18	-	-	-	-
TOTAL	0.03	0.42	17	21	7.4	34	0.01	17

(-): not detected or < 0.01 ppm

Table S3. Yields of chlorinated phenols (ChPhs) in pyrolysis and combustion experiments ('P' and 'C' runs) at two different temperatures (600 and 850 °C) for the "PCB" sample (printed circuit board) and the "nmf-PCB" sample (non-metallic fraction of PCB).

EXPERIMENT	P600		C600		P850		C850	
SAMPLE	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB	PCB	nmf-PCB
COMPOUND	mg compound/kg sample (ppm)							
2-ClPh	13	95	12	106	-	-	-	-
3-+4-ClPh	-	9.0	-	33	-	-	-	-
2,4-diClPh	-	3.7	0.20	10	-	-	-	-
2,5-diClPh	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-diClPh	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-diClPh	-	5.8	0.10	12	-	-	-	-
3,5-diClPh	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4-diClPh	-	-	-	0.47	-	-	-	0.43
2,3,5-triClPh	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,6-triClPh	0.35	1.0	-	9.7	-	-	-	0.08
2,4,5-triClPh	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4-triClPh	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,6-triClPh	-	-	-	0.09	0.16	6.8	-	-
3,4,5-triClPh	-	-	0.76	2.1	-	-	-	-
2,3,5,6-tetraClPh	-	-	-	-	-	-	0.17	0.03
2,3,4,5-tetraClPh	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,4,6-tetraClPh	-	-	-	0.35	-	-	-	-
pentaClPh	0.03	-	-	0.10	-	0.01	-	-
TOTAL	13	114	13	175	0.16	6.9	0.17	0.54

(-): not detected or < 0.01 ppm



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXO V



Universitat d'Alacant

Artículo V. Emissions of PBDD/Fs, PCDD/Fs and PBDEs from flame-retarded high-impact polystyrene under thermal stress

ORTUÑO, N.; LUNDSTEDT, S.; LUNDIN, L.

Pendiente de publicación.

Emissions of PBDD/Fs, PCDD/Fs and PBDEs from flame-retarded high-impact polystyrene under thermal stress

Nuria Ortuño^{a,b}, Staffan Lundstedt^a, Lisa Lundin^a

^a Department of Chemistry, Umeå University, SE 901 87 Umeå, Sweden.

^b Permanent address: Department of Chemical Engineering, Alicante University, P.O. Box 99, E 03080 Alicante, Spain.

Abstract

The emissions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) and their chlorinated analogues (PCDD/Fs) during the thermal treatment of a high impact polystyrene (HIPS) TV casing were investigated. The halogenated compounds were analyzed in the original material and in the gases emitted during its treatment at temperatures between 50 and 250 °C. DecaBDE was the primary PBDE in the TV casing, which also contained high levels of PBDFs (ppm range). At the lower treatment temperatures, non-modified PBDEs evaporated from the samples. Conversely, at 200 °C or above, debromination reactions led to the formation of additional tri- through nonaBDE. The formation of new PBDD/Fs was also detected in the gas phase when the plastic was heated to 200 or 250 °C, with higher yields of furans than dioxins. This appreciably increased the toxic equivalent (TEQ) levels of the gas phase relative to those seen in the untreated sample. In all cases, the levels and TEQ contributions from PCDD/Fs were negligible compared to those for brominated analogues.

Keywords: thermal transformation, HIPS, BFRs, PBDEs, PBDD/Fs, PCDD/Fs

1. INTRODUCTION

Enormous quantities of electrical and electronic products are disposed of around the world every day. This e-waste is of major environmental concern due to the toxicity of some of its components (Herat, 2008) such as brominated flame retardants (BFRs). According to the European Flame Retardants Association

(EFRA), the electronics industry is the largest consumer of BFRs; it uses them in computers, printed circuit boards and components such as connectors, plastic cabinets and cables. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have been extensively used for this purpose, mainly in the form of additive flame retardants that are not chemically bound to the plastic and are therefore comparatively readily released into the environment (Tasaki et al., 2004).

Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) are present as impurities in technical BFR mixtures, particularly in PBDE mixtures (Hanari et al., 2006), and may leak along with the BFRs from the flame-retarded products during their lifetime. In addition, PBDEs may be transformed into PBDD/Fs during combustion processes or under thermal stress such as that caused by extrusion, molding or shredding (Weber and Kuch, 2003), which may occur during production or recycling. The total quantity of PBDD/Fs formed during thermal processes depends largely on the abundance of precursor compounds and the specific conditions of the thermal treatment. Precursors that can form PBDD/Fs by a simple elimination step (e.g. PBDEs) are thus most prone to form PBDD/Fs (Weber and Kuch, 2003). In fact, when PBDEs are used as flame retardants, reactions involving the condensation or recombination of fragments are one of the main reasons for the presence of PBDD/Fs in thermally treated plastics (Ebert and Bahadir, 2003).

Recent studies (Duan et al., 2012) have shown that the combustion of brominated and chlorinated compounds is the main source of dioxins (Söderström and Marklund, 2002; Barontini et al., 2005; Lai et al., 2006; Gullett et al., 2007; Altarawneh et al., 2009). However, there have been relatively few empirical studies on dioxin formation during the conventional dismantling and processing of e-waste. There is a particular lack of information relating to low-temperature thermal processing and PBDD/F emissions (Duan et al., 2012).

The aim of this study was to examine the emissions of PBDEs, PBDD/Fs and PCDD/Fs from flame-retarded high impact polystyrene (HIPS) in the back cover of a TV set when heated to temperatures between 50 and 250 °C, which are similar to the temperatures the polymer may reach during production (e.g. extrusion and molding) and recycling processes (e.g. hammer milling, impact grinding, granulation, etc.), as well as during accidental overheating (e.g. partial fires).

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Samples

Pieces of flame-retarded HIPS from a TV back cover produced in the early 90's were used in this study. The elemental composition of the cover is provided in the

Supplementary material (Table S1). Its relatively high contents of bromine (Br, 9.2 wt %) and antimony (Sb, 4.1 wt %) are probably due to the flame retardants in its plastics. BFRs are usually added to polymers in high proportions, and antimony trioxide (Sb_2O_3) is often used in combination with BFRs and other halogenated flame retardants due to the synergistic effects obtained (WHO, 1997).

2.2. Experimental setup and sampling

The thermal treatment experiments were carried out in a vertical stainless steel reactor (diameter 75 mm, length 750 mm) that is described in detail elsewhere (Lundin et al., 2011). For each run, once the desired temperature (i.e. 50, 100, 150, 200 or 250 °C) had been reached, a crucible containing the sample (a 10 g piece of the TV plastic, supported on quartz glass wool), was placed in the middle of the reactor. Air was introduced into the reactor via a constant downward flow (1.35 L/min), and the outgoing gases were sampled continuously over 30 minutes. Experiments were performed in duplicate at each temperature, along with two blank runs at 150 and 250 °C. Measurements of the temperature in the gas phase during the experiments showed that the desired temperature was maintained within ± 5 °C, with one exception: during the second run at 150 °C, the temperature fluctuated between 100 and 150 °C during the first 10 minutes. This increased the variation in the results obtained for these replicates as shown in Section 3.

During each experiment, the gas phase was continuously sampled using the cooled probe polyurethane foam (PUF) plug technique according to the EN 1948:1-3 standards (European Committee for Standardization, 2006).

2.3. Analytical procedure

All samples, including samples of the original TV casing and the emission samples, were analyzed with respect to PBDEs, PBDD/Fs and PCDD/Fs.

The analytical method allowed for the congener-specific determination of 10 tri- to decabrominated diphenyl ethers and the corresponding total PBDE content. The samples were also analyzed for 17 different 2,3,7,8-substituted tri- to octaBDD/F congeners and total PBDD/F content. Finally, the PCDD/F analysis included the quantitative determination of 23 different 2,3,7,8-substituted mono- to octaCDD/F congeners and the corresponding total homologues.

Flue gas condensates and impinger solutions were combined and diluted to 2 L with Milli-Q water. The mixture was filtered through a glass fiber prefilter combined with a membrane filter (0.45 μm pore size) and then extracted through a C_{18} solid-phase extraction disk (SPE) (Envi-Disk, Supelco). The prefilter, membrane

filter, SPE disk, aerosol filter, and PUF were extracted in a Soxhlet-Dean-Stark apparatus with 400 mL toluene for 24 hours to efficiently recover all target compounds. Untreated TV casing samples were dissolved in tetrahydrofuran, treated in an ultrasonic bath for 60 minutes to ensure dissolution and extracted overnight at room temperature; the polymer was precipitated by n-hexane addition and removed by filtration. Prior to extraction, samples were spiked with a $^{13}\text{C}_{12}$ -labeled multi-analyte internal standard (IS) solution. All extracts were concentrated down to 1 mL by rotary evaporation.

The extracts were purified and fractionated on two sequential gravity fed liquid chromatography columns. First, the extract and 3 x 1 mL n-hexane rinses were applied to a 16 mm i.d. multi-layer silica gel column, consisting of 3 g of basic silica gel (SiO_2 , 70-230 mesh, Merck, thoroughly mixed with 20 % KOH (w/w) dissolved in methanol, then washed with methanol and dichloromethane), 1.4 g of silica gel (SiO_2 , 70-230 mesh, Merck, washed with methanol and dichloromethane and thermally activated at 130 °C), 4 g of acid silica gel (activated SiO_2 , 70-230 mesh, Merck, thoroughly mixed with 40 % H_2SO_4 (w/w)), and 3 g of anhydrous Na_2SO_4 . The column was eluted with 130 mL of n-hexane, and the eluate was collected and concentrated down to 1 mL using a TurboVap II concentration workstation (Zymark Corp.). Then, this eluate and 3 x 1 mL n-hexane rinses were applied to a 16 mm i.d. Florisil[®] column containing 5 g of Florisil[®] (deactivated with 1 % H_2O) and topped with 3 g of anhydrous Na_2SO_4 . In this column, PBDEs were eluted with 90 mL of n-hexane after which PBDD/Fs and PCDD/Fs were eluted with 150 mL n-hexane:DCM (40:60 v/v). Both fractions were concentrated in 40 μL tetradecane using the TurboVap II station and subjected to a nitrogen blow-down for final sample concentration.

The final samples were analyzed for the target compounds in three separate HRGC/HRMS runs using a Waters AutoSpec ULTIMA NT 2000D high resolution mass spectrometer. PCDD/Fs were separated on a DB5-MS column (60 m x 0.25 mm x 0.25 μm) under the following conditions: splitless injection at 280 °C and GC oven temperature programmed at 190 °C (2 min hold), 3 °C/min to 278 °C and 10 °C/min to 315 °C (5 min hold). PBDD/Fs and PBDEs were separated on a shorter DB5-MS column (15 m x 0.25 mm x 0.10 μm) using the following conditions: PTV injection (in pulsed splitless mode) programmed from 190 °C to 320 °C at 700 °C/min and GC oven temperature programmed at 190 °C (1 min hold) and 7 °C/min to 320 °C (4 min hold).

All compounds were quantified using the isotope dilution method. Recoveries of the spiked IS-compounds were calculated using a recovery standard (RS) solution

that was added to the samples before injection into the gas chromatograph. PCDD/F and PBDD/F recoveries were well within the limits specified in EN 1948:1-3 (European Committee for Standardization, 2006): 30 – 150 % for tetra- to hexa-substituted congeners and 20 – 150 % for hepta- to octa-substituted congeners with the exception of monoCDFs, for which recoveries of 12 – 16 % were achieved. The recoveries of PBDEs met the criteria specified in US-EPA method 1614 (US EPA, 2007): 25 – 150 % for tri- to nonaBDE and 20 – 200 % for decaBDE.

Care was taken to avoid directly exposing samples to light during all experiments and analytical steps in order to prevent the photodegradation of brominated compounds.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. TV casing

3.1.1. PBDE concentrations

Only small amounts of the tri- to hexabrominated PBDEs were detected in the TV casing (Table 1). The most abundant congeners were hepta- to decaBDEs, with BDE-209 accounting for 67 % of the total PBDE content. The presence and relative abundances of these congeners suggests that the material was manufactured using a commercial DecaBDE mixture as the flame retardant (Alaei et al., 2003; La Guardia et al., 2006), although technical DecaBDE mixtures usually contain more than 90 % BDE-209. The higher amounts of octa- and nonabrominated congeners found in the TV casing in this study may be due to the transformation of the PBDEs originally present in the product (Kajiwara et al., 2008).

3.1.2. PBDE homologue profiles

The plastic casing contained large quantities of PBDEs, exceeding the limit of 0.1 wt % established in the RoHS Directive (European Commission, 2011). DecaBDE accounted for 60% of the total PBDE content of the TV casing (Figure 1). NoBDE and oCBDE were also present, accounting for 25 - 30 % and 9 - 14 %, respectively, of the total PBDE content in the duplicate runs. Minor amounts of less heavily brominated diphenyl ether homologues were also detected (around 5 000 ng/g in total).

Table 1. PBDE congeners (ng/g) in the flue gas samples (normalized against the amount of heated plastic) and in the untreated TV casing samples. Results for duplicate runs are shown in each case.

	50 °C		100 °C		150 °C		200 °C		250 °C		untreated	
TtBDE #28	0.01	0.01	0.03	0.04	2.6	1.2	35	200	11000	18000	76	71
TeBDE #47	0.25	0.45	1.0	0.56	2.9	2.4	27	130	2800	5500	18	15
PeBDE #99	0.42	0.68	3.6	1.0	1.7	6.9	67	360	2200	5200	9.1	9.5
PoBDE #100	0.09	0.14	0.67	0.22	0.32	1.3	29	170	1700	3800	1.7	1.9
HxBDE #153	0.06	0.22	0.79	0.26	2.9	1.3	240	970	2600	6900	300	280
HxBDE #154	0.05	0.09	0.63	0.16	0.35	1.0	310	1600	3700	11000	6.9	4.0
HpBDE #183	0.02	0.15	0.06	0.20	11	0.38	1400	4600	4200	19000	3800	3400
OoBDE #196	0.02	0.05	0.03	0.17	84	0.39	1700	4300	3000	13000	120000	55000
NoBDE #206	0.10	0.08	0.05	0.38	530	1.0	2700	6000	6000	16000	210000	200000
DeBDE #209	6.0	4.0	25	24	4000	21	1600	5000	33000	27000	680000	520000
Total PBDEs	7.0	5.9	32	27	4600	37	8100	23000	70000	130000	1010000	780000

Table 2. Contents of PBDD/F congeners and total PCDD/Fs (ng/g) in the flue gas samples (normalized against the amount of heated plastic) and the original IV casing samples (duplicate runs).

