



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE MATERIALES
ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS

Silvia Egea Ruíz



Tesis **Doctorales**

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

INSTITUTO UNIVERSITARIO DE INGENIERÍA DE LOS
PROCESOS QUÍMICOS

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

**DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE MATERIALES
ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS**

Silvia Egea Ruíz

Tesis presentada para aspirar al grado de
DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE
EN INGENIERÍA QUÍMICA

Dirigida por:

Juan A. Conesa Ferrer
Catedrático

Julia Moltó Berenguer
Profesora contratada Doctora

Este trabajo ha sido realizado gracias a la ayuda de de los proyectos
CTQ2008-05520 del Ministerio de Educación, Prometeo/2009/043 y
ACOM2009/135 de la Generalitat Valenciana.

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

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

CERTIFICAMOS:

Que Dña. SILVIA EGEA RUÍZ, Ingeniera Química, ha realizado bajo nuestra dirección, en el Instituto Universitario de Ingeniería de Procesos Químicos de la Universidad de Alicante, el trabajo que con el título “DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE MATERIALES ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS” 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 25 de julio de 2005.

Fdo. Juan A. Conesa Ferrer

Fdo. Julia Moltó Berenguer

A mis padres

A Óscar

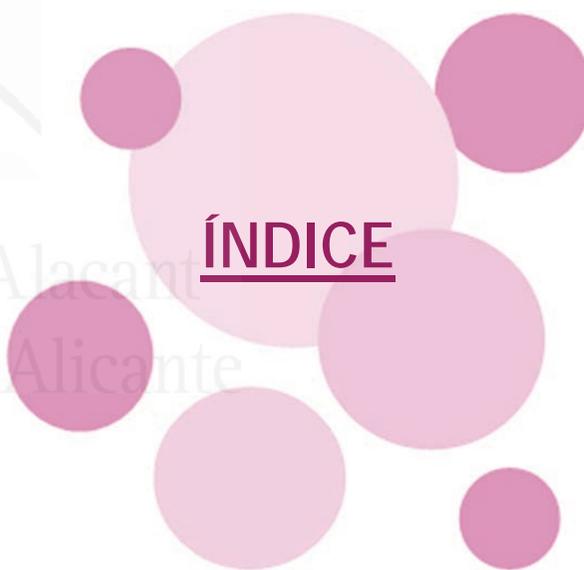


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE



ÍNDICE GENERAL

PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS	3
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. RESIDUOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS	11
1.1.1. Situación actual y normativa	11
1.1.2. Composición	17
1.1.3. Gestión y riesgos asociados	20
1.2. TELÉFONOS MÓVILES	25
1.3. CABLES ELÉCTRICOS	29
1.4. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE RESIDUOS	34
1.4.1. Pirólisis	34
1.4.2. Combustión	36
1.5. FORMACIÓN DE CONTAMINANTES EN LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN	38
1.5.1. Partículas sólidas	39
1.5.2. Gases ácidos	40
1.5.3. Metales pesados	40
1.5.4. Productos de combustión incompleta	41
1.5.4.1. Microcontaminantes formados en la zona de altas temperaturas	42
1.5.4.2. Microcontaminantes formados en la zona de bajas temperaturas	44
1.6. PCDD/Fs, PBDD/Fs y PCBs	45

1.6.1. Policlorodibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos (PCDD/Fs)	45
1.6.2. Polibromodibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos (PBDD/Fs)	49
1.6.3. Policlorobifenilos	51
1.6.4. Toxicidad de PCDD/Fs y PCBs	53
2. METODOLOGÍA	59
2.1. MATERIALES	59
2.1.1. Teléfono móvil	59
2.1.2. Cables eléctricos	60
2.2. EQUIPOS	62
2.2.1. Termobalanza	62
2.2.2. Reactor horizontal de laboratorio	63
2.2.3. Reactor horizontal con sistema combinado desplazador horno	65
2.3. MÉTODOS EXPERIMENTALES	67
2.3.1. Experimentos en termobalanza	67
2.3.2. Experimentos en reactores de laboratorio	69
2.3.2.1. Experimentos en el reactor horizontal de laboratorio	72
2.3.2.2. Experimentos en el reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno	73
2.4. MÉTODOS ANALÍTICOS	75
2.4.1. Caracterización de las muestras	75

