

## ANÁLISIS DE LOS CONTAMINANTES GENERADOS EN LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE UN RETARDANTE DE LLAMA BROMADO: TETRABROMOBISFENOL A

Ortuño N<sup>1</sup>, Font R<sup>1</sup>, Moltó J<sup>1</sup>, Conesa J A<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Universitario de Ingeniería de los Procesos Químicos (IUIPQ), Universidad de Alicante  
e-mail: nuria.ortuno@ua.es

### Introducción

Los retardantes de llama son compuestos que se añaden a un gran número de materiales con el objeto de reducir el riesgo de incendio. La industria electrónica supone el principal consumidor de retardantes de llama bromados, siendo el tetrabromobisfenol A (TBBPA) el retardante de llama empleado en las placas de circuitos impresos y laminados y en las carcasas de plásticos, especialmente de ABS.

### Materiales y Métodos

#### Muestras

En este estudio se ha empleado 4,4'-isopropilideno-bis(2,6-dibromofenol), retardante de llama bromado comúnmente denominado como 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A (TBBPA), proporcionado por Alfa Aesar GmbH & Co. y cuya fórmula molecular es C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

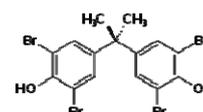


Figura 1. TBBPA

#### Análisis instrumental

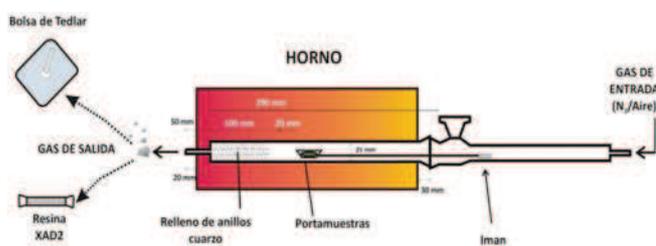


Figura 2. Esquema del horno y reactor de laboratorio empleados.

Los distintos experimentos realizados para la determinación de los compuestos generados en la pirólisis y combustión del TBBPA se llevaron a cabo en un reactor horizontal de cuarzo a escala laboratorio<sup>1</sup> (ver Figura 2). Se realizaron experimentos a dos temperaturas distintas (600 y 850°C), tanto en atmósfera pirolítica (nitrógeno) como oxidativa (aire) y empleando unos 50 mg de muestra.

Para cada condición experimental se llevaron a cabo 4 experimentos, necesarios debido a las distintas técnicas de muestreo y de análisis empleadas para poder cuantificar los siguientes grupos de compuestos: bromuro de hidrógeno, gases y volátiles, compuestos semivolátiles (incluyendo hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y bromofenoles) y, por último, polibromo dibenzo-p-dioxinas y furanos (PBDDs/Fs).

La captación del bromuro de hidrógeno se realizó haciendo borbotear los gases de salida del reactor a través de una disolución de carbonato/bicarbonato sódico, analizándose posteriormente mediante cromatografía iónica. Los gases y volátiles se recogieron en bolsas Tedlar® y se analizaron mediante GC-TCD, GC-FID y HRGC-MS. Los distintos compuestos semivolátiles fueron retenidos empleando resina adsorbente XAD-2, cuyo pretratamiento fue común para los distintos grupos de compuestos, no así el análisis. Los compuestos semivolátiles y PAHs fueron analizados según el método 8270D de la EPA mediante HRGC-MS en modo SCAN, mientras que los bromofenoles se analizaron en modo SIR, registrando

exclusivamente los iones de los compuestos de interés. Debido a las diferencias en el proceso analítico, se empleó un nuevo lecho de resina adsorbente XAD-2 para la captación de las polibromo dibenzo-p-dioxinas y furanos (PBDDs/Fs), cuyo análisis se realizó mediante HRGC-HRMS adaptando los métodos descritos en la bibliografía<sup>2-3</sup>.

A lo largo de todo el proceso experimental (captación de la muestra, extracción, purificación, concentración y análisis) los analitos se protegieron de la luz, con el objeto de evitar la fotodegradación de los compuestos bromados.

### Resultados y Discusión

El HBr es el principal producto gaseoso emitido durante el proceso de descomposición del TBBPA. Para la pirólisis a 600 °C la cantidad de HBr recogida supone un 28 % respecto al peso inicial de muestra, mientras que para la combustión, este valor aumenta al 42 %. En los experimentos a 850 °C la cantidad de HBr desprendido es superior (46% en pirólisis y 55% en combustión).

Se han obtenido importantes rendimientos de hidrocarburos ligeros bromados (bromometano, dibromometano, bromobenceno,...), así como derivados fenólicos, procedentes de la descomposición y craqueo del TBBPA

La pirólisis a 850 °C fue el experimento que mayor rendimiento de PAHs produjo, siendo los PAHs mayoritarios el naftaleno, fenantreno, fluoranteno y criseno. En los experimentos realizados a 600 °C se detectaron una serie de compuestos procedentes de la fragmentación del TBBPA: bromobisfenol A, dibromobisfenol A, tribromobisfenol A y el propio TBBPA. En los experimentos realizados a 850 °C se favoreció la formación de especies fenólicas y derivadas del bisfenol A no bromadas. Con respecto a los bromofenoles, en los experimentos a 850 °C se detectaron cantidades mucho más pequeñas que en los realizados a 600 °C, aunque relativamente importantes (del orden de ppm).

Los experimentos de pirólisis y combustión del TBBPA para el análisis de PBDDs/Fs se han llevado a cabo únicamente a la temperatura de 850 °C. En la pirólisis los congéneres con mayores rendimientos fueron los tetrabromados, sin embargo en la combustión se obtuvieron mayores rendimientos de HxBDF.

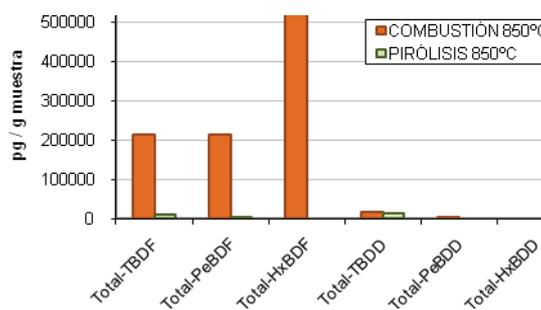


Figura 3. Perfil de los congéneres de PBDDs/Fs analizados.

### Conclusiones

Además de bromuro de hidrógeno, principal producto gaseoso emitido en el proceso de descomposición del TBBPA, se ha observado la formación de cantidades importantes de hidrocarburos ligeros bromados, así como de benceno y derivados fenólicos, identificándose en total más de 100 compuestos semivolátiles. Con respecto a los PBDDs/Fs, los rendimientos obtenidos fueron mayores en presencia de oxígeno.

### Agradecimientos

Generalitat Valenciana: PROMETEO/2009/043/FEDER y ACOMP2010/075.  
Ministerio de Educación y Ciencia: CTQ2008-05520.

### Referencias

1. Moltó J, Font R, Gálvez A, Conesa J A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2009; 84 (1): 68-78.
2. Watanabe K, Senthilkumar K, Masunaga S, Takasuga T, Iseki N, Morita M. *Environmental Science & Technology*, 2004; 38 (15): 4071-4077.
3. Wyrzykowska B, Tabor D, Gullett B K. *Analytical Chemistry*, 2009; 81 (11): 4334-4342.