	WHO ₂₀₀₅ -TEF										untreated				
	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	4300	3100	1300	720	9400	24000	16000	4200	9.3	8.4
2,3,8-TrIBDF	0.002	0.02	0.003	0.02	0.15	0.03	20	110	3200	4300	3100	1300	740	1.4	1.3
2,3,7,8-TeBDF	0.1	0.003	0.003	0.02	0.09	0.02	67	340	3000	3100	3100	1300	740	6.3	5.2
1,2,3,7,8-PeBDF	0.03	0.003	0.002	0.007	0.08	0.02	100	370	740	1300	1300	1300	740	1.4	1.3
2,3,4,7,8-PeBDF	0.3	0.001	0.007	0.001	0.13	0.02	75	320	720	1200	1200	1200	720	3.3	3.5
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.1	0.002	0.008	0.005	0.6	0.06	760	2300	9400	13000	13000	13000	9400	31	34
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.01	0.02	0.02	0.07	7.4	0.15	6100	10000	24000	31000	31000	31000	24000	1200	1200
OBDF	0.0003	0.03	0.02	0.01	21	0.10	4700	5000	13000	16000	16000	16000	13000	4200	3900
1,3,7+1,3,8-TrIBDD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,3,7-TrIBDD	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.39	4.9	5.9	5.9	5.9	4.9	nd	nd
2,3,7,8-TeBDD	1	nd	nd	nd	0.001	0.001	1.3	5.7	140	150	150	150	140	nd	nd
1,2,3,7,8-PeBDD	1	nd	nd	nd	0.003	0.001	2.4	8.0	120	110	110	110	120	nd	nd
1,2,3,4,7,8+1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.1	nd	nd	nd	0.03	0.002	nd	2.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1,2,3,7,8,9-HxBDD	0.1	nd	nd	nd	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	0.01	nd	nd	nd	0.26	0.001	3.1	5.7	9.8	7.60	7.60	7.60	9.8	nd	nd
OBDD	0.0003	nd	nd	nd	4.6	nd	30	36	130	120	120	120	130	89	66
Total PBDFs	0.06	0.11	0.04	0.22	29	0.40	12000	18000	54000	70000	70000	70000	54000	5300	5200
Total PBDDs	nd	nd	nd	nd	4.9	0.005	37	58	400	390	390	390	400	89	66
Total PBDD/Fs	0.05	0.11	0.04	0.22	34	0.41	12000	18000	54000	70000	70000	70000	54000	5600	5300
Total WHO₂₀₀₅-TEQ (PBDD/Fs)	0.0011	0.0060	0.0010	0.0090	0.210	0.020	170	490	2000	2600	2600	2600	2000	18	18
Total PCDFs	0.28	0.35	0.39	0.32	0.39	0.30	0.51	0.74	0.60	0.86	0.86	0.86	0.60	24	24
Total PCDDs	0.001	0.004	0.001	0.007	0.005	0.002	0.002	0.004	nd	nd	nd	nd	nd	0.07	0.01
Total PCDD/Fs	0.28	0.35	0.39	0.33	0.40	0.30	0.51	0.74	0.60	0.86	0.86	0.86	0.60	24	24
Total WHO₂₀₀₅-TEQ (PCDD/Fs)	0.0004	0.0007	0.0005	0.0007	0.0003	0.0005	0.0028	0.0100	0.0300	0.0500	0.0500	0.0500	0.0300	0.0029	0.0040

nd: not detected or <LOD

3.1.3. PBDD/F concentrations

As shown in Table 2, the average 2,3,7,8-substituted PBDD/F content of the TV casing was 5 450 ng/g, with furans accounting for more than 98% of the total. The most prevalent congeners were OBDF and 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF; the only brominated dioxin detected was OBDD. The PBDD/F content of the untreated sample is similar to the values reported by other authors (Sakai et al., 2001), who measured PBDD/F contents of 3 000 ng/g in waste TV casing materials manufactured between 1987 and 1995.

3.1.4. PBDD/F homologue profiles

As illustrated in Figure 2, the total PBDD/F content of the TV casing ranged from 6 700 to 7 000 ng/g and was completely dominated by furans (99 %). OBDD was the only PBDD congener found in this sample whereas furans with every possible degree of bromination (i.e. tri- through octa-) were detected, with OBDF (59 – 60 %) and HpBDF (17 – 18 %) being the most abundant homologues. The PBDD/Fs present in the plastic probably had multiple origins: some would have been present as impurities in the technical PBDE-mixtures used (Hanari et al., 2006), some would have been formed during the production of the plastic cover (Luijk et al., 1992), and others would have been formed by transformation processes arising from the everyday use of the TV (Kajiwara et al., 2008). Similar PBDD/F profiles have previously been observed in commercial DecaBDE mixtures (Ren et al., 2011).

3.2. Gas phase

3.2.1. PBDE concentrations

As shown in Table 1, at low treatment temperatures of 50 or 100 °C, decaBDE accounted for almost the entire PBDE content of the exhaust gases, suggesting that mainly unmodified PBDEs were emitted from the plastics under these conditions.

At 150 °C, BDE#206 (nona), #196 (octa) and #183 (hepta) start to emerge in the exhaust gases, indicating a slight debromination of BDE#209 at this temperature. At 200 °C, BDE#206, #196, and #183 were emitted at similar levels to BDE#209 and less brominated congeners also started to appear, indicating further debromination. Finally, at 250 °C all PBDEs were emitted in larger amounts than at the lower temperatures. While BDE#209 and BDE#28 dominated the pattern, the other six congeners were emitted in equal amounts. Treatment at 250 °C thus seems to cause both extensive emissions of the original flame retardants and extensive debromination.

Treatment at 250 °C increased PBDE emissions by an order of magnitude compared to the results observed at 200 °C, increasing the yields of every analyzed isomer.

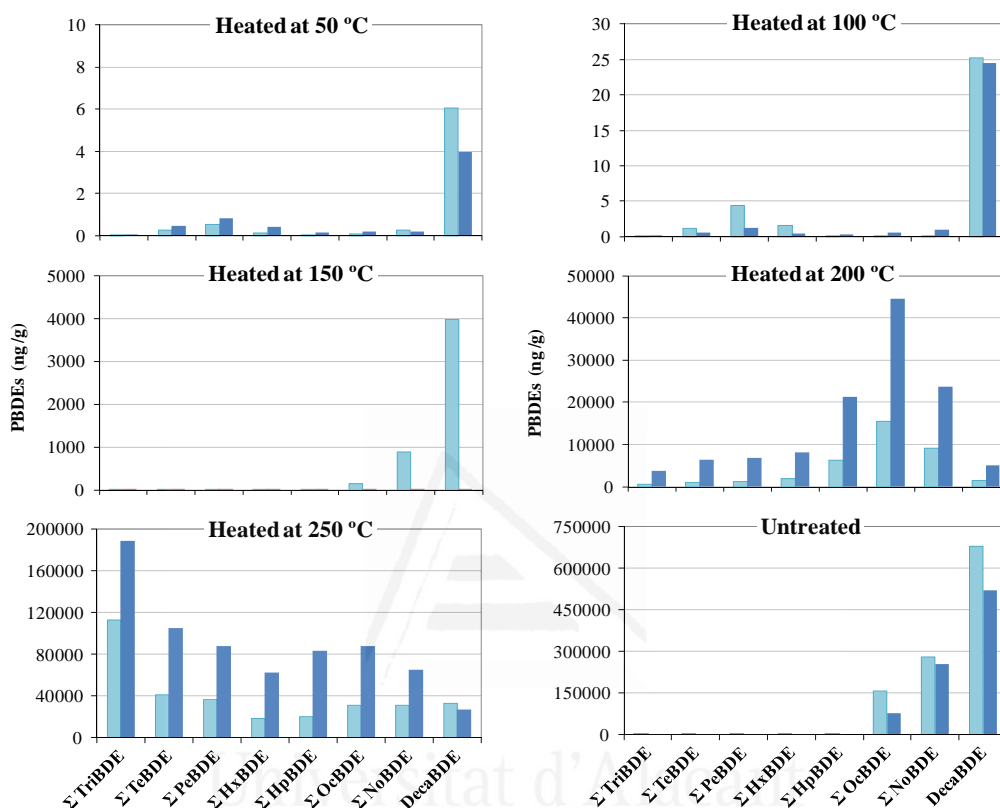


Figure 1. PBDE homologue profiles (ng/g) in the flue gas samples (normalized against the amount of heated plastic) and in the untreated TV casing samples (duplicate runs).

3.2.2. PBDE homologue profiles

The homologue profiles in the flue gas samples differed from the PBDE profile found in the original TV casing (Figure 1). At temperatures between 50 and 150 °C, PBDE emissions were dominated by decaBDE, indicating a release of unchanged PBDEs from the plastics. At higher temperatures there was a shift towards less brominated PBDEs, indicating the occurrence of debromination. At 200 °C, octaBDE was the most abundant congener (around 40 %), followed by nona- and heptaBDEs. At the highest temperature (250 °C), PBDE emissions increased by around a factor of ten compared to the second highest temperature and debrominated congeners became even more dominant in the homologue profile: triBDEs accounted for 27 – 34 % of the total PDBE content.

3.2.3. PBDD/F concentrations

As shown in Table 2, no 2,3,7,8-substituted PBDD congeners were detected at 50 or 100 °C and the amount of furans was low. At 150 °C 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF, OBDF and OBDD were present in the gas phase to a greater extent, in keeping with their abundance in the plastic, but their concentrations remained very low. Increasing the treatment temperature further to 200 °C increased the abundance of 2,3,7,8-substituted PBDF congeners in the gas phase to between 15 and 30 % of the total PBDF content, while 2,3,7,8-dioxins accounted for 29 – 42 % of the total PBDDs. The contribution of the 2,3,7,8-substituted congeners to the total PBDD/F content decreased at 250 °C (17 – 19 % for furans and 13 – 14 % for dioxins).

1,2,3,4,6,7,8-HpBDF, OBDF and OBDD dominated the PBDD/F profiles in the gas samples at all investigated temperatures, and at the higher temperatures (i.e. 200 and 250 °C) they were present at higher levels than in the untreated plastics, reflecting new PBDD/F formation. These were probably formed from PBDEs via the precursor pathway (Weber and Kuch, 2003). In a study on PBDD/F formation from PBDEs in electronic waste, Zennegg et al. (2014) also observed the formation of new PBDD/Fs in TV monitor samples heated at 225 °C for up to 10 min in a torque rheometer. However, the increase in that case was less pronounced than in our samples, probably because of the difference in treatment temperature and duration.

The WHO₂₀₀₅-TEQ concentration of PBDD/Fs in the TV casing was 18 ng/g, and treatment at 200 and 250 °C resulted in the release of 170 – 490 and 2 000 – 2 600 ng WHO₂₀₀₅-TEQ/g plastic, respectively. Depending on the temperature, 2,3,4,7,8-PeBDF, 1,2,3,4,7,8-HxBDF or 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF were the congeners that made the greatest contribution to the total toxicity. These results are in agreement with the findings of Duan et al. (2011), who reported emission factors for PBDD/Fs formed during the incineration of scrap printed circuit boards (PCBs). These researchers found that for untreated PCB samples, 1,2,3,4,7,8-HxBDF and 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF made the greatest contributions to the toxicity value (34 % and 55 % of the total TEQ PBDD/Fs, respectively) and these congeners, together with 2,3,4,7,8-PeBDF, were also the most toxic ones generated in samples heated to 250 °C.

3.2.4. PBDD/F homologue profiles

Heating the plastic caused both PBDFs and PBDDs to be emitted into the gas phase (Figure 2). As expected from a thermal process, furans were dominant in the

gas phase, with PBDDs accounting for only 10 % of the total PBDD/F content at 150 °C and less than 1.5 % at 200 and 250 °C.

No PBDDs were detected at 50 or 100 °C, while the PBDF concentrations under these conditions were below the ppb range. This indicates that at the lower treatment temperatures, the emissions from the plastic are mainly due to the evaporation of its original PBDF content, so the less brominated (i.e. more volatile) congeners are predominant in the gas phase.

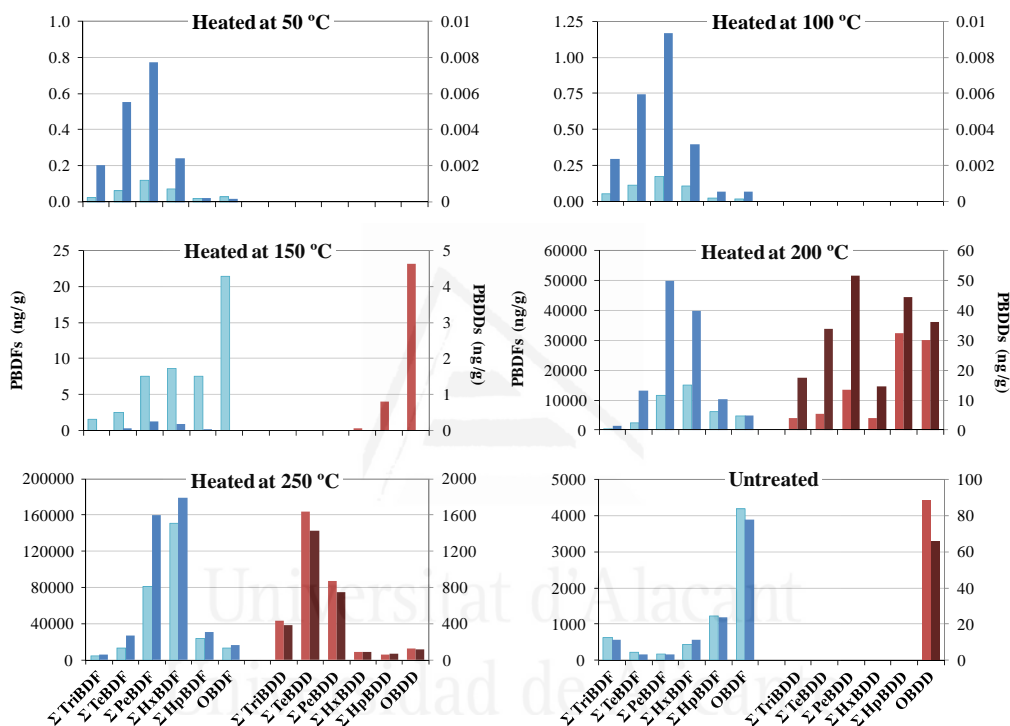


Figure 2. PBDD/F homologue profiles (ng/g) in the flue gas samples (normalized against the amount of heated plastic) and the original TV casing samples (duplicate runs). Furan levels are shown on the left-hand axes and dioxin levels on the right.

Raising the treatment temperature to 150 °C increased the emissions of brominated dioxins and furans, but the emitted concentrations were still lower than those in the plastic. In addition to the evaporation of the PBDD/Fs that were originally present in the material, some OBDD debromination occurred. Consequently, HxBDDs and HpBDDs were detected in the gas phase.

PBDF emissions increased sharply on raising the treatment temperature to 200 or 250 °C, by factors of 6-18 and 42-63, respectively, relative to their original concentrations in the plastic. There was also an increase in PBDD emissions, but it

was only at 250 °C that their total gas phase concentration exceeded the PBDD (OBDD) concentration in the plastic. These results indicate that no appreciable formation of PBDDs from PBDEs occurred at treatment temperatures of 200 °C or below.

Figure 2 shows that the PBDF homologue profiles were identical at 50 and 100 °C, became dominated by OBDF at 150 °C, and then shifted again at 200 and 250 °C to become dominated by penta- and hexa-brominated congeners. The PBDD homologue profile shifted as the treatment temperature increased: it consisted exclusively of hepta- and octabrominated dioxins at 150 °C but was dominated by tri-, tetra- and pentabrominated congeners at 250 °C.