2.4.2. Análisis de los gases y volátiles recogidos en bolsas de Tedlar®	76
2.4.3. Análisis de los compuestos recogidos en resina Amberlite® XAD2	79
2.4.3.1. Muestras derivadas de la descomposición térmica del teléfono móvil	79
2.4.3.1.1. Análisis de compuestos semivolátiles	79
2.4.3.1.2. Análisis de PCDDs/Fs y dl-PCBs	86
2.4.3.2. Muestras derivadas de la descomposición térmica de los cables eléctricos	99
2.4.3.2.1. Análisis de compuestos semivolátiles	101
2.4.3.2.2. Análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs	101
2.4.4. Análisis termogravimétrico	102
3. RESULTADOS	109
3.1. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS ELECTRÓNICOS	109
3.2. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS ELÉCTRICOS	116
4. CONCLUSIONES	125
4.1. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS ELECTRÓNICOS	125
4.2. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS ELÉCTRICOS	127
ANEXOS	129
ANEXO I	131
ANEXO II	143
ANEXO III	153
ANEXO IV	163
BIBLIOGRAFÍA	173

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. AEE (Aparatos Eléctricos y Electrónicos) puestos en el mercado, RAEE (Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos) recogidos en global, RAEE tratados, RAEE revalorizados, RAEE reutilizados y reciclados en la UE-28	14
Figura 1.2. Composición genérica de metales presentes en un teléfono móvil.....	18
Figura 1.3. Esquema general de tratamiento de RAEE.....	20
Figura 1.4. Número de terminales de telefonía móvil en España en el periodo de 2000 a 2016.....	26
Figura 1.5. Esquema de las partes de un cable eléctrico.	31
Figura 1.6. Consumo de diferentes materiales para la elaboración de cables.	31
Figura 1.7. Evolución del precio de Cu en los últimos años.....	32
Figura 1.8. Mecanismos implicados en el proceso de pirólisis.....	34
Figura 1.9. Reacción genérica de combustión.	37
Figura 1.10. PAHs incluidos en la lista de contaminantes prioritarios por la US EPA.....	44
Figura 1.11. Estructura química de los PCDFs (a) y las PCDDs (b)	45
Figura 1.12. Estructura química de los PBDFs (a) y las PBDDs (b)	50
Figura 1.13. Estructura química de los PCBs.	51
Figura 2.1. Composición y estructura de los cables eléctricos	61
Figura 2.2. Esquema de funcionamiento del reactor horizontal de laboratorio y detalle del interior del horno	64

Figura 2.3. Esquema de funcionamiento del reactor horizontal con sistema combinado desplazador - horno 66

Figura 2.4. Montaje de la celda de extracción (equipo ASE® 100 de Dionex) 81

Figura 2.5. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro de masas 83

Figura 2.6. Resolución a 10% de valle. 93



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. RAEE recogidos en la UE-28 en 2013 por categorías de residuos.....	13
Tabla 1.2. Principales materiales encontrados en los RAEE	17
Tabla 1.3. Factores de equivalencia tóxicos para los 17 congéneres 2,3,7,8-PCDD/Fs.....	54
Tabla 1.4. Factores de equivalencia tóxicos para los 12 dl-PCBs	55
Tabla 2.1. Programa de velocidades de introducción de muestra	61
Tabla 2.2. Programa de velocidades de introducción de muestra	67
Tabla 2.3. Termogravimetrías realizadas de los cables eléctricos	68
Tabla 2.4. Experimentos en el reactor horizontal de laboratorio	73
Tabla 2.5. Experimentos en el reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno	74
Tabla 2.6. Condiciones del análisis de gases mediante GC TCD.....	77
Tabla 2.7. Condiciones del análisis de gases mediante GC FID.....	78
Tabla 2.8. Condiciones de extracción de semivolátiles (equipo ASE [®] 100 de Dionex)	81
Tabla 2.9. Condiciones de análisis de semivolátiles mediante HRGC/MS	84
Tabla 2.10. Condiciones de extracción de PCDD/Fs y PCBs en el equipo ASE [®] 100.....	87
Tabla 2.11. Condiciones del análisis de PCDD/Fs mediante HRGC HRMS	92

Tabla 2.12. Condiciones del análisis de PCBs mediante HRGC HRMS	92
Tabla 2.13. Relación de masas exactas de PCDDs/Fs analizadas con HRGC-HRMS	94
Tabla 2.14. Relación de masas exactas de PCBs-dl analizadas con HRGC-HRMS	95
Tabla 2.15. Rangos de recuperación para los distintos isómeros de PCDDs/Fs contemplados en el método US-EPA 1613	98
Tabla 2.16. Rangos de recuperación para los distintos isómeros de PCDDs/Fs contemplados en el método US-EPA 1613	99