Luijk et al. (1991) have previously conducted pyrolysis experiments using HIPS containing the DecaBDE/Sb₂O₃ flame retardant system. Their results also showed that the yields of PBDDs were considerably lower than those of PBDFs when the samples were thermally stressed. According to these authors, the radical depolymerisation process is stabilized by the brominated diphenyl ethers, which start to debrominate in the polymer melting phase and abstract hydrogens from the polymer backbone. The exchange of bromine and hydrogen in DecaBDE gives rise to more reactive (less brominated) PBDEs, thus enhancing PBDF formation. The high PBDF yields in the gas samples can also be explained by the presence of the synergist Sb₂O₃ (Dumler et al., 1990), since this metal oxide can catalyze the elimination of HBr/Br₂ in the condensation steps leading to the formation of PBDFs from PBDEs.

Different hypotheses have been proposed to account for the formation of PBDDs during PBDE thermolysis. In their comprehensive review of the formation pathways of PBDD/Fs from BFR in thermal processes, Weber et al. (2003) discuss two possible explanations. The first was proposed by Buser (1986) and Luijk et al. (1991), and invokes intra-molecular oxygen insertion to account for the formation of PBDDs from PBDEs. Conversely, Lenoir et al. (1994) postulated the degradation of PBDEs to polybrominated phenols and polybrominated benzenes followed by phenol dimerisation.

3.2.5.PCDD/F concentrations

In comparison to PBDD/Fs, the concentrations of the chlorinated analogues in both the original plastic and the flue gases were very low.

Even though the mean concentration of total chlorinated homologues measured in the TV casing was 125 ng/g, the PCDD/F emissions from the different runs remained below 10 ng/g for all treatment temperatures up to 200 °C and only rose to

42-56 ng/g at 250 °C. As was observed for the PBDD/Fs, PCDFs were much more abundant than PCDDs: dioxins accounted for only 1 % of the total PCDD/F content.

A mean of 3.45 pg WHO₂₀₀₅-TEQ PCDD/Fs /g plastic was determined for the TV casing (Table 2). The low temperature treatments (50-150 °C) produced lower emissions of PCDD/F-TEQ 200 °C had similar TEQ-levels to the plastic while treatment at 250 °C generated emissions with a ten-fold higher PCDD/F-TEQ value. In all cases, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF or 2,3,4,6,7,8-HxCDF were the congeners that made the greatest contribution (between 62 and 100 %) to the total TEQ value.

4. CONCLUSIONS

DecaBDE was the dominant PBDE detected in the TV casing. At lower temperatures, thermal stress caused an evaporation of unmodified PBDEs from the plastic. However, debromination reactions occurred at temperatures of 200 °C or above, causing the formation and emission of additional tri- through nonaBDEs.

The flue gases generated during thermal stressing of the samples at 200 and 250 °C contained great concentrations of PBDD/Fs, thereby confirming the role of PBDEs as precursors in the formation of brominated dioxins and furans. The emitted dioxin profile was dominated by furans. The PBDD/F homologue profile in the original TV casing was dominated by highly brominated PBDFs but those for the flue gas samples exhibited a shift towards less brominated congeners.

It can be concluded that the heating of the studied plastics produced high yields of PBDD/Fs, leading to higher TEQ values than in the original material. These results should be considered when assessing production or recycling processes for materials containing brominated flame retardants such as PBDEs because these emissions could pose a risk to workers and cause serious environmental pollution.

ACKNOWLEDGMENTS

Support for this work was provided by the Generalitat Valenciana (research project Prometeo/2009/043/FEDER) and a mobility grant by the University of Alicante (Spain) that enabled Nuria Ortuño to visit Umeå University.

REFERENCES

Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, Å., 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International* 29, 683-689.

Altarawneh, M., Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M., Mackie, J.C., 2009. Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Prog. Energy Combust. Sci.* 35, 245-274.

Barontini, F., Marsanich, K., Petarca, L., Cozzani, V., 2005. Thermal Degradation and Decomposition Products of Electronic Boards Containing BFRs. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 4186-4199.

Buser, H.R., 1986. Polybrominated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins: thermal reaction products of polybrominated diphenyl ether flame retardants. *Environ. Sci. Technol.* 20, 404-408.

Duan, H., Li, J., Liu, Y., Yamazaki, N., Jiang, W., 2011. Characterization and Inventory of PCDD/Fs and PBDD/Fs Emissions from the Incineration of Waste Printed Circuit Board. *Environ. Sci. Technol.* 45, 6322-6328.

Duan, H., Li, J., Liu, Y., Yamazaki, N., Jiang, W., 2012. Characterizing the emission of chlorinated/brominated dibenzo-p-dioxins and furans from low-temperature thermal processing of waste printed circuit board. *Environ. Pollut.* 161, 185-191.

Dumler, R., Lenoir, D., Thoma, H., Hutzinger, O., 1990. Thermal formation of polybrominated dibenzofurans and dioxins from decabromodiphenyl ether flame retardant: Influence of antimony(III) oxide and the polymer matrix. *Chemosphere* 20, 1867-1873.

Ebert, J., Bahadir, M., 2003. Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress. *Environment International* 29, 711-716.

EFRA, European Flame Retardants Association. <www.cefic-efra.com> (accessed August 2013).

European Commission, 2011. Official Journal of the European Commission. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast). European Commission, Brussels.

European Committee for Standardization, 2006. EN 1948:1-3. Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. Brussels.

Gullett, B.K., Linak, W.P., Touati, A., Wasson, S.J., Gatica, S., King, C.J., 2007. Characterization of air emissions and residual ash from open burning of electronic wastes during simulated rudimentary recycling operations. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 9, 69-79.

Hanari, N., Kannan, K., Okazawa, T., Kodavanti, P.R.S., Aldous, K.M., Yamashita, N., 2006. Occurrence of Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Dibenzo-p-dioxins, and Polybrominated Dibenzofurans as Impurities in Commercial Polybrominated Diphenyl Ether Mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4400-4405.

- Herat, S., 2008. Environmental impacts and use of brominated flame retardants in electrical and electronic equipment. *Environmentalist* 28, 348-357.
- Kajiwara, N., Noma, Y., Takigami, H., 2008. Photolysis Studies of Technical Decabromodiphenyl Ether (DecaBDE) and Ethane (DeBDethane) in Plastics under Natural Sunlight. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4404-4409.
- La Guardia, M.J., Hale, R.C., Harvey, E., 2006. Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant Mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6247-6254.
- Lai, Y.-C., Lee, W.-J., Li, H.-W., Wang, L.-C., Chang-Chien, G.-P., 2006. Inhibition of Polybrominated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofuran Formation from the Pyrolysis of Printed Circuit Boards. *Environ. Sci. Technol.* 41, 957-962.
- Lenoir, D., Zier, B., Bieniek, D., Kettrup, A., 1994. The influence of water and metals on PBDD/F concentration in incineration of decabromobiphenyl ether in polymeric matrices. *Chemosphere* 28, 1921-1928.
- Luijk, R., Govers, H.A.J., Nelissen, L., 1992. Formation of polybrominated dibenzofurans during extrusion of high-impact polystyrene/decabromodiphenyl ether/antimony(III) oxide. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2191-2198.
- Luijk, R., Wever, H., Olie, K., Govers, H.A.J., Boon, J.J., 1991. The influence of the polymer matrix on the formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and polybrominated dibenzofurans (PBDFs). *Chemosphere* 23, 1173-1183.
- Lundin, L., Aurell, J., Marklund, S., 2011. The behavior of PCDD and PCDF during thermal treatment of waste incineration ash. *Chemosphere* 84, 305-310.
- Ren, M., Peng, P.a., Cai, Y., Chen, D., Zhou, L., Chen, P., Hu, J., 2011. PBDD/F impurities in some commercial deca-BDE. *Environ. Pollut.* 159, 1375-1380.
- Sakai, S.-i., Watanabe, J., Honda, Y., Takatsuki, H., Aoki, I., Futamatsu, M., Shiozaki, K., 2001. Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere* 42, 519-531.
- Söderström, G., Marklund, S., 2002. PBCDD and PBCDF from Incineration of Waste-Containing Brominated Flame Retardants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1959-1964.
- Tasaki, T., Takasuga, T., Osako, M., Sakai, S.-i., 2004. Substance flow analysis of brominated flame retardants and related compounds in waste TV sets in Japan. *Waste Manage.* 24, 571-580.
- US EPA, 2007. SW-846. Method 1614. Brominated Diphenyl Ethers in Water Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS. United States Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Washington, D.C.

Weber, R., Kuch, B., 2003. Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment International* 29, 699-710.

WHO, 1997. Environmental Health Criteria 192: Flame Retardants - A general introduction. International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland.

Zennegg, M., Schluep, M., Streicher-Porte, M., Lienemann, P., Haag, R., Gerecke, A.C., 2014. Formation of PBDD/F from PBDE in electronic waste in recycling processes and under simulated extruding conditions. *Chemosphere*.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Supplementary material

Emissions of PBDD/Fs, PCDD/Fs and PBDEs from flame-retarded high-impact polystyrene under thermal stress

Nuria Ortuño^{a,b}, Staffan Lundstedt^a, Lisa Lundin^a

^a Department of Chemistry, Umeå University, SE 901 87 Umeå, Sweden.

^b Permanent address: Department of Chemical Engineering, Alicante University, P.O. Box 99, E 03080 Alicante, Spain.

Table S1

An ultimate analysis of the sample was obtained with a CHNS analyzer (FlashEA 1112 Series, ThermoFinnigan), whereas semi-quantitative analysis of the remaining elements was performed by X-ray fluorescence with an automatic sequential spectrometer (model TW 1480, PHILIPS MAGIX PRO, Philips Co, Ltd.).

Table S1. Analysis of the TV casing.

Element	wt %
Elemental analysis:	
C	79
H	6.9
N	nd
S	nd
X-Ray Fluorescence analysis:	
Br	9.2
Sb	4.1
Pb	0.03
Si	0.03
Na	0.02
Ca	0.02
Cl	0.02
K	0.01
Pb	0.01

nd: not detected



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXO VI



Universitat d'Alacant

Universidad de Alicante

Artículo VI. De novo synthesis of brominated dioxins and furans

ORTUÑO, N.; CONESA, J.A.; MOLTÓ, J.; FONT, R

Acceptado para publicación en *Environmental Science & Technology*.

Acceso al documento en línea:



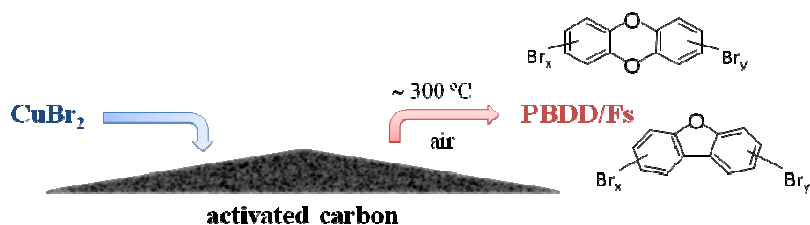
<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es501818d>

De novo synthesis of brominated dioxins and furans

Nuria Ortuño, Juan A. Conesa, Julia Moltó, Rafael Font

*Chemical Engineering Department, University of Alicante,
P.O. Box 99, E-03080 Alicante (Spain)*

TOC/Abstract Art



Abstract

Based on laboratory experiments with model mixtures (active carbon + CuBr_2 at different loads), this work studies the formation of polybrominated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) by de novo synthesis. For the different samples, the temperature of the maximum carbon oxidation rate was determined by thermogravimetric analysis, and a kinetic model was proposed for the degradation of the materials in an oxidizing atmosphere (synthetic air). The effect of the addition of different amounts of CuBr_2 was studied, finding that its presence accelerates the degradation of the carbonaceous structure in the presence of oxygen. The thermal degradation of the samples in air is satisfactorily described by a first-order single-reaction model. In addition, combustion runs of one of the mixtures (consisting of activated carbon + 50 wt. % CuBr_2 , pyrolyzed at $700\text{ }^\circ\text{C}$) were performed in a quartz horizontal laboratory furnace. The analysis of the emissions and the solid residue proved the formation of brominated dioxins and furans at 300 , 400 and $500\text{ }^\circ\text{C}$, with maximum yield at $300\text{ }^\circ\text{C}$ (91.7 ng/g of total PBDD/Fs) and a higher bromination degree with increasing temperature.

INTRODUCTION

A prevalent pathway for the emission of chlorinated organic pollutants, including polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs), has been recognized to be the synthesis of halogenated organic compounds in fly ash from combustion processes (e.g. sintering processes or municipal waste incinerators). Organic residual carbon and high molecular weight compounds from incomplete combustion have been found to be the precursor material for de novo synthesis, in the presence of chlorine and oxygen¹⁻¹⁰.

As reported by Stieglitz et al.¹, copper(II) ions were found to catalyze reactions on the surface of the particulate carbon in oxygen presence, promoting the oxidation of the carbon to CO₂, as well as the formation of aromatic chlorinated/brominated compounds.

The formation of brominated organic compounds was also observed in the low temperature oxidation of carbonaceous materials, but the de novo synthesis of brominated (PBDD/Fs) and mixed chlorinated–brominated (PXDD/Fs) analogues in the presence of bromide has not been that extensively studied. In such a way, Heinbuch and Stieglitz¹¹ substituted chloride by bromide in a fly ash, without changing its composition (especially the copper content, an essential catalyst in the de novo synthesis) and found formation of many different aromatic brominated compounds (benzenes, biphenyls, thiophenes, naphthalenes, benzonitriles and furans) during the thermal treatment of the ash. The formation of these compounds started at 250 °C, with a maximum production at 350 °C, during a very long time (up to 120 min) and increasing with the amount of added bromide.

Weber et al.¹² reported on the formation of chlorinated–brominated dioxins and furans via de novo synthesis from experiments with model fly ash in the presence of chlorine and bromine. The resulting bromine/chlorine substitution ratio was studied in the range 250 - 350 °C, being the bromine substitution less active at higher temperature and/or higher residence time. The authors suggested similar substitution mechanisms for bromine and chlorine during de novo synthesis, based on the similar isomer patterns found for chlorinated, brominated–chlorinated and brominated dioxins^{12, 13}. Stieglitz et al.¹ also found that, in the presence of chlorine and bromine (molar ratio Cl:Br of 10:1), mixed chlorinated-brominated dioxins and furans were formed.

Examining the pattern of the dibromobenzenes, which showed a preference for the ortho-position, Heinbuch and Stieglitz¹¹ suggested two steps in the bromination of the residual carbon on the fly ash surface. First, the bromination of the carbon

surface, yielding side by side orientation, followed by the oxidative decomposition of the carbon, separating side by side substituted species.

In a pilot incineration plant, Schüler and Jäger¹⁴ studied the formation of chlorinated and brominated dioxins and other halogenated organic compounds. Results showed that PBDD/F formation could also be explained by the reaction of brominated and mixed halogenated phenols. As is the case in other studies¹⁵⁻¹⁷, Schüler and Jäger¹⁴ showed that the efficiency of the post-combustion is more important than other parameters (i.e. moisture, halogen proportions, temperature, air feed, dust or structure of the fuel).

Du et al.¹⁸ suggested that the emissions of PBDD/Fs in stack gas emissions from industrial thermal processes is due to both de novo formation and also reactions of precursors, mainly brominated flame retardants as polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) present in wastes from commercial products (e.g. electronic equipment, foams, textiles,...), which can be used as alternative fuels in such processes.

Weber and Kuch¹³ also highlighted the fact that in waste incineration, the source of chlorine are mainly inorganic compounds, minimizing the possible formation of PCDD/Fs by the precursor pathway. However, the formation of PBDD/Fs by precursor reactions could prevail over the de novo synthesis, due to the presence of PBDEs, brominated phenols and other brominated flame retardants as common sources of bromine in wastes. Under efficient combustion conditions, these brominated precursors can be decomposed, giving preference to the de novo synthesis in the formation of new PBDD/Fs, as is the case of PCDD/Fs in municipal waste incinerators¹³.

Xiao et al.¹⁹ reported that the destruction of organobrominated compounds contained in the electronic wastes could be very much effective, forming a mix HBr/Br₂ that reaches thermodynamic equilibrium, and that is later a reagent for the formation of PBDD/Fs on the fly ash catalyzed de novo synthesis.

In a previous paper by Conesa et al.¹⁰, the de novo formation of PCDD/Fs was studied both in a thermobalance and in a horizontal laboratory furnace, using model mixtures. In a similar way, the present paper investigates the de novo synthesis of PBDD/Fs, considering the following aspects:

- 1- Effect of CuBr₂ in the combustion of activated carbon, at different loads.
- 2- Thermogravimetric kinetic study of the oxidation of activated carbon and different model mixtures.

- 3- Analysis of PBDD/Fs in the emissions from the combustion of a model mixture at different temperatures (300 – 500 °C) to confirm the formation of such compounds by de novo synthesis, and analysis of the influence of temperature.

EXPERIMENTAL

Materials

For preparing the mixtures, an activated carbon (100-200 mesh) made by Euroglas Analytical Instruments was used, as in the previous study¹⁰. This material is used for the analysis of AOX (adsorbable organic halides), hence it has very low halide content. An ultimate analysis of the sample was obtained with a Carlo Erba Instrument, model CHNS-O EA110 and the results were 80.8 wt. % C, 0.65 wt. % H, 2.0 wt. % S and 0.24 wt. % N. An analysis of chlorine (0.02 wt. %) was carried out in an ECS 1600 Euroglas AOX analyzer and a confirmation was obtained by X-ray fluorescence¹⁰.

CuBr₂ (99 %, Alfa Aesar) was mixed in different proportions and conditions with the activated carbon. A total of five samples were studied:

- Activated carbon (Sample C).
- Activated carbon + very little amount of CuBr₂ (approx. 0.15 wt. %), with no further treatment (Sample C+traceB).
- Activated carbon + 1 wt. % CuBr₂, with no further treatment (Sample C+1B).
- Activated carbon + 50 wt. % CuBr₂, with no further treatment (Sample C+50B).
- Activated carbon + 50 wt. % CuBr₂, later pyrolyzed at 700 °C for 17 min (1000 s) in a quartz horizontal laboratory furnace, and washed for removal of CuBr₂ excess (Sample py+wash(C+50B)).

In this last case, the mixture was first pyrolyzed and then washed with an acidified nitrate solution (0.01 mol/L NaNO₃ acidified with HNO₃), which causes competitive desorption of inorganic halide species, removing the CuBr₂ excess. In this way, the sample maintains the organically bound brominated compounds inside the carbonaceous structure, but the subsequent combustion in the thermobalance is not affected by CuBr₂ decomposition. An X-ray fluorescence analysis was carried out on the final sample, which contained 4.2 wt. % Br and 0.8 wt. % Cu.

Pure CuBr₂ was also decomposed in the thermobalance for comparing the different behaviors.

All solvents for organic trace analysis were purchased from Merck (Germany) and the unlabeled/ $^{13}\text{C}_{12}$ -labeled standards for PBDD/F analysis (EDF-5407, EDF-5408, EDF-5409 and EF-5410) were obtained from Cambridge Isotope Laboratories (Andover, USA).

Thermogravimetric analysis

The TG study was performed in a Mettler Toledo thermobalance (model TGA/SDTA851e/LF/1600) with a horizontal furnace and a parallel-guided balance. The sample temperature was measured with a thermocouple directly at the crucible, i.e., next to the sample. Runs were performed at different heating rates (5, 10 and 20 K/min), using sample amounts close to 8 mg and a flow rate of synthetic air of 100 mL/min (STP). A total of twelve duplicated runs were carried out for the present study.

According to the recommendations in specialized literature, runs were correlated simultaneously in order to obtain one single set of parameters for each sample.

Experiments in laboratory reactor

Using a quartz horizontal laboratory furnace, previously described elsewhere²⁰, combustion runs were performed on the sample prepared by pyrolysis and subsequent washing (sample 'py+wash(C+50B)'). The runs were carried out at 300, 400 and 500 °C in synthetic air, in order to check the formation of brominated dioxins and furans by the de novo pathway at low temperatures. The volatiles evolved from the combustion runs were collected with a sorbent resin (polyaromatic Amberlite® XAD-2, Supelco, Bellefonte, USA) placed at the outlet of the reactor during the entire run (60 min).

For each experiment, the resin and the residue (solid fraction remaining after the combustion) were extracted separately with dichloromethane by Accelerated Solvent Extraction in a DIONEX ASE® 100. Prior to extraction, samples were spiked with a $^{13}\text{C}_{12}$ -labeled PBDD/F internal standard solution (EDF-5408). All extracts were concentrated down to 1 mL by rotary evaporation. After addition of a $^{13}\text{C}_{12}$ -labeled PBDD/F cleanup standard solution (EF-5410), the extracts were purified using an automated cleanup system (Power Prep, FMS Inc., Boston, MA) with silica gel and alumina pre-packed columns. The extracts were concentrated in a rotary evaporator and with a gentle stream of nitrogen for analysis by gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS).

The HRGC-HRMS analyses were performed on an Autospec Ultima NT mass spectrometer (Micromass, UK) with a positive electron impact (EI+) source,

provided with an Agilent/HP 6890 Plus gas chromatograph (Palo Alto, CA, USA) with Programmed Temperature Vaporization (PTV) and split/splitless injectors. The GC was equipped with a TRB-Meta X5 Restek chromatographic column (15 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) and the oven temperature was programmed from 130 to 320 °C at 10 °C/min (15 min hold), with a carrier gas (helium) flow rate of 1 mL/min. The HRMS was operated in an electron impact mode (35 eV and 650 μ A current) selective ion recording (SIR) mode at resolution > 10 000 (10 % valley) and 290 °C as the temperature of the ion source.

The isotope dilution methodology was used to quantify the samples, using the relative response factors previously obtained from the calibration standard solutions (EDF-5407-CS1 to CS5). Recoveries of the spiked labeled standards were calculated using a labeled recovery standard solution (EDF-5409) that was added to the samples prior to the injection on the gas chromatograph, obtaining the following recoveries: 31 - 129 % for tetra- to hepta-substituted congeners and 21 - 122 % for octabrominated ones. A laboratory blank was also prepared and analyzed together with the samples, as well as the activated carbon itself, where no PBDD/Fs were detected.

Along all the experimental process, restrictive measures were adopted to avoid sunlight exposure (using amber quartz or covering the laboratory material with aluminum foil) in order to minimize brominated compounds degradation.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of CuBr₂ on combustion

Figure 1 presents the decomposition of all the samples heated in synthetic air (N₂:O₂= 4:1) at 10 K/min. Similar residues are obtained with activated carbon 'C', mixtures with a very low CuBr₂ content 'C+traceB' and 'C+1B', and the pyrolyzed sample 'py+wash(C+50B)' (approx. 5 wt. %, which corresponds to the ash content of the carbon), whereas it is 22 wt. % for sample 'C+50B', and 32 wt. % in the case of CuBr₂. The mixture of carbon and CuBr₂ in sample 'C+50B' leads to a final residue that is comprised between that from active carbon and pure CuBr₂.

As can be seen, pure CuBr₂ presents two weight loss steps, corresponding to the following reactions²¹: when heated at more than 150 °C, CuBr₂ loses Br₂ to give CuBr, which in air gives CuO at a temperature above 400 °C. These reactions are also observed in sample 'C+50B' (at temperatures slightly higher, due to the mixture with active carbon), while the oxidation of the carbon occurs at an intermediate step (beginning at about 265 °C).

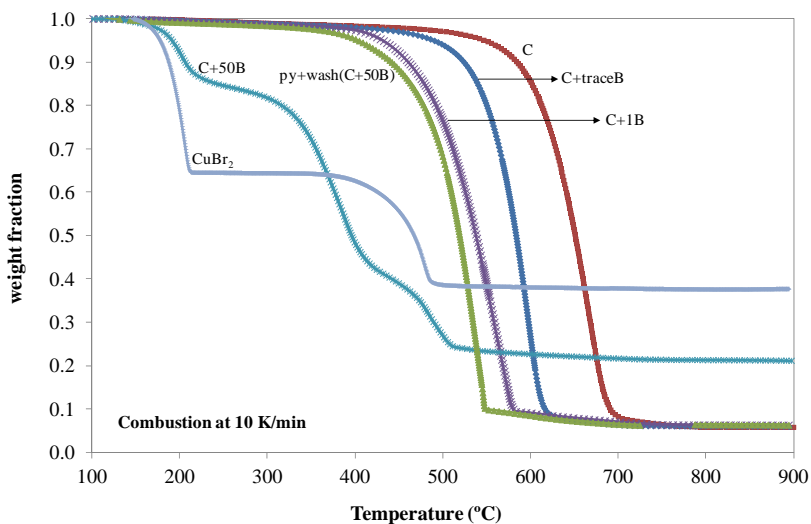


Figure 1. Combustion runs ($N_2:O_2 = 4:1$) at 10 K/min with the following samples: activated carbon 'C', activated carbon with trace amounts of $CuBr_2$ 'C+traceB', activated carbon with 1 wt. % $CuBr_2$ 'C+1B', activated carbon with 50 wt. % $CuBr_2$ 'C+50B', activated carbon + 50 wt. % $CuBr_2$ pyrolyzed and washed 'py+wash(C+50B)' and copper(II) bromide ($CuBr_2$).

Table 1 presents the temperatures of maximum weight loss rate (T_{max}) at 10 K/min for the different samples, as well as those obtained in the previous work¹⁰ when studying chlorinated dioxins production by addition of $CuCl_2$ or CuO . Note that the maximum oxidation rate refers to the oxidative breakdown of the carbonaceous species without considering the thermal decomposition of $CuCl_2$ or $CuBr_2$, as can be verified in Figure 1, by comparing the decomposition in air of each sample prepared with that of metal halides.

First of all, it is clear that the presence of $CuBr_2$ accelerates the oxidative breakdown of the carbonaceous structure, as well as $CuCl_2$ does. A decrease in the temperature of maximum carbon oxidation rate of almost 290 °C has been observed in the sample consisting of carbon in the presence of 50 wt. % $CuBr_2$. For the oxidation of the pyrolyzed sample a decrease of 147 °C is observed, whereas in the presence of metal chloride the decrease was of 170 °C. If samples with presence of trace amounts of metal halides are compared, it is observed that sample with bromine (temperature decrease of 78 °C) is slightly more reactive than sample with chlorine (temperature decrease of 51 °C).

Table 1. Comparison between temperatures of maximum oxidative decomposition rate (T_{max}) of activated carbon in the presence of different copper halides (some data from Conesa et al.¹⁰).

Combustion runs performed at 10 K/min			
Sample	Material	T_{max} (°C)	ΔT_{max}
C	Activated carbon (C)	655	-
**	C + 50 wt. % CuCl ₂ pyrolyzed* and washed	485	-170
**	C + 0.15 wt. % CuCl ₂	604	-51
C+50B	C + 50 wt. % CuBr ₂	371	-284
py+wash(C+50B)	C + 50 wt. % CuBr ₂ pyrolyzed* and washed	508	-147
C+1B	C + 1 wt. % CuBr ₂	535	-120
C+traceB	C + 0.15 wt. % CuBr ₂	577	-78

* pyrolyzed in nitrogen at 700 °C for 17 min

**From Conesa et al.¹⁰

Some authors^{1, 3, 22} already reported on the catalytic effect of copper chlorides, accelerating the oxidative degradation process of carbon particles. Schwartz and Stieglitz⁴ indicated that, without catalyst, the oxidation of carbon to yield CO₂ occurs at 700 °C, but it showed a peak temperature of 345 °C in presence of copper (in a sample of fly ash from a municipal waste incinerator). In a model mixture with charcoal and KBr, the oxidation rate presented a maximum at 335 °C, which is similar to the value observed for sample 'C+50B' in this study.

Comparing in Figure 1 the curves obtained in the oxidation of the sample prepared by mixing the carbon with CuBr₂ in excess (sample 'C+50B'), with those for the material pyrolyzed and washed (sample 'py+wash(C+50B)'), it is concluded that the presence of a high amount of available bromine intensively accelerates the oxidative degradation. In the sample washed to eliminate the excess, some copper and bromine remains bonded to the carbonaceous structure provoking an acceleration of the carbon oxidation process, but not as intense as in the case of the sample 'C+50B'. Previous work¹⁰ indicated that copper(II) ion is not the only responsible for the change in the reactivity of the carbon, but also the presence of a halogen is necessary to accelerate the oxidative breakdown.

Kinetic study

A kinetic study was performed on the combustion of three of the previous samples: 'C', 'C+50B' and 'py+wash(C+50B)'. As already commented, for sample 'py+wash(C+50B)', the pyrolytic step used for the preparation of the sample was carried out before the combustion runs in the thermobalance.

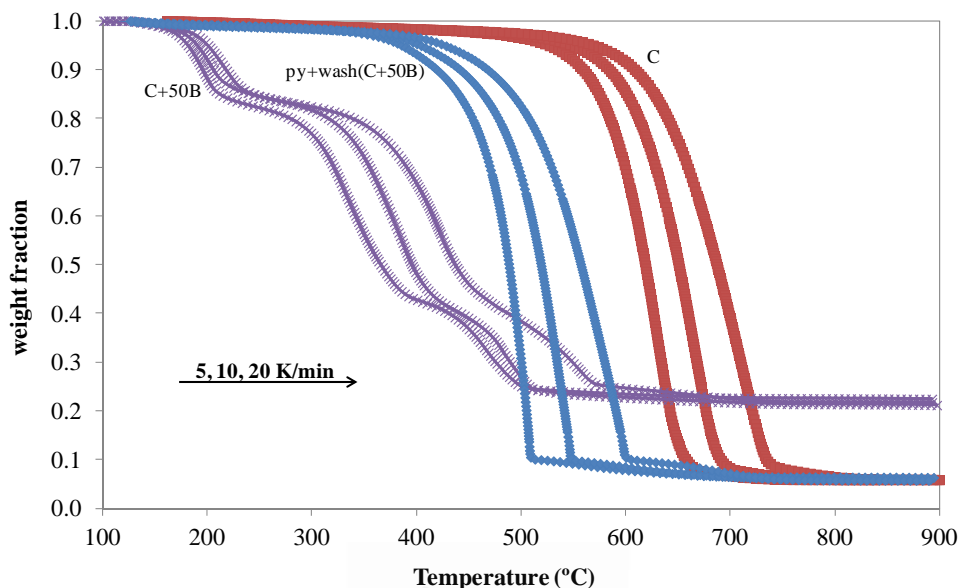


Figure 2. Combustion runs performed at 5, 10 and 20 K/min with samples 'C', 'C+50B' and 'py+wash(C+50B)'.