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ABREVIATURAS

ABS	acrilonitrilo-butadieno-estireno
AEE	aparatos eléctricos y electrónicos
AOX	adsorbable organic halogens (haluros orgánicos adsorbibles)
ATD	análisis térmico diferencial
BrBzs	bromobenzenes (bromobenzenos)
BrPhs	bromophenols (bromofenoles)
CE	Comisión Europea
CFC	clorofluorocarburos
ClBzs	chlorobenzenes (clorobenzenos)
ClPhs	chlorophenols (clorofenoles)
decaBDE	decabromodifenil éter (también DcBDE)
dl-PCB	dioxin-like PCBs (policlorobifenilos “similares a dioxinas”)
DTG	termogravimetría diferencial
EPR	etileno-propileno reticulado
EVA	etilvinilacetato
EGA	involved gas analysis
FID	flame ionization detector (detector de ionización de llama)
FR	factor de respuesta
FT-IR	espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
GC	gas chromatography (cromatografía de gases)
HC	hidrocarburos
HCFC	hidroclorofluorocarburos
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)
HxCDDs	hexaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
HxCDFs	hexaclorodibenzofuranos
MS	mass spectrometry (espectrometría de masas)
NIST	National Institute of Standards and Technology
OCDD	octaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxina
OCDF	octaclorodibenzofurano
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONU	Organización de Naciones Unidas
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
PC	policarbonato
PCB	Printed Circuit Board (placa de circuito impreso)
PCBs	policlorobifenilos
PCDDs	policlorodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
PCDFs	policlorodibenzofuranos
PCI	poder calorífico inferior
PCNs	policloronaftalenos

PeCDDs	pentaclorodibenzo- <i>p</i> -dioxinas
PeCDFs	pentaclorodibenzofuranos
PCDPEs	policlorodifenil éteres
pentaBDE	pentabromodifenil éter (también PeBDE)
PE	polietileno
PET	polystyrene terephthalate (tereftalato de polietileno)
PEX	polietileno reticulado
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
PP	polipropileno
PS	poliestireno
PTV	Programmed Temperature Vaporization (temperatura de vaporización programada)
PU	poliuretano
PVC	policloruro de vinilo
RSD	relative standard deviation (desviación estándar relativa)
SIR	selected-ion recording (registro selectivo de iones)
StEP	Solving the E-Waste Problem
RAEE	residuos de aparatos eléctricos y electrónicos
RR	respuesta relativa
TV	Televisión
TBBA	tetrabromobisfenol A
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
UE	Unión Europea
UNEP	United Nations Environment Programme
US EPA	United States Environmental Protection Agency (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos)
VOCs	compuestos orgánicos volátiles (Volatile Organic Compounds)
WHO	World Health Organization
XLPE	polietileno de baja densidad reticulado



PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



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, mediante las ayudas de financiación de los proyectos CTQ2008-05520 del Ministerio de Educación, Prometeo/2009/043 y ACOM2009/135 de la Generalitat Valenciana.

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 compuestos organoclorados persistentes como dioxinas y policlorobifenilos entre otros. 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:

- Como representación de los residuos electrónicos, distintos materiales extraídos de un teléfono móvil fuera de uso:
 - Tarjeta de circuito impreso: representa uno de los RAEE más complejos en cuanto a su reciclado o valorización, debido a la mezcla heterogénea de polímeros con retardantes de llama, metales y fibra de vidrio en su composición.
 - Carcasa constituida por un co-polímero de ABS/PC (acetoni-trilo-butadieno-policarbonato), que es uno de los materiales más habituales utilizados como cubiertas de multitud de aparatos electrónicos.
- Como ejemplo de residuos eléctricos, dos clases de cables:
 - Uno ordinario de PVC (policloruro de vinilo), constituido por una cubierta de este material, un aislante interior de PE (polietileno) reticulado y un conductor de cobre. Este tipo de cable es ampliamente utilizado por su versatilidad, resistencia y su bajo coste, aunque hoy día existen multitud de opciones en el mercado.
 - Un cable de alta seguridad, libre de halógenos, que consta de una cubierta de poliolefina termoplástica, un aislante de caucho de silicona y cobre en su interior. La utilidad de este tipo de cable estriba en su elevada resistencia al fuego frente a los cables ordinarios gracias a su elevado contenido en ATH (trihidróxido de aluminio).

Los objetivos concretos que se pretende conseguir comprenden:

- 1) Estudio de la descomposición térmica residuos electrónicos:
 - 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.
- 2) Estudio de la descomposición térmica de residuos eléctricos:
- Elaboración de modelos cinéticos que describan el proceso en condiciones pirolíticas y oxidativas.
 - Análisis de las emisiones generadas en combustión incompleta a escala de laboratorio.