Figure 2 presents the combustion runs performed at three different heating rates in order to obtain a detailed kinetic analysis²³⁻²⁵. As suggested in a previous study²⁴, the simplified kinetic equation for the chosen first-order single-reaction model can be written as follows:

$$\frac{dw}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(w - w_\infty)$$

where w is the weight fraction (weight of the solid at any time divided by the initial weight), k_0 is the pre-exponential factor (s^{-1}), E is the activation energy (kJ/mol), R is the gas constant (kJ/mol·K), T is the temperature (K) and w_∞ is the weight fraction at time infinity, which corresponds to the final residue of the experimental runs.

The objective function (O.F.) to minimize was the sum of the square differences between experimental and calculated weight derivatives, as proposed in previous studies²⁴. In order to check the model validity, a previously reported¹⁰ variation coefficient (V.C.) was calculated, which takes into account the number of experimental points correlated in each model and the number of parameters to be fitted.

The Runge-Kutta fourth-order method was used to integrate the differential kinetic equation, and the optimization was done using Solver[®] tool in a MS Excel[®]

spreadsheet. Table 2 shows the kinetics parameters obtained in the optimization. The values of the variation coefficients are presented, which are quite low in all cases, bearing in mind that the three curves obtained at different heating rates are considered.

Table 2. Kinetic parameters for the combustion models and V.C. values.

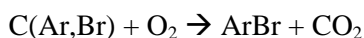
Sample	k_0 (s^{-1})	E (kJ/mol)	V.C. (%)
C	$3.31 \cdot 10^6$	158.4	1.1
C+50B	$8.90 \cdot 10^3$	78.7	1.0
py+wash(C+50B)	$2.49 \cdot 10^5$	118.9	1.9

For the fitting of the curves obtained with sample 'C+50B' (i.e. activated carbon with a 50 wt. % of $CuBr_2$), only the oxidative degradation of the activated carbon is considered (temperature range 265 - 440 °C), by comparison with the curves obtained for $CuBr_2$ alone (see Figure 1).

In previous work¹⁰ analyzing the effect of $CuCl_2$ we found similar pre-exponential factors (in the order of $10^6 s^{-1}$), as is the case of sample 'C' and 'py+wash(C+50B)'. The value of this parameter can be related to the number of active sites in the surface of the carbon^{26,27}.

The values of the activation energy, that can be related to the strength of the bonds formed^{26,27}, correlate well with the observations from the samples, indicating that the C-H bond (sample 'C') is quite stronger than the C-Br bond (sample 'C+50B'). The effect of the pyrolysis and washing of 'C+50B' sample is to eliminate some bromine excess and then to reduce the amount of C-Br bonds; in this way, an intermediate value of activation energy is found. In the case of C+ $CuCl_2$ or C+ CuO +HCl mixtures, higher activation energies were found (> 120 kJ/mol in all cases), what suggests that the C-Br bond is weaker than C-Cl. These observations agree with the values of bond energies found in literature²⁸.

The decomposition (in the presence of oxygen) of samples 'C+50B' and 'py+wash(C+50B)' would produce different but small amounts of brominated aromatic structures and a high amount of carbon oxides. In sample 'C+50B' the amount of bromine is so high that a lot of C-Br bonds can be formed during the decomposition, and so a high amount of brominated species is expected. Actually the reaction producing brominated species and carbon oxides is the same, and can be represented by:



where $C(Ar,Br)$ represents macromolecular carbon with bromine and aromatic compounds. This is the rate-controlling step and, as mentioned, a first-order kinetic law was used to correlate the experimental data, where different activation energies for samples with low/high amount of bromine are found.

Polybrominated dioxins and furan analysis and evolution with temperature

The PBDD/F analysis carried out comprised the quantitative determination of 13 different 2,3,7,8-substituted tetra- to octabrominated congeners (equivalent to the toxic congeners of PCDD/Fs) and the corresponding total homologues.

As indicated above, sample 'py+wash(C+50B)' was treated at 300, 400 and 500 °C in presence of air for 60 minutes in a horizontal laboratory reactor, obtaining a solid residue of 81.7 wt. %, 49.7 wt. % and 4.7 wt. %, respectively.

Both the resin containing the volatiles evolved and the residual solid were analyzed for PBDD/Fs, as described in the Experimental section, and the values of total yields at the different temperatures are shown in Figure 3. Maximum yield is found at 300 °C, with the emission of 91.7 ng/g of total PBDD/Fs, while at 400 and 500 °C the emissions are reduced down to 12.7 and 32.8 ng/g, respectively. The results are in accordance with the phenomena observed by Heinbuch and Stieglitz¹¹ who found a maximum production at ca. 350 °C, and in contrast with the maximum production of PCDD/Fs found at 400 °C in different studies^{3, 5, 10}.

Figure 3 also presents the distribution of the produced PBDD/Fs between solid residue (lower part of the bar) and gas phase (upper part of the bar) at the different temperatures. As expected, at low temperature the higher amounts are found in the solid residue, but as temperature increases, emission in the gas phase is more and more important, while the amount remaining in the solid phase decreases.

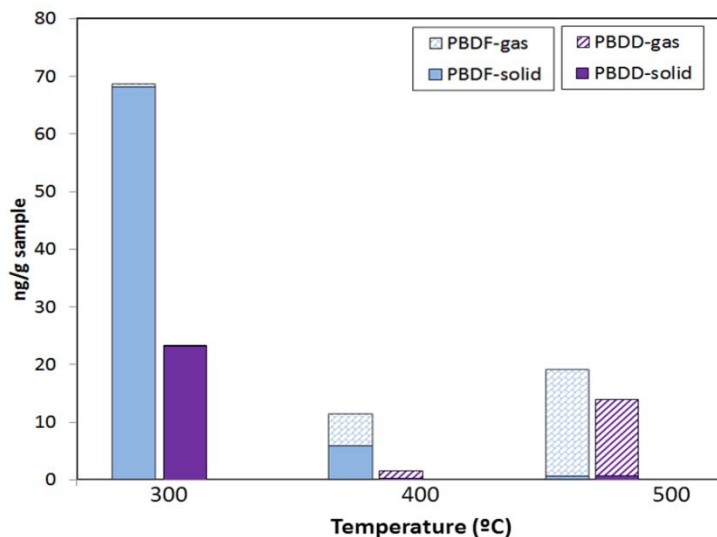


Figure 3. Evolution of total brominated dioxins (PBDDs) and furans (PBDFs) at the different temperatures. Partitioning of the evolved PBDDs and PBDFs between gas phase and solid residue is shown.

Comparing the results with those found for de novo formation of chlorinated species in similar conditions by Conesa et al.¹⁰, the amount of D/Fs structures formed is approximately 10 times lower in the present study. Schüller and Jäger¹⁴ found formation rates of PBDD/Fs 4 to 20 times higher than those of their chlorinated analogues in a pilot incineration plant, but only mono- to tetrabrominated congeners were analyzed and, as in the present study, furans were more abundant than dioxins. This later observation is in accordance with a dioxin/furan ratio < 1 , characteristic of de novo synthesis⁶.

Table 3 shows the yields of the analyzed 2,3,7,8-substituted PBDD/Fs and the total yields for each homologue group found in the experiments at 300, 400 and 500 °C.

Figure 4 shows the relative contribution of the different 2,3,7,8-bromosubstituted congeners (equivalent to the toxic congeners of chlorinated dioxins) and the total homologues. Regarding furans, tetrabrominated homologues are the most abundant at 300 °C, with formation of 2.5 ng/g of 2,3,7,8-TeBDF, if we look at the 2,3,7,8-congeners. At 400 °C, tetrafurans are also predominant, but a shift in the bromination degree is observed toward hexa- and heptabrominated homologues, with 1.4 ng/g of 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF being the most abundant toxic isomer. The increase in the bromination degree is more pronounced at 500 °C, with heptafurans as the most abundant homologues and 5.0 ng/g of 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF; also a slight formation of OBDF is observed, which had not been detected at lower temperatures.

Table 3. Formation of PBDD/Fs (ng/g sample) by de novo synthesis at different temperatures.

Temperature	300 °C	400 °C	500 °C
Congeners			
2,3,7,8-TBDF	2.48	0.38	0.73
1,2,3,7,8-PeBDF	nd	nd	0.002
2,3,4,7,8-PeBDF	0.34	0.06	0.14
1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.17	0.07	0.78
1,2,3,4,6,7,8-HpBDF	0.85	1.42	5.02
OBDF	nd	nd	0.99
2,3,7,8-TBDD	0.48	0.06	0.10
1,2,3,7,8-PeBDD	nd	nd	0.13
1,2,3,4,7,8+1,2,3,6,7,8-HxBDD	0.35	nd	0.25
1,2,3,7,8,9-HxBDD	nd	nd	0.07
1,2,3,4,6,7,8-HpBDD	0.59	0.20	0.58
OBDD	nd	nd	0.49
Total 2,3,7,8-PBDFs	3.84	1.92	7.66
Total 2,3,7,8-PBDDs	1.43	0.25	1.63
Total 2,3,7,8-PBDD/Fs	5.27	2.17	9.29
Homologues			
Total TBDF	52.0	4.85	4.78
Total PeBDF	7.56	1.47	3.87
Total HxBDF	4.07	2.56	3.93
Total HpBDF	4.73	2.33	5.41
OBDF	nd	nd	0.99
Total TBDD	16.9	1.30	8.35
Total PeBDD	3.93	nd	2.61
Total HxBDD	1.93	nd	1.82
Total HpBDD	0.59	0.20	0.58
OBDD	nd	nd	0.49
Total PBDFs	68.4	11.2	19.0
Total PBDDs	23.3	1.49	13.9
Total PBDD/Fs	91.7	12.7	32.8

nd: not detected

As for dioxins, the profiles do not show that marked effect of temperature. Important amounts of tetra- and heptabrominated congeners are found at 300 °C, with 0.5 ng/g of 2,3,7,8-TeBDD and 1,2,3,4,6,7,8-HpBDD within the 2,3,7,8-substituted congeners. Tetrabrominated dioxins are also dominant at 400 and 500 °C, whereas 1,2,3,4,6,7,8-HpBDD predominates in the toxic congeners (0.2 and 0.6 ng/g respectively). As in furans, OBDD is only found at 500 °C.

Other authors have also observed a higher degree of halogenation with increasing temperature in the formation of dioxins and furans by de novo synthesis³⁻⁵. Luijk et al.⁵ linked that fact to the higher thermal energy needed for the formation of the compounds with a higher halogenation degree.

In comparing the profiles with the ones obtained for PCDD/Fs in our previous work¹⁰, the degree of halogenation at a set temperature is always lower in the case of bromine, since the activation energy barrier for bromination is higher than for chlorination, as indicated by Luijk et al.²⁹. In addition, the formation of PBDFs of high bromination degree is more difficult than the low brominated ones, and compared to the chlorinated ones, due to steric hindrance in the molecule.

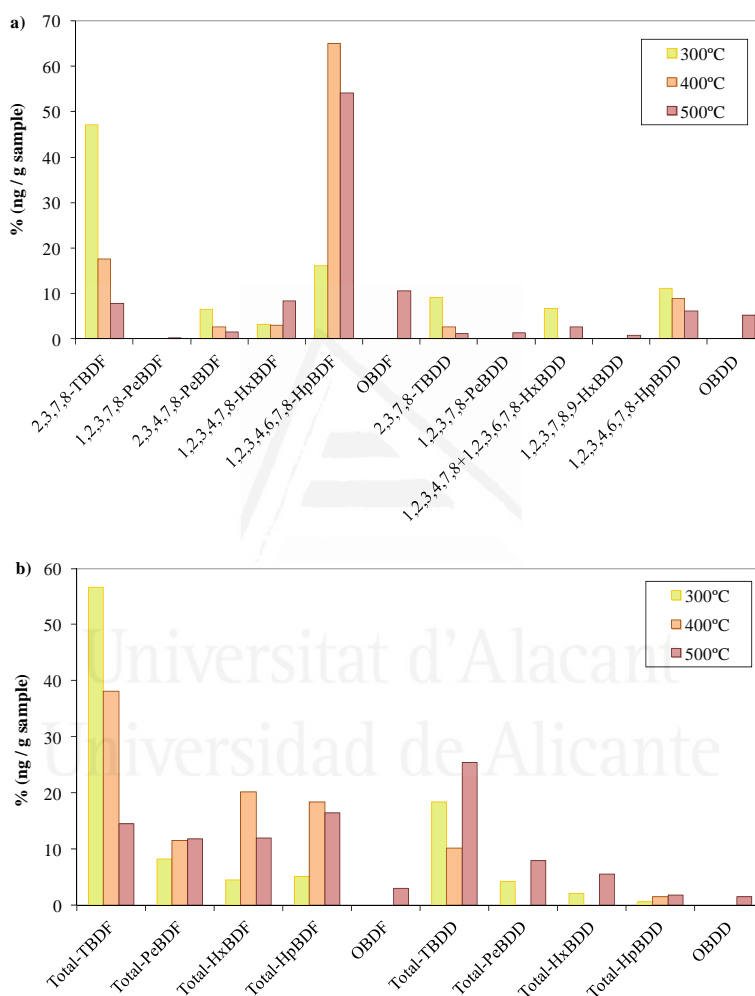


Figure 4. De novo synthesis of PBDD/Fs at different temperatures: a) Isomer profile of 2,3,7,8-brominated congeners and b) Total homologue profiles.

A simulation of the isothermal runs has been carried out using the optimal kinetic parameters obtained in the previous section (Table 2). The resulting curves, using an estimated heating rate of 100 K/min in the laboratory furnace until the final temperature is reached³⁰, is shown in Figure 5. The predicted final weight fraction

for each run corresponds reasonably well with the remaining solid fraction measured after 60 min in the laboratory reactor combustion experiments, which were 0.82, 0.50 and 0.05, at 300, 400 and 500°C, respectively.

Comparing with the simulation of the oxidation of an analogous sample (with CuCl_2 instead of CuBr_2) presented by Conesa et al.¹⁰, as in the previous study, a quite low degradation is observed at 300 °C, whereas an intermediate weight loss is found at 400 °C and almost complete at 500 °C. The behavior and weight fraction of the sample prepared with CuBr_2 is similar to the one with CuCl_2 , but slightly lower at any time.

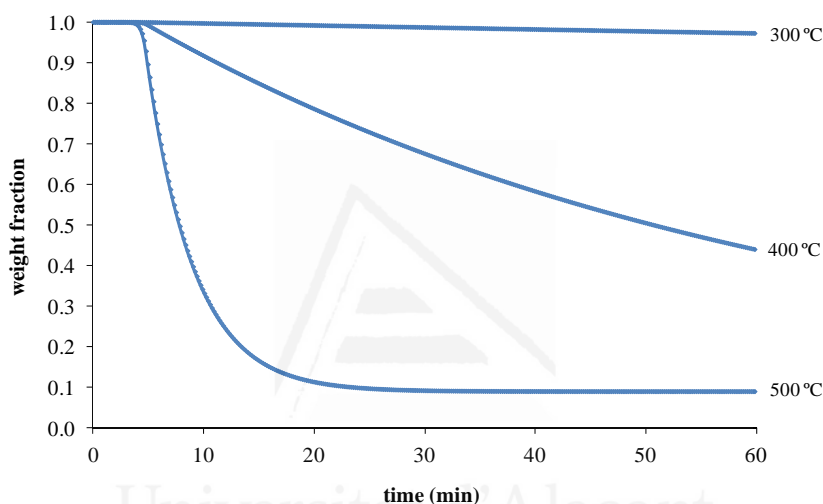


Figure 5. Simulated isothermal runs for the samples of activated carbon mixed with 50 wt. % of CuBr_2 (sample 'py+wash(C+50B)').

Considering the yields of brominated dioxins and furans formed by de novo pathway in the present study, with a maximum at 300 °C, it seems that this mechanism is favored at low oxidative breakdown levels, i.e. when the carbonaceous surface begins to react with oxygen but still has a definite structure. At increasing temperatures, when the oxidation of the carbon is faster, formation of new PBDD/Fs decreases.

ACKNOWLEDGEMENTS

Support for this work was provided by the Generalitat Valenciana (Spain), research project Prometeo/2009/043/FEDER, and by the Spanish MCT, research project CTQ2008-05520.

REFERENCES

1. Stieglitz, L.; Zwick, G.; Beck, J.; Bautz, H.; Roth, W., Carbonaceous particles in fly ash - a source for the de-novo-synthesis of organochloro compounds. *Chemosphere* **1989**, *19*, (1-6), 283-290.
2. Stieglitz, L.; Eichberger, M.; Schleihauf, J.; Beck, J.; Zwick, G.; Will, R., The oxidative degradation of carbon and its role in the de-novo-synthesis of organohalogen compounds in fly ash. *Chemosphere* **1993**, *27*, (1-3), 343-350.
3. Stieglitz, L., Selected topics on the de novo synthesis of PCDD/PCDF on fly ash. *Environmental Engineering Science* **1998**, *15*, (1), 5-18.
4. Schwarz, G.; Stieglitz, L., Formation of organohalogen compounds in fly ash by metal-catalyzed oxidation of residual carbon. *Chemosphere* **1992**, *25*, (3), 277-282.
5. Xhrouet, C.; Pirard, C.; De Pauw, E., De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on fly ash from a sintering process. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, (8), 1616-1623.
6. Huang, H.; Buekens, A., On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. *Chemosphere* **1995**, *31*, (9), 4099-4117.
7. Huang, H.; Buekens, A., De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans Proposal of a mechanistic scheme. *Sci. Total Environ.* **1996**, *193*, (2), 121-141.
8. Tuppurainen, K.; Halonen, I.; Ruokojärvi, P.; Tarhanen, J.; Ruuskanen, J., Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review. *Chemosphere* **1998**, *36*, (7), 1493-1511.
9. Conesa, J. A.; Fullana, A.; Font, R., Reactivity of carbonaceous materials modified by copper chloride addition. A thermogravimetric study. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2001**, *58-59*, 553-568.
10. Conesa, J. A.; Fullana, A.; Font, R., De novo-synthesis of PCDD/Fs by thermogravimetry. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 263-269.
11. Heinbuch, D.; Stieglitz, L., Formation of brominated compounds on fly ash. *Chemosphere* **1993**, *27*, (1-3), 317-324.
12. Weber, R.; Kuch, B.; Ohno, T.; Sakurai, T., De novo synthesis of mixed brominated-chlorinated PXDD/PXDF. *Organohalogen Compd.* **2002**, *56*, 181-184.
13. Weber, R.; Kuch, B., Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment International* **2003**, *29*, (6), 699-710.

14. Schüler, D.; Jager, J., Formation of chlorinated and brominated dioxins and other organohalogen compounds at the pilot incineration plant VERONA. *Chemosphere* **2004**, *54*, (1), 49-59.
15. Shaub, W. M.; Tsang, W., Dioxin formation in incinerators. *Environ. Sci. Technol.* **1983**, *17*, (12), 721-730.
16. Blumenstock, M.; Zimmermann, R.; Schramm, K. W.; Kettrup, A., Influence of combustion conditions on the PCDD/F-, PCB-, PCBz- and PAH-concentrations in the post-combustion chamber of a waste incineration pilot plant. *Chemosphere* **2000**, *40*, (9-11), 987-993.
17. Gullett, B. K.; Lemieux, P. M., Role of combustion and sorbent parameters in prevention of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran formation during waste combustion. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, (1), 107-118.
18. Du, B.; Zheng, M.; Tian, H.; Liu, A.; Huang, Y.; Li, L.; Ba, T.; Li, N.; Ren, Y.; Li, Y.; Dong, S.; Su, G., Occurrence and characteristics of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in stack gas emissions from industrial thermal processes. *Chemosphere* **2010**, *80*, (10), 1227-1233.
19. Xiao, H.-X.; Ma, Z.-Y.; Huang, Q.-X.; Jin, Y.-Q.; Chi, Y.; Yan, J.-H.; Ni, M.-J. In *Combustion of electronic wastes using a drop tube furnace*, Electric Technology and Civil Engineering (ICETCE), 2011 International Conference on, 22-24 April 2011, pp 2988-2991.
20. Aracil, I.; Font, R.; Conesa, J. A., Semivolatile and volatile compounds from the pyrolysis and combustion of polyvinyl chloride. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2005**, *74*, (1-2), 465-478.
21. Zuckerman, J. J.; Hagen, A. P., Eds. *Inorganic reactions and methods. Volume 4: Formation of bonds to halogens (Part 2)*. VCH Publishers, Inc.: 1991.
22. Luijk, R.; Akkerman, D. M.; Slot, P.; Olie, K.; Kapteijn, F., Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the catalyzed combustion of carbon. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, (2), 312-321.
23. Conesa, J. A.; Font, R.; Fullana, A.; Caballero, J. A., Kinetic model for the combustion of tyre wastes. *Fuel* **1998**, *77*, (13), 1469-1475.
24. Conesa, J. A.; Marcilla, A.; Caballero, J. A.; Font, R., Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2001**, *58-59*, 617-633.
25. Caballero, J. A.; Font, R.; Marcilla, A.; Conesa, J. A., New kinetic model for thermal decomposition of heterogeneous materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, (3), 806-812.
26. Font, R.; García, A. N., Application of the transition state theory to the pyrolysis of biomass and tars. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1995**, *35*, (2), 249-258.

27. Dellinger, B.; Taylor, P. H., Chemical aspects of combustion of hazardous wastes. *Central European Journal of Public Health* **1998**, *6*, (2), 79-87.
28. Lide, D. R., Eds. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 74th ed.; CRC Press, Inc.: Florida, 1993.
29. Luijk, R.; Dorland, C.; Smit, P.; Jansen, J.; Govers, H. A. J., The role of bromine in the de novo synthesis in a model fly ash system. *Chemosphere* **1994**, *28*, (7), 1299-1309.
30. Fullana, A.; Conesa, J. A.; Font, R.; Sidhu, S., Formation and destruction of chlorinated pollutants during sewage sludge incineration. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, (10), 2953-2958.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- ABAD, E.; SAULÓ, J.; CAIXACH, J.; RIVERA, J., **2000**. Evaluation of a new automated cleanup system for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 893 (2), 383-391.
- ABAD, E.; RIVERA, J., **2002**. Dioxinas en los tratamientos térmicos de residuos. *Ingeniería química*, 34 (386), 204-208.
- ACRR, **2003**. La gestión de RAEE - Guía dirigida a autoridades locales y regionales. *Association of cities and regions for recycling (ACRR)*. Bruselas.
- ADDINK, R.; DRIJVER, D.J.; OLIE, K., **1991**. Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in the carbon/fly ash system. *Chemosphere*, 23 (8-10), 1205-1211.
- AEA, **2004**. WEEE & Hazardous Waste. A report produced for Defra (Department for Environment Food & Rural Affairs, UK). *AEA Technology*.
- AESAN, **2012**. BFR (Retardantes de llama bromados). *Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición*. Marzo 2013, http://aesan.msssi.gob.es/AESAN/web/cadena_alimentaria/subdetalle/org_bfr.shtml.
- ALAE, M.; WENNING, R.J., **2002**. The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges. *Chemosphere*, 46 (5), 579-582.
- ALAE, M.; ARIAS, P.; SJÖDIN, A.; BERGMAN, Å., **2003**. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International*, 29 (6), 683-689.

- ALLSOPP, M.; COSTNER, P.; JOHNSTON, P., **2001**. Incineration and human health. *Environmental Science and Pollution Research*, 8 (2), 141-145.
- AMORÓS, F.; MORE, T.; MUÑOZ, N.; POLO, V.; CONESA, J.A., **2002**. Formación de dioxinas en procesos de combustión. *Ingeniería Química*, 391, 172-181.
- APME, **2001**. Plastics. A material of innovation for the electrical and electronic industry. Insight into consumption and recovery in Western Europe 2000. *Association of Plastics Manufacturers in Europe*.
- ATAL, A.; LEVENDIS, Y.A.; CARLSON, J.; DUNAYEVSKIY, Y.; VOUIROS, P., **1997**. On the survivability and pyrosynthesis of PAH during combustion of pulverized coal and tire crumb. *Combustion and Flame*, 110 (4), 462-478.
- BALABANOVICH, A.I.; LUDA, M.P.; OPERTI, L., **2005**. GC/MS identification of pyrolysis products from fire-retardant brominated epoxy resin. *Journal of Fire Sciences*, 23 (3), 227-245.
- BARONTINI, F.; MARSANICH, K.; PETARCA, L.; COZZANI, V., **2005**. Thermal degradation and decomposition products of electronic boards containing BFRs. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (12), 4186-4199.
- BARONTINI, F.; COZZANI, V., **2006**. Formation of hydrogen bromide and organobrominated compounds in the thermal degradation of electronic boards. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77 (1), 41-55.
- BIENIEK, D.; BAHADIR, M.; KORTE, F., **1989**. Formation of heterocyclic hazardous compounds by thermal degradation of organic compounds. *Heterocycles*, 28 (2), 719-722.
- BIRNBAUM, L.S.; STASKAL, D.F.; DILIBERTO, J.J., **2003**. Health effects of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs). *Environment International*, 29 (6), 855-860.
- BIRNBAUM, L.S.; STASKAL, D.F., **2004**. Brominated flame retardants: cause for concern? *Environmental Health Perspectives*, 112 (1), 9-17.
- BLYTHE, J.W.; HEITZ, A.; JOLL, C.A.; KAGI, R.I., **2006**. Determination of trace concentrations of bromophenols in water using purge-and-trap after in situ acetylation. *Journal of Chromatography A*, 1102 (1-2), 73-83.
- BONILLA, J.V.; MUNRO, H.E.; MITCHUM, R.K.; BAUER, M.R., **1990**. Analyses of brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in ABS resins containing brominated flame retardants. *Journal of Fire Sciences*, 8 (6), 395-404.
- BSEF, **2001**. Brominated flame retardants in consumer and commercial products. *Bromine Science and Environmental Forum*. Febrero 2010, <http://www.bsef.com>.
- BSEF, **2003**. Major brominated flame retardants volume estimates: Total market demand by region. *Bromine Science and Environmental Forum*. Febrero 2010, http://www.bsef-site.com/docs/BFR_vols_2001.doc.

- BUSER, H.R., **1986**. Polybrominated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins: thermal reaction products of polybrominated diphenyl ether flame retardants. *Environmental Science & Technology*, 20 (4), 404-408.
- CEFIC-EFRA, **2002**. How do flame retardants work? *European Chemical Industry Council – European Flame Retardants Association*. Marzo 2010, <http://www.cefic-efra.com>.
- CEN, **2006**. EN 1948:1-3. Stationary source emissions. Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs. *European Committee for Standardization, Brussels*.
- CLAUSEN, E.; LAHANIATIS, E.S.; BAHADIR, M.; BIENIEK, D., **1987**. Bestimmung von bromierten dibenzofuranen, die bei der thermolyse von polymeren mit decabromdiphenylether als flammenschutzmittel gebildet werden. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 327 (3), 297-300.
- COMISIÓN EUROPEA, **1996**. Directiva 96/59/CE del Consejo de 16 de septiembre de 1996 relativa a la eliminación de los policlorobifenilos y de los policloroterfenilos (PCB/PCT). *DOUE L 243 - 31*.
- COMISIÓN EUROPEA, **2000a**. European Union Risk Assessment Report: diphenyl ether, pentabromo derivative (Pentabromodiphenyl ether). *CAS No: 32534-81-9. EINECS No: 251-084-2. European Chemicals Bureau (ECB)*.
- COMISIÓN EUROPEA, **2000b**. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000 por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. *DOUE L 327 1 - 73*.
- COMISIÓN EUROPEA, **2003a**. Directiva 2002/96/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de enero de 2003, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). *DOUE L 37 24 - 38*.
- COMISIÓN EUROPEA, **2003b**. Directiva 2002/95/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de enero de 2003, sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos. *DOUE L 37 19 - 23*.
- COMISIÓN EUROPEA, **2003c**. Directiva 2003/11/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 6 de febrero de 2003 por la que se modifica por vigesimocuarta vez la Directiva 76/769/CEE del Consejo relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados miembros que limitan la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos (éter de pentabromodifenilo, éter de octabromodifenilo). *DOUE L 42/45*.
- COMISIÓN EUROPEA, **2003d**. European Union Risk Assessment Report: diphenylether, octabromo derivative (Octabromodiphenyl ether). *CAS No: 32536-52-0; EINECS No: 251-087-9. European Chemicals Bureau (ECB)*.
- COMISIÓN EUROPEA, **2004a**. Reglamento (CE) n° 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo de 29 de abril de 2004 sobre contaminantes orgánicos persistentes y por el que se modifica la Directiva 79/117/CE. *DOUE L 158 7-49*.
- COMISIÓN EUROPEA, **2004b**. Corrección de errores del Reglamento (CE) n° 850/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 29 de abril de 2004, sobre

- contaminantes orgánicos persistentes y por el que se modifica la Directiva 79/117/CEE. *DOUE L 229* 5-22.
- COMISIÓN EUROPEA, **2004c**. European Union Risk Assessment Report: bis(pentabromophenyl) ether (Decabromophenylether). *CAS No: 1163-19-5; EINECS No: 214-604-9. European Chemicals Bureau (ECB)*.
- COMISIÓN EUROPEA, **2005**. Decisión de la Comisión, de 13 de octubre de 2005, por la que se modifica el anexo de la Directiva 2002/95/CE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos con el fin de adaptarlo al progreso técnico. *DOUE L 271* 48 - 50.
- COMISIÓN EUROPEA, **2008a**. Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas. *DOUE L 312* - 3.
- COMISIÓN EUROPEA, **2008b**. Comunicación de la Comisión sobre los resultados de la evaluación del riesgo y la estrategia de limitación de éste en relación con las sustancias siguientes: cromato de sodio, dicromato de sodio y 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropilidendifenol (tetrabromobisfenol A). *DOUE C 152/02* 11-20.
- COMISIÓN EUROPEA, **2011**. Directiva 2011/65/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 8 de junio de 2011 sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos (RuSP). *DOUE L 174* - 88.
- COMISIÓN EUROPEA, **2012**. Directiva 2012/19/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 4 de julio de 2012 sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). *DOUE L 197* - 38.
- CONESA, J.A., **2000a**. *Curso básico de análisis térmico*. Editorial Club Universitario, Alicante.
- CONESA, J.A.; FULLANA, A.; FONT, R., **2000b**. Tire pyrolysis: Evolution of volatile and semivolatile compounds. *Energy & Fuels*, 14 (2), 409-418.
- CONESA, J.A.; FULLANA, A.; FONT, R., **2002**. De novo-synthesis of PCDD/Fs by Thermogravimetry. *Environmental Science and Technology*, 36, 263-269.
- CONESA, J.A.; GALVEZ, A.; FONT, R.; FULLANA, A., **2007**. Formation of pollutants at intermediate oxygen level in sewage sludge combustion. *Organohalogen Compounds*, 69, 1317-1320.
- CONESA, J.A.; FONT, R.; FULLANA, A.; MARTÍN-GULLÓN, I.; ARACIL, I.; GÁLVEZ, A.; MOLTÓ, J.; GÓMEZ-RICO, M.F., **2009**. Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 84 (1), 95-102.
- COVACI, A.; VOORSPOELS, S.; ABDALLAH, M.A.-E.; GEENS, T.; HARRAD, S.; LAW, R.J., **2009**. Analytical and environmental aspects of the flame retardant tetrabromobisphenol-A and its derivatives. *Journal of Chromatography A*, 1216 (3), 346-363.