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 las características generales de los dos tipos de materiales que son objeto de este estudio, y su situación 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, los cuales se encuentran publicados en revistas internacionales de impacto. 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.; EGEEA, S.; CONESA, J.A., 2011. Thermogravimetric kinetic analysis and pollutant evolution during the pyrolysis and combustion of mobile phone case. *Chemosphere*, volume 85, issue 3, pages 516-524.

Artículo II

MOLTÓ, J.; EGEEA, S.; CONESA, J.A.; FONT, R., 2011. Thermal decomposition of electronic wastes: Mobile phone case and other parts. *Waste Management*, volume 31, issue 12, pages 2546-2552.

Artículo III

CONESA, J.A.; MOLTÓ, J.; FONT, R.; EGEEA, S., 2010. Polyvinyl Chloride and Halogen-free Electric Wires Thermal Decomposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, volume 49, issue 22, pages 11841-11847.

Artículo IV

CONESA, J.A.; EGEA, S.; MOLTÓ, J.; ORTUÑO, N.; FONT, R., 2013. Decomposition of two types of electric wires considering the effect of the metal in the production of pollutants. *Chemosphere*, volume 91, issue 2, pages 118-123.

Otras publicaciones no incluidas en la presente Tesis Doctoral:

- CONESA, J.A.; REY, L.; EGEA, S.; REY, M.D., 2011. Pollutant Formation and Emissions from Cement Kiln Stack Using a Solid Recovered Fuel from Municipal Solid Waste. *Environmental Science & Technology*, volume 45, issue 13, pages 5878-5884.
- ORTUÑO, N.; MOLTÓ, J.; EGEA, S.; FONT, R.; CONESA, J.A., 2013. Thermogravimetric study of the decomposition of printed circuit boards from mobile phones. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 103, pages 189-200.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

1.1. RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS

1.1.1. Situación actual y normativa

La aparición del telégrafo eléctrico en 1833 (Samuel Morse), puede considerarse como una de las primeras aplicaciones de la electricidad que marcarían una segunda revolución industrial a finales del siglo XIX. La electrificación supuso un verdadero cambio social de implicaciones extraordinarias, comenzando por el alumbrado y siguiendo por el desarrollo de nuevos procesos industriales, con la creación del motor eléctrico, y también de las telecomunicaciones.

La sociedad de consumo que surgió en los siglos XIX y XX en los países capitalistas, origina una nueva era repleta de sofisticados equipos eléctricos y electrónicos, con una tecnología emergente que supuso una profunda transformación de la sociedad en un corto periodo de tiempo.

En la década de los años 70 del siglo XX se inicia la que puede ser considerada la tercera revolución tecnológica, teniendo como detonante la creación en 1971 del primer microprocesador por la compañía *Intel* (Intel 4004). Con la aparición del microprocesador se

inicia una nueva forma de entender la organización tecnológica, económica y social.

Actualmente, surgen continuamente en el mercado nuevos aparatos eléctricos y electrónicos con el fin de satisfacer nuestras necesidades, incluso las de aquellos consumidores con menores recursos, lo que incrementa su producción en cantidades masivas.

Según 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, 2014); en 2012 se fabricaron casi 56,5 millones de toneladas (Mt) de este tipo de equipos, con una generación de 41,8 Mt de residuos electrónicos en 2014, (equivalentes a 5,9 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 tres años.

En Europa la situación no es tan diferente. Se estima que la cantidad de productos eléctricos y electrónicos puestos en el mercado en la Unión Europea fue de 9,1 millones de toneladas en 2012 (Eurostat, 2015).

Las características y la rápida evolución de este tipo de productos en el mercado, hace que queden obsoletos cada vez más rápidamente, con lo que los residuos derivados son cada vez mayores a nivel mundial. La Oficina Europea de Estadística estima en 3,5 millones de toneladas la cantidad total de este tipo de residuos generados en 2013 en la Unión Europea, de los cuales el 4,5% tuvieron su origen en España (Eurostat, 2015).