- CUI, J.; FORSSBERG, E., **2003**. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 99 (3), 243-263.
- CUI, J.; ZHANG, L., **2008**. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2-3), 228-256.
- CHATKITTIKUNWONG, W.; CREASER, C.S., **1994**. Bromo-, bromochloro- and chloro- dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in incinerator flyash. *Chemosphere*, 29 (3), 559-566.
- CHRISTENSEN, J.H.; PLATZ, J., **2001**. Screening of polybrominated diphenyl ethers in blue mussels, marine and freshwater sediments in Denmark. *Journal of Environmental Monitoring*, 3 (5), 543-547.
- DAS, A.; VIDYADHAR, A.; MEHROTRA, S.P., **2009**. A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling*, 53 (8), 464-469.
- DE WIT, C.A., **2002**. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46 (5), 583-624.
- DETTMER, F.T., **2001**. Bromorganische Flammenschutzmittel - Analytische Anforderungen und thermische Bildung von polybromierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen. *University of Braunschweig, Germany*. Doctoral Thesis.
- DONNELLY, J.R.; GRANGE, A.H.; NUNN, N.J.; SOVOCOL, G.W.; BRUMLEY, W.C.; MITCHUM, R.K., **1989**. Analysis of thermoplastic resins for brominated dibenzofurans. *Biomedical and Environmental Mass Spectrometry*, 18 (10), 884-896.
- DUAN, H.; LI, J.; LIU, Y.; YAMAZAKI, N.; JIANG, W., **2011**. Characterization and inventory of PCDD/Fs and PBDD/Fs emissions from the incineration of waste printed circuit board. *Environmental Science & Technology*, 45 (15), 6322-6328.
- DUMLER, R.; THOMA, H.; LENOIR, D.; HUTZINGER, O., **1989a**. PBDF and PBDD from the combustion of bromine containing flame retarded polymers: A survey. *Chemosphere*, 19 (12), 2023-2031.
- DUMLER, R.; THOMA, H.; LENOIR, D.; HUTZINGER, O., **1989b**. Thermal formation of polybrominated dibenzodioxins (PBDD) and dibenzofurans (PBDF) from bromine containing flame retardants. *Chemosphere*, 19 (1-6), 305-308.
- DUMLER, R.; LENOIR, D.; THOMA, H.; HUTZINGER, O., **1990**. Thermal formation of polybrominated dibenzofurans and dioxins from decabromodiphenyl ether flame retardant: Influence of antimony(III) oxide and the polymer matrix. *Chemosphere*, 20 (10-12), 1867-1873.
- EBERT, J.; BAHADIR, M., **2003**. Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress. *Environment International*, 29 (6), 711-716.
- ELJARRAT, E.; SAULÓ, J.; MONJONELL, A.; CAIXACH, J.; RIVERA, J., **2001**. Evaluation of an automated clean-up system for the isotope-dilution high-resolution mass spectrometric analysis of PCB, PCDD, and PCDF in food. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 371 (7), 983-988.

- ENVIRONMENT CANADA, **2006**. Ecological screening assessment report on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs).
- ERIKSSON, J.; RAHM, S.; GREEN, N.; BERGMAN, Å.; JAKOBSSON, E., **2004**. Photochemical transformations of tetrabromobisphenol A and related phenols in water. *Chemosphere*, 54 (1), 117-126.
- ESPAÑA, **2008**. Real Decreto 208/2005, de 25 de febrero, sobre aparatos eléctricos y electrónicos y la gestión de sus residuos., *BOE 49, Pág. 7112 - 7121*.
- ESPAÑA, **2011**. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados., *BOE 181, Sec. I, Pág. 85650 - 85705*.
- ESPAÑA, **2013**. Real Decreto 219/2013, de 22 de marzo, sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos., *BOE 71, Sec. I, Pág. 22935 - 22954*.
- ETC/SCP, **2003**. Waste from electrical and electronic equipment (WEEE). *European Topic Centre on Sustainable Consumption and Production*. <http://scp.eionet.europa.eu/themes/waste/#6>.
- EUROSTAT, **2013**. Key figures on Europe - 2013 digest of the online Eurostat yearbook. Luxembourg: Publications Office of the European Union.
- EUROSTAT, **2014**. Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/waste/key_waste_streams/waste_electrical_electronic_equipment_weee.
- FINK, U.; HAJDUK, F.; ISHIKAWA, Y., **2005**. Flame retardants. *SRI Consulting*.
- FOCANT, J.-F.; DE PAUW, E., **2002**. Fast automated extraction and clean-up of biological fluids for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and coplanar polychlorinated biphenyls analysis. *Journal of Chromatography B*, 776 (2), 199-212.
- FONT, R.; GÓMEZ-RICO, M.F.; ORTUÑO, N., **2011**. Analysis of the vaporization process in TG apparatus and its incidence in pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91 (1), 89-96.
- FULLER, S.C.; FRANK, D.C.; FITZHENRY, M.J.; SMYTH, H.E.; POOLE, S.E., **2008**. Improved approach for analyzing bromophenols in seafood using stable isotope dilution analysis in combination with SPME. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (18), 8248-8254.
- GAIKER-IK4, **2007**. Reciclado de materiales: Perspectivas, tecnologías y oportunidades. *Informe realizado por el Centro Tecnológico GAIKER-IK4 para el Departamento de Innovación y Promoción Económica de la Diputación Foral de Bizkaia*.
- GOLDSTEIN, J.A.; SAFE, S., **1989**. Chapter 9 - Mechanism of action and structure-activity relationships for the chlorinated dibenzo-p-dioxins and related compounds. In: Kimbrough, R.D., Jensen, A.A. (Eds.). *Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphthalenes, Dibenzodioxins and Related Products (Second Edition)* vol. Elsevier, Amsterdam, pp. 239-293.

- GOOSEY, M.; KELLNER, R., **2002**. A scoping study: End-of-Life printed circuit boards. *Department of Trade and Industry, Intellect & Shipley Europe Limited*. London.
- GRAUSE, G.; FURUSAWA, M.; OKUWAKI, A.; YOSHIOKA, T., **2008**. Pyrolysis of tetrabromobisphenol-A containing paper laminated printed circuit boards. *Chemosphere*, 71 (5), 872-878.
- GRØNLI, M.; ANTAL, M.J.; VARHEGYI, G., **1999**. A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (6), 2238-2244.
- GULLETT, B.K.; WYRZYKOWSKA, B.; GRANDESSO, E.; TOUATI, A.; TABOR, D.G.; OCHOA, G.S.R., **2010**. PCDD/F, PBDD/F, and PBDE emissions from open burning of a residential waste dump. *Environmental Science & Technology*, 44 (1), 394-399.
- HAGELÜKEN, C., **2006**. Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling - a holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining. *Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*. 8–11 May 2006, San Francisco, 218-223.
- HANARI, N.; KANNAN, K.; OKAZAWA, T.; KODAVANTI, P.R.S.; ALDOUS, K.M.; YAMASHITA, N., **2006**. Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzo-p-dioxins, and polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial polybrominated diphenyl ether mixtures. *Environmental Science and Technology*, 40 (14), 4400-4405.
- HARJU, M.; HEIMSTAD, E.S.; HERZKE, D.; SANDANGER, T.; POSNER, S.; WANIA, F., **2008**. Current state of knowledge and monitoring requirements. Emerging “new” brominated flame retardants in flame retarded products and the environment. *Norwegian Pollution Control Authority*.
- HEINBUCH, D.; STIEGLITZ, L., **1993**. Formation of brominated compounds on fly ash. *Chemosphere*, 27 (1-3), 317-324.
- HESTER, R.E.; HARRISON, R.M.; CHEMISTRY, R.S.O., **1994**. *Waste Incineration and the Environment*. Royal Society of Chemistry.
- HINDERSINN, R.R., **1990**. Historical aspects of polymer fire retardance. In: Nelson, G.L. (Ed.). *Fire and polymers hazard identification and prevention*. American Chemical Society Symposium Series, vol. 415. American Chemical Society, New York.
- HUANG, H.; BUEKENS, A., **1995**. On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes. *Chemosphere*, 31 (9), 4099-4117.
- HUANG, K.; GUO, J.; XU, Z., **2009**. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3), 399-408.
- HUISMAN, J.; MAGALINI, F.; KUEHR, R.; MAURER, C.; OGILVIE, S.; POLL, J.; DELGADO, C.; ARTIM, E.; SZLEZAK, J.; STEVELS, A., **2008**. Review of Directive 2002/96 on waste electrical and electronic equipment. *United Nations University*.

- HUTZINGER, O.; THOMA, H., **1987**. Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: the flame retardant issue. *Chemosphere*, 16 (8-9), 1877-1880.
- HUTZINGER, O.; DUMLER, R.; LENOIR, D.; TEUFL, C.; THOMA, H., **1989**. PBDD and PBDF from brominated flame retardants: Combustion equipment, analytical methodology and synthesis of standards. *Chemosphere*, 18 (1-6), 1235-1242.
- ICER, **2000**. UK status report on waste from electrical and electronic equipment. *Industry Council for Electronic Equipment Recycling*.
- JANSSEN, S., **2005**. *Brominated Flame Retardants: Rising Levels of Concern*. Health Care Without Harm, Arlington.
- KANTERS, J.; LOUW, R., **1996**. Thermal and catalysed halogenation in combustion reactions. *Chemosphere*, 32 (1), 89-97.
- KUOSMANEN, K.; HYÖTYLÄINEN, T.; HARTONEN, K.; RIEKKOLA, M., **2002**. Pressurised hot water extraction coupled on-line with liquid chromatography-gas chromatography for the determination of brominated flame retardants in sediment samples. *Journal of Chromatography A*, 943 (1), 113-122.
- LEE, M.L.; VASSILAROS, D.L.; WHITE, C.M., **1979**. Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Analytical Chemistry*, 51 (6), 768-773.
- LEMIEUX, P.M.; RYAN, J.; LUTES, C.C.; BRUCE, K., **1996**. Interactions between bromine and chlorine in a pilot scale hazardous waste incinerator. *International Incineration Conference*. Savannah, U.S.A.
- LEMIEUX, P.M.; RYAN, J.V., **1998**. Enhanced formation of dioxins and furans from combustion devices by addition of trace quantities of bromine. *Waste Management*, 18 (6), 361-370.
- LEMIEUX, P.M.; STEWART, E.S.; RYAN, J.V., **2002**. Pilot-scale studies on the effect of bromine addition on the emissions of chlorinated organic combustion by-products. *Waste Management*, 22 (4), 381-389.
- LI, J.; ZENG, X., **2012**. Recycling printed circuit boards (Chapt. 13). In: Goodship, V., Stevels, A. (Eds.). *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook* vol. Woodhead Publishing, pp. 287-311.
- LUIJK, R.; WEVER, H.; OLIE, K.; GOVERS, H.A.J.; BOON, J.J., **1991**. The influence of the polymer matrix on the formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and polybrominated dibenzofurans (PBDFs). *Chemosphere*, 23 (8-10), 1173-1183.
- LUIJK, R.; GOVERS, H.A.J., **1992**. The formation of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDDs) and dibenzofurans (PBDFs) during pyrolysis of polymer blends containing brominated flame retardants. *Chemosphere*, 25 (3), 361-374.
- LUNDIN, L.; AURELL, J.; MARKLUND, S., **2011**. The behavior of PCDD and PCDF during thermal treatment of waste incineration ash. *Chemosphere*, 84 (3), 305-310.

- MARONGIU, A.; FARAVELLI, T.; RANZI, E., **2007**. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of vinyl polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78 (2), 343-362.
- MARTÍNEZ, K.; RIVERA-AUSTRUI, J.; ADRADOS, M.A.; ABALOS, M.; LLERENA, J.J.; VAN BAVEL, B.; RIVERA, J.; ABAD, E., **2009**. Uncertainty assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuran and dioxin-like polychlorinated biphenyl analysis in stationary source sample emissions in accordance with the impending European standard EN-1948 using fly ashes. *Journal of Chromatography A*, 1216 (31), 5888-5894.
- MÄTZING, H., **2001**. A simple kinetic model of PCDD/F formation by de novo synthesis. *Chemosphere*, 44 (6), 1497-1503.
- MCALLISTER, D.L.; MAZAC, C.J.; GORSICH, R.; FREIBERG, M.; TONDEUR, Y., **1990**. Analysis of polymers containing brominated diphenyl ethers as flame retardants after molding under various conditions. *Chemosphere*, 20 (10-12), 1537-1541.
- MCMILLEN, D.F.; GOLDEN, D.M., **1982**. Hydrocarbon bond dissociation energies. *Annual Review of Physical Chemistry*, 33 (1), 493-532.
- MJC, **2004**. Screening level human health and ecological risk assessment for generic e-waste processing facility. *Prepared by MJC & Associates for Environment Canada*.
- MOPTMA, **1996**. Dioxinas y Furanos. Problemática ambiental y metodología analítica. *Ministerio de Obras Públicas, Transporte y Medio Ambiente. Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Vivienda. Dirección General de Política Ambiental*.
- NATO/CCMS, **1988a**. Scientific basis for the development of international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. *North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society (NATO/CCMS)*. Report No. 178.
- NATO/CCMS, **1988b**. International toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. *North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society (NATO/CCMS)*. Report No. 176.
- NEUPERT, M.; GRUPE, A.; WEIS, H., **1988**. Stability of polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans under laboratory handling conditions. *Chemosphere*, 17 (6), 1089-1097.
- NORTH, K.D., **2004**. Tracking polybrominated diphenyl ether releases in a wastewater treatment plant effluent, Palo Alto, California. *Environmental Science & Technology*, 38 (17), 4484-4488.
- OECD, **1995**. Voluntary industry commitment by the US and European producers of selected brominated flame retardants covered under the OECD's risk reduction programme. *Organisation for Economic Cooperation and Development*.

- OGUNNIYI, I.O.; VERMAAK, M.K.G.; GROOT, D.R., **2009**. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations. *Waste Management*, 29 (7), 2140-2146.
- OLIE, K.; VERMEULEN, P.L.; HUTZINGER, O., **1977**. Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in The Netherlands. *Chemosphere*, 6 (8), 455-459.
- OLSMAN, H.; VAN BAVEL, B.; KALBIN, G.; PETTERSSON, A.; STENLUND, S.; STRID, A.; ENGWALL, M., **2002**. Formation of dioxin-like compounds as photoproducts of decabrominated diphenyl ether (DEBDE) during UV irradiation. *Organohalogen Compounds*, 58, 41-44.
- OSPAR COMMISSION, **2001**. Evaluation of the expected situation of the eutrophication status in the Maritime Area following the 50 % reduction target for nutrient inputs. *OSPAR Commission*.
- OSPAR Commission, **2005**. Background document on tetrabromobisphenol-A. *OSPAR Commission*.
- PHAN, D.N.C.; WEIDEMANN, E.; LUNDIN, L.; MARKLUND, S.; JANSSON, S., **2012**. Accurate sampling of PCDD/F in high temperature flue-gas using cooled sampling probes. *Chemosphere*, 88 (7), 832-836.
- PIRARD, C.; FOCANT, J.-F.; DE PAUW, E., **2002**. An improved clean-up strategy for simultaneous analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), polychlorinated dibenzofurans (PCDF), and polychlorinated biphenyls (PCB) in fatty food samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372 (2), 373-381.
- PREUD'HOMME, H.; POTIN-GAUTIER, M., **2003**. Optimization of accelerated solvent extraction for polyhalogenated dibenzo-p-dioxins and benzo-p-furans in mineral and environmental matrixes using experimental designs. *Analytical Chemistry*, 75 (22), 6109-6118.
- REN, M.; PENG, P.A.; CAI, Y.; CHEN, D.; ZHOU, L.; CHEN, P.; HU, J., **2011**. PBDD/F impurities in some commercial deca-BDE. *Environmental Pollution*, 159 (5), 1375-1380.
- ROSTAD, C.E.; PEREIRA, W.E., **1986**. Kovats and lee retention indices determined by gas chromatography/mass spectrometry for organic compounds of environmental interest. *Journal of High Resolution Chromatography*, 9 (6), 328-334.
- SAKAI, S.-I.; WATANABE, J.; HONDA, Y.; TAKATSUKI, H.; AOKI, I.; FUTAMATSU, M.; SHIOZAKI, K., **2001**. Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere*, 42 (5-7), 519-531.
- SAPOTA, A.; SZYMANSKA, J.A.; CZERSKI, B.; PIOTROWSKI, J.K., **1999**. The disposition and metabolism of 1,3-dibromobenzene in the rat. *Chemosphere*, 39 (13), 2229-2238.
- SCHLUMMER, M.; MÄURER, A.; LEITNER, T.; SPRUZINA, W., **2006**. Report: Recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment (WEEE). *Waste Management and Research*, 24 (6), 573-583.

- SCHWIND, K.H.; HOSSEINPOUR, J.; THOMA, H., **1988**. Brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Part 1: Brominated/chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in fly ash from a municipal waste incinerator. *Chemosphere*, 17 (9), 1875-1884.
- SELLSTRÖM, U., **1999**. Determination of some polybrominated flame retardants in biota, sediment and sewage sludge. *Stockholm University, Sweden*. Doctoral Thesis.
- SIDHU, S.S.; MAQSUD, L.; DELLINGER, B.; MASCOLO, G., **1995**. The homogeneous, gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxin from 2,4,6-trichloro- and 2,4,6-tribromophenols. *Combustion and Flame*, 100 (1-2), 11-20.
- SÖDERSTRÖM, G.; MARKLUND, S., **2002**. PBCDD and PBCDF from incineration of waste-containing brominated flame retardants. *Environmental Science & Technology*, 36 (9), 1959-1964.
- SOVOCOL, G.W.; DONNELLY, J.R.; MUNSLOW, W.D.; VONNAHME, T.L.; NUNN, N.J.; TONDEUR, Y.; MITCHUM, R.K., **1989**. Analysis of municipal incinerator fly ash for bromo- and bromochloro-dioxins, dibenzofurans, and related compounds. *Chemosphere*, 18 (1-6), 193-200.
- STANMORE, B.R., **2004**. The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame*, 136 (3), 398-427.
- STEINGISER, S., **1972**. A Philosophy of Fire Testing. *Journal of Fire & Flammability*, 3, 238-253.
- STEP, **2013**. StEP E-waste World Map. *StEP (Solving the E-Waste Problem)*. <http://www.step-initiative.org/index.php/WorldMap.html>.
- THIES, J.; NEUPERT, M.; PUMP, W., **1990**. Tetrabromobisphenol A (TBBA), its derivatives and their flame retarded (FR) polymers - Content of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDD) and dibenzofurans (PBDF) - PBDD/F formation under processing and smouldering (worst case) conditions. *Chemosphere*, 20 (10-12), 1921-1928.
- THOMA, H.; RIST, S.; HAUSCHULZ, G.; HUTZINGER, O., **1986a**. Polybrominated dibenzodioxins (PBrDD) and dibenzofurans (PBrDF) in some flame retardant preparations. *Chemosphere*, 15 (9-12), 2111-2113.
- THOMA, H.; RIST, S.; HAUSCHULZ, G.; HUTZINGER, O., **1986b**. Polybrominated dibenzodioxins and -furans from the pyrolysis of some flame retardants. *Chemosphere*, 15 (5), 649-652.
- THOMA, H.; HAUSCHULZ, G.; KNORR, E.; HUTZINGER, O., **1987a**. Polybrominated dibenzofurans (PBDF) and dibenzodioxins (PBDD) from the pyrolysis of neat brominated diphenylethers, biphenyls and plastic mixtures of these compounds. *Chemosphere*, 16 (1), 277-285.
- THOMA, H.; HUTZINGER, O., **1987b**. Pyrolysis and GC/MS-analysis of brominated flame retardants in on-line operation. *Chemosphere*, 16 (6), 1353-1360.

- TITTEMIER, S.A.; TOMY, G.T., **2001**. Vapor pressures of six brominated diphenyl ether congeners. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20 (1), 146-148.
- TROITZSCH, J.H., **1983**. Methods for the fire protection of plastics and coatings by flame retardant and intumescent systems. *Progress in Organic Coatings*, 11 (1), 41-69.
- TSYDENOVA, O.; BENGTTSSON, M., **2009**. Environmental and human health risks associated with the End-of-Life treatment of electrical and electronic equipment. *Institute for Global Environmental Strategies (IGES)*.
- TULLO, A., **2000**. Plastic additives steady evolution. *Chemistry Engineering News*, 78, 49.
- UNEP CHEMICALS, **1999**. Dioxin and Furan inventories - National and regional emissions of PCDD/PCDF. *United Nations Environment Programme (UNEP)*. Geneva, Switzerland.
- US EPA, **1994a**. Method 26. Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources. Non-isokinetic method. *SW-846. United States Environmental Protection Agency, Emissions Measurement Center, Washington, D.C.*
- US EPA, **1994b**. Method 5050. Bomb preparation method for solid waste. *SW-846. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, D.C.*
- US EPA, **1994c**. Method 1613. Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS. *SW-846. United States Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, D.C.*
- US EPA, **1998**. Handbook for air toxic emission inventory development. Volume I: Stationary sources. *EPA-454/B-98-002. United States Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC 27711.*
- US EPA, **2000a**. Method 9056A. Determination of inorganic anions by ion chromatography. *SW-846. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, D.C.*
- US EPA, **2000b**. Method 3545A. Pressurized fluid extraction (PFE). *SW-846. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, D.C.*
- US EPA, **2007a**. Method 5050. Bomb preparation method for solid waste. *SW-846. National Technical Information Service, Springfield.*
- US EPA, **2007b**. Method 8270D. Semivolatile organic compounds by GC/MS. *SW-846. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, D.C.*
- US EPA, **2010**. Method 1668 C: Chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, biosolid and tissue by HRGC/HRMS. *United States Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology. Washington, D.C.*
- US EPA, **2012**. DecaBDE phase-out initiative. July 2013, <http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/deccadbe.html>.
- UTKINA, N.K.; DENISENKO, V.A.; VIROVAYA, M.V.; SCHOLOKOVA, O.V.; PROKOF'EVA, N.G., **2002**. Two new minor polybrominated dibenzo-p-dioxins from the marine sponge *Dysidea dendyi*. *Journal of Natural Products*, 65 (8), 1213-1215.

- VAN DEN BERG, M.; BIRNBAUM, L.; BOSVELD, A.T.; BRUNSTROM, B.; COOK, P.; FEELEY, M.; GIESY, J.P.; HANBERG, A.; HASEGAWA, R.; KENNEDY, S.W.; KUBIAK, T.; LARSEN, J.C.; VAN LEEUWEN, F.X.; LIEM, A.K.; NOLT, C.; PETERSON, R.E.; POELLINGER, L.; SAFE, S.; SCHRENK, D.; TILLITT, D.; TYSKLIND, M.; YOUNES, M.; WAERN, F.; ZACHAREWSKI, T., **1998**. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 106 (12), 775-792.
- VAN DEN BERG, M.; BIRNBAUM, L.S.; DENISON, M.; DE VITO, M.; FARLAND, W.; FEELEY, M.; FIEDLER, H.; HAKANSSON, H.; HANBERG, A.; HAWS, L.; ROSE, M.; SAFE, S.; SCHRENK, D.; TOHYAMA, C.; TRITSCHER, A.; TUOMISTO, J.; TYSKLIND, M.; WALKER, N.; PETERSON, R.E., **2006**. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences*, 93 (2), 223-241.
- VAN DEN BERG, M.; DENISON, M.S.; BIRNBAUM, L.S.; DEVITO, M.; FIEDLER, H.; FALANDYSZ, J.; ROSE, M.; SCHRENK, D.; SAFE, S.; TOHYAMA, C.; TRITSCHER, A.; TYSKLIND, M.; PETERSON, R.E., **2013**. Polybrominated Dibenzo-p-dioxins (PBDDs), Dibenzofurans (PBDFs) and Biphenyls (PBBs) - Inclusion in the Toxicity Equivalency Factor Concept for Dioxin-like Compounds. *Toxicological Sciences*.
- VASSILAROS, D.L.; KONG, R.C.; LATER, D.W.; LEE, M.L., **1982**. Linear retention index system for polycyclic aromatic compounds: Critical evaluation and additional indices. *Journal of Chromatography A*, 252, 1-20.
- VETTER, W.; JUN, W., **2003**. Non-polar halogenated natural products bioaccumulated in marine samples. II. Brominated and mixed halogenated compounds. *Chemosphere*, 52 (2), 423-431.
- WANG, J.; ANTHONY, E.J., **2009**. CO oxidation and the inhibition effects of halogen species in fluidised bed combustion. *Combustion Theory and Modelling*, 13, 105-119.
- WATANABE, K.; SENTHILKUMAR, K.; MASUNAGA, S.; TAKASUGA, T.; ISEKI, N.; MORITA, M., **2004**. Brominated organic contaminants in the liver and egg of the common cormorants (*Phalacrocorax carbo*) from Japan. *Environmental Science and Technology*, 38 (15), 4071-4077.
- WEBER, R.; KUCH, B.; OHNO, T.; SAKURAI, T., **2002**. De novo synthesis of mixed brominated-chlorinated PXDD/PXDF. *Organohalogen Compounds*, 56, 181-184.
- WEBER, R.; KUCH, B., **2003**. Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated-chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environment International*, 29 (6), 699-710.
- WEEE-FORUM, **2014**. Key Figures report 2010-2012. <http://www.weee-forum.org/news/2010-12-weee-key-figures-published>.
- WHITFIELD, F.B.; HELIDONIO'TIS, F.; SHAW, K.J.; SVORONOS, D., **1999**. Distribution of bromophenols in species of marine algae from eastern Australia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47 (6), 2367-2373.

- WHO, **1997**. Environmental health criteria 192: Flame retardants - A general introduction. *International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland*.
- WHO, **2000**. Air Quality Guidelines for Europe. 2nd Edition 5.11. Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *WHO report number*.
- WHO, **1989**. Environmental health criteria 88: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland*.
- WHO, **1993**. Environmental health criteria 140: Polychlorinated biphenyls and terphenyls. *International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland*.
- WHO, **1994**. Environmental health criteria 162: Brominated diphenyl ethers. *International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland*.
- WHO, **1995**. Environmental health criteria 172: Tetrabromobisphenol A and derivatives. *International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland*.
- WHO, **1998**. Environmental health criteria 205: Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland*.
- WHO, **2010**. Dioxins and their effects on human health. Fact sheet N°225. *International Program on Chemical Safety, World Health Organization, Geneva, Switzerland*.
- WICHMANN, H.; DETTMER, F.T.; BAHADIR, M., **2002**. Thermal formation of PBDD/F from tetrabromobisphenol A--a comparison of polymer linked TBBP A with its additive incorporation in thermoplastics. *Chemosphere*, 47 (4), 349-355.
- WILLIAMS, P., **2010**. Valorization of Printed Circuit Boards from Waste Electrical and Electronic Equipment by Pyrolysis. *Waste and Biomass Valorization*, 1 (1), 107-120.
- WYRZYKOWSKA-CERADINI, B.; GULLETT, B.K.; TABOR, D.; TOUATI, A., **2011**. Waste combustion as a source of ambient air polybrominated diphenylethers (PBDEs). *Atmospheric Environment*, 45 (24), 4008-4014.
- WYRZYKOWSKA, B.; TABOR, D.; GULLETT, B.K., **2009**. Same-sample determination of ultratrace levels of polybromodiphenylethers, polybromodibenzo-p-dioxins/furans, and polychlorodibenzo-p-dioxins/furans from combustion flue gas. *Analytical Chemistry*, 81 (11), 4334-4342.



Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Este trabajo se enmarca y ha sido realizado gracias a la ayuda del proyecto PROMETEO/2009/043 "*Tratamiento de residuos: vías de formación de dioxinas, dioxinas bromadas, mecanismos y desarrollo de modelos cinéticos complejos*" financiado por la Conselleria de Educación de la Generalitat Valenciana.



CONSELLERIA D'EDUCACIÓ