Tabla 1.1. RAEE recogidos en la UE-28 en 2013 por categorías de residuos (miles de toneladas) (Eurostat, 2015)

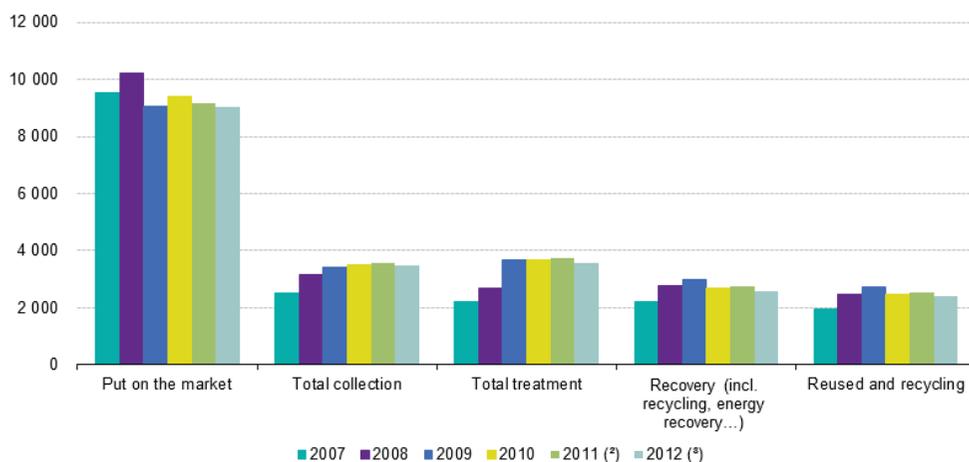
	Total waste	Large household appliances	Small household appliances	IT and telecommunications equipment	Consumer equipment	Other
EU-28	3 474 177	1 494 954	224 280 (*)	615 119 (*)	572 253 (*)	187 194 (*)
Belgium	116 458	50 711	11 792	19 290	26 322	8 343
Bulgaria	38 431	28 043	2 423	3 158	2 014	2 792
Czech Republic	53 685 ^p	24 303 ^p	2 994 ^p	10 047 ^p	13 877 ^p	2 463 ^p
Denmark	76 200	32 121	5 019	13 520	22 881	2 659
Germany	690 711	235 666	77 149	160 125	171 354	46 416
Estonia	5 465	1 797	346	1 463	1 608	251
Ireland	41 177	22 348	2 204	6 809	7 868	1 948
Greece	37 235 ^p	20 018 ^p	2 638 ^p	5 047 ^p	7 577 ^p	1 956 ^p
Spain	157 994	90 594	7 050	20 679	23 876	15 794
France	470 556	256 560	27 021	66 229	104 342	16 405
Croatia	16 187	6 620	373	2 929	5 223	1 040
Italy	497 378 ^d	117 004	:	:	:	:
Cyprus	2 514	1 403	132	529	344	106
Latvia	4 694	2 150	356	502	610	1 078
Lithuania	14 259	7 927	880	1 844	1 687	1 920
Luxembourg	5 010	2 073	456	762	1 299	418
Hungary	44 262	23 685	4 356	8 961	4 964	2 295
Malta	1 506	859	6	332	273	36
Netherlands	123 684	59 590	7 067	17 625	29 869	9 533
Austria	77 402	31 326	7 431	17 632	16 160	4 854
Poland	175 295	82 246	16 946	27 154	25 746	23 203
Portugal	43 695	25 268	4 355	7 062	5 425	1 585
Romania	23 083	11 399	864	4 976	3 514	2 331
Slovenia	9 430	4 097	1 016	1 782	1 513	1 022
Slovakia	22 671	11 372	2 071	2 835	3 222	3 171
Finland	52 972	26 803	1 912	7 640	14 214	2 404
Sweden	168 612	78 084	4 991	32 467	44 310	8 760
United Kingdom	503 611 ^p	240 887 ^p	32 432 ^p	173 720 ^p	32 161 ^p	24 411 ^p
Liechtenstein	140 ^p	17 ^p	39 ^p	43 ^p	40 ^p	1 ^p
Norway	104 905	43 795	5 141	16 668	17 556	21 745

(*) Does not include Italy (breakdown not available).

(d) Definition differs.

(p) Provisional.

La Tabla 1.1 muestra la cantidad de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) recogidos en la Unión Europea en 2012 agrupados por países y clase de residuo. Los electrodomésticos suponen el 43 % del total (1,5 millones de toneladas), en segundo lugar se encuentran los residuos relacionados con las tecnologías de la información y la comunicación (615000 toneladas) seguido, en tercer lugar, del pequeño electrodoméstico (572000 toneladas). El resto de categorías suponen tan solo un 5,3 % del total.



(*) Includes Eurostat estimates due to missing data for several EU Member States.

(*) Does not include data for Croatia on reuse and recovery.

(*) Includes data for EU-28.

Figura 1.1. AEE (Aparatos Eléctricos y Electrónicos) puestos en el mercado, RAEE (Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos) recogidos en global, RAEE tratados, RAEE revalorizados, RAEE reutilizados y reciclados en la UE-28 (millones de toneladas) (Eurostat, 2015)

El régimen jurídico de los aparatos eléctricos y electrónicos, y el de sus residuos, se estableció a nivel comunitario a través de la Directiva 2002/95/CE (Comisión Europea, 2003a), sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos; y mediante la Directiva 2002/96/CE (Comisión Europea, 2003b) sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. Ambas directivas fueron traspuestas al ordenamiento jurídico español a través del Real Decreto 208/2005 sobre aparatos eléctricos y electrónicos y la gestión de sus residuos (España, 2008).

A pesar de esta regulación europea los RAEE (Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos) han continuado incrementándose como consecuencia de sus ciclos de innovación y sustitución, cada vez más breves, que han convertido a los AEE (Aparatos Eléctricos y Electrónicos) en una fuente creciente de residuos. Estos residuos contienen componentes peligrosos que generan un importante problema

durante su gestión y, en algunos casos, esta gestión no ha conseguido unos adecuados índices de reciclado. A esta situación se une la importante salida de RAEE fuera de la Unión Europea de manera no controlada y el desconocimiento de la gestión final de estos residuos, con el riesgo de afección a la salud humana y al medio ambiente en los territorios de destino, así como la consiguiente pérdida para la UE de componentes con un elevado valor económico.

Consecuencia de ello, ambas directivas fueron revisadas y, finalmente, sustituidas por dos nuevas Directivas:

- Directiva 2011/65/UE (Comisión Europea, 2011), sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas, orientada a la prevención, que fue transpuesta al ordenamiento jurídico español mediante el Real Decreto 219/2013 (España, 2013), sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos. Esta Directiva es una actualización de la anterior, que 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.
- Directiva 2012/19/UE (Comisión Europea, 2012) sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, orientada hacia la gestión de los RAEE e incorporada a la normativa nacional mediante el Real Decreto 110/2015 (España, 2015), sobre residuos de

aparatos eléctricos y electrónicos. Los principales objetivos de esta norma son:

- Contribuir a la producción y consumo sostenibles, promoviendo la prevención de la generación de RAEE, y en un diseño que facilite la reparación, la reutilización y el reciclado.
- Hacer un uso más eficiente de los recursos, reforzando el reciclado y teniendo en cuenta que es especialmente relevante la recuperación de las materias primas críticas contenidas en los residuos de este sector.
- Mejorar el comportamiento medioambiental de los productores de AEE, los distribuidores y los consumidores, y en particular, de aquellos agentes implicados directamente en la recogida y tratamiento de RAEE.

Por otra parte, la directiva obliga a los Estados Miembros a incrementar la recogida separada de RAEE (ahora agrupados en 6 categorías, en vez de 10) de manera progresiva. A partir de 2016 el índice de recogida mínimo que deberá alcanzarse será del 45 % de los AEE puestos en el mercado en los tres años precedentes. En 2019 este objetivo deberá llegar al 65 %. La recogida de RAEE implica a las entidades locales, a los distribuidores, a los productores de AEE y a los gestores de este tipo de residuos.

Según el Artículo 3.a del Real Decreto 110/2015, se consideran aparatos eléctricos y electrónicos (AEE) *a 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, que están destinados a ser utilizados*

con una tensión nominal no superior a 1.000 V en corriente alterna y 1.500 V en corriente continua.

Del mismo modo, en el Artículo 3.f del citado Real Decreto, se definen los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) como *todos los aparatos eléctricos y electrónicos que pasan a ser residuos de acuerdo con la definición que consta en el artículo 3.a) de la Ley 22/2011, de 28 de julio*. Esta definición comprende todos aquellos componentes, subconjuntos y consumibles que forman parte del producto en el momento en que se desecha¹.

1.1.2. Composición

Los aparatos eléctricos y electrónicos son productos muy complejos, que generalmente, incluyen numerosas partes y componentes. Cada pieza está fabricada en materiales muy diversos, cuya proporción dependerá del tipo de AEE en cuestión.

Muchos estudios consideran la existencia de cinco categorías de materiales principales: metales ferrosos, metales no ferrosos, vidrio, plásticos y otros materiales (véase 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 %

¹ Se consideran RAEE históricos (Artículo 3.m) aquellos residuos procedentes de productos introducidos en el mercado antes del 13 de agosto 2005.

En el caso concreto de los dispositivos de telecomunicaciones se pueden llegar a encontrar más de 60 elementos diferentes. Por ejemplo, en un teléfono móvil (donde los metales representan el 23 % de su peso) se puede contar con la presencia de metales comunes como el cobre, estaño, aluminio, etc.; metales especiales como el cobalto, indio o antimonio; y metales preciosos como plata, oro, o platino (véase Tabla 1.3).

Estos materiales confieren un elevado valor a estos residuos ya que la extracción de este tipo de materiales es costosa y escasa por lo que este sector de residuos está siendo considerado como una forma de “minería urbana”.

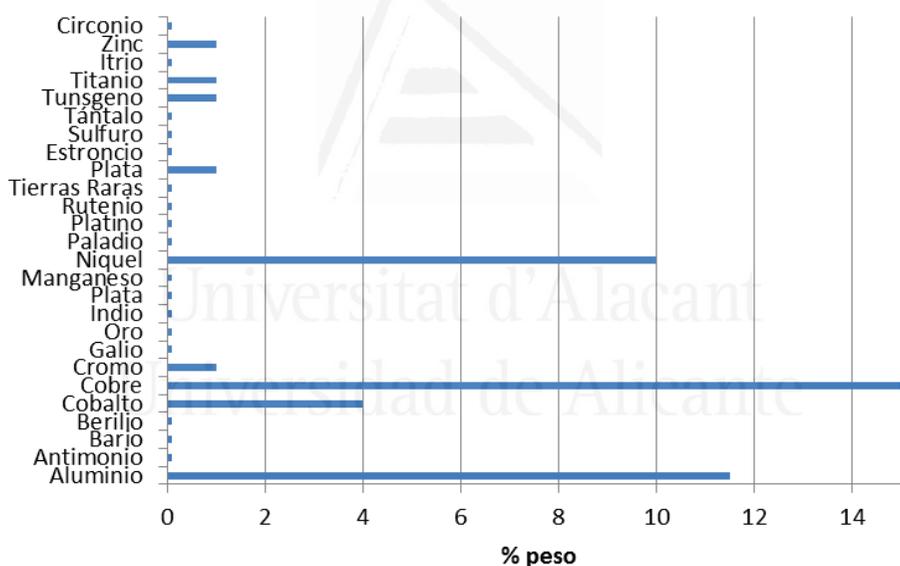


Figura 1.2. Composición genérica de metales presentes en un teléfono móvil (MMPI 2005, Convenio Basilea)

Las sustancias peligrosas más habituales que incorporan los AEE para su funcionamiento y que deben ser gestionadas y tratadas una vez que los aparatos se conviertan en RAEE se resumen a continuación:

- *Cadmio*: Más del 90% en las pilas recargables.

- *Plomo*: Más del 90% en las baterías, con pequeñas contribuciones por parte de las soldaduras para los circuitos impresos, lámparas y tubos fluorescentes.
- *Óxido de plomo* (utilizado en el vidrio): Más del 80% en los tubos de rayos catódicos mientras que el resto procede de las lámparas y los tubos fluorescentes.
- *Mercurio*: Más del 90% procede de las pilas y sensores de posición con una pequeña contribución por parte de los relés y lámparas fluorescentes.
- *Cromo hexavalente*: Utilizado como inhibidor de corrosión en el sistema de refrigeración de los refrigeradores por absorción.
- *Níquel*: Baterías Ni-Cd.
- *PCBs (policlorobifenilos)*: Más del 90% provienen de los condensadores y transformadores.
- *Retardantes de llama bromados*: TBBPA (tetrabromobisfenol A), que proviene principalmente de los circuitos impresos (90 %), placas y carcasas. PBBs (polibromobifenilos) y PBDEs (polibromodifenil éteres), presente en componentes termoplásticos, cables, etc. Octa y deca BDE (octa y decabromodifenil éter), que se encuentra dentro de los ordenadores (más del 80 %), con menores contribuciones por parte de los aparatos de TV y aparatos eléctricos de cocinas domésticas.
- *CFC (clorofluorocarburos), HCFC (hidroclorofluorocarburos), HC (hidrocarburos)*: Unidades de refrigeración y espumas aislantes.
- *Cloroparafinas*: Más del 90% en el PVC de los cables.

- *Plata, cobre, bario y antimonio*: presentes en circuitos electrónicos impresos, conectores, etc.

1.1.3. Gestión y riesgos asociados

El proceso de tratamiento de los residuos eléctricos y electrónicos dependerá de las características del propio residuo, pero en líneas generales, existen una serie de pasos comunes (véase Figura 1.3) como la descontaminación, desmontaje selectivo, la línea de tratamiento para las partes plásticas grandes y el tratamiento mecánico para el resto de partes y materiales. Como resultado de todo esto, se obtienen fracciones homogéneas de plásticos y diversos concentrados metálicos que se destinan a las siderurgias y metalurgias específicas.

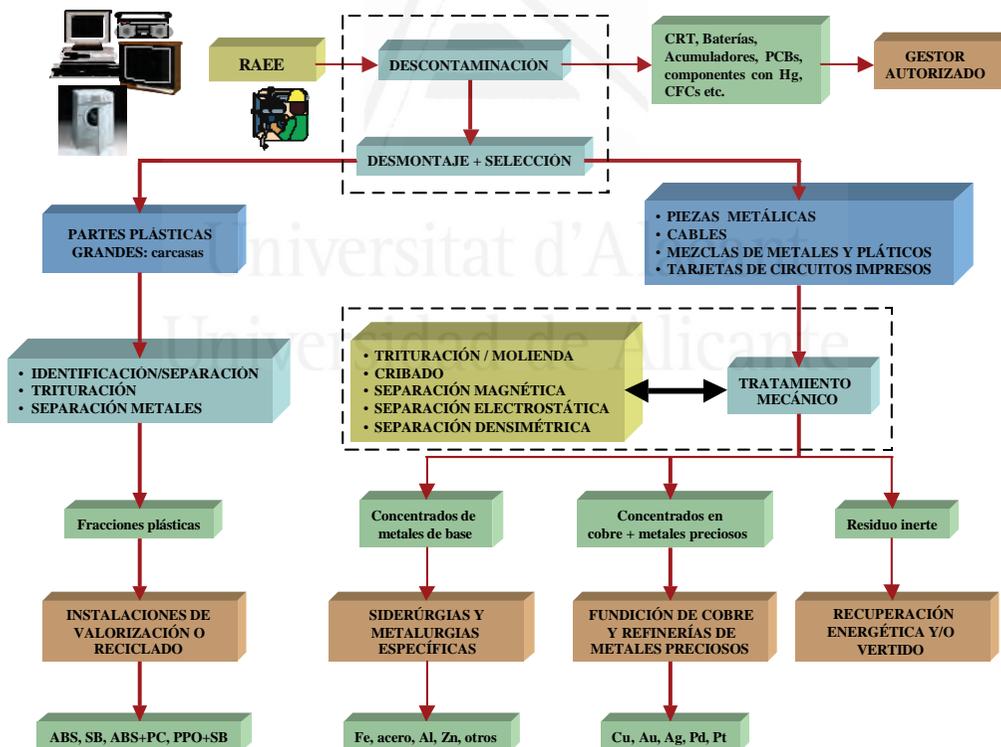


Figura 1.3. Esquema general de tratamiento de RAEE (GAIKER- IK4)

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):

- Desmontaje selectivo: para separar los componentes peligrosos o valiosos.
- Concentración: mediante procesos mecánicos/físicos y/o metalúrgicos, para preparar los materiales para el proceso de refinado.
- 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, etc. 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. TELÉFONOS MÓVILES

La revolución de las telecomunicaciones llegó de la mano de la empresa *Motorola* en 1983 con la puesta en el mercado del primer terminal de telefonía móvil, el *DynaTAC 8000X*. En la fecha de salida al mercado del producto, este costaba 3.995 dólares estadounidenses, pesaba aproximadamente 800 gramos y su batería tenía únicamente la autonomía de una hora en conversación.

A finales del siglo XX y a principios del XXI se desarrollaron baterías más pequeñas y de mayor duración, pantallas más nítidas y con color, además de la incorporación de software, que hacen del teléfono móvil un elemento prácticamente imprescindible en la vida moderna.

En la actualidad, el avance de la tecnología ha hecho que estos aparatos incorporen funciones que no hace mucho parecían futuristas,

como juegos, reproducción de música, acceso a Internet, fotografía digital, Televisión digital y un largo etcétera.

La vida media de estos dispositivos está diseñada para unos 5 años de funcionalidad, pero la realidad es bien diferente. Se calcula que la vida media de un móvil es de 9 meses en Japón, 15 meses en Europa y 18 meses en Estados Unidos (ECOTIC, 2014). Por lo tanto, la generación de residuos derivados de estos dispositivos es realmente preocupante.

La Figura 1.4 muestra la evolución del número de líneas de telefonía móvil en España en el periodo de 2000 a 2016. Actualmente, el número de líneas de telefonía móvil asciende a 50,6 millones, lo que supone 1,12 terminales por habitante (ONTSI, 2016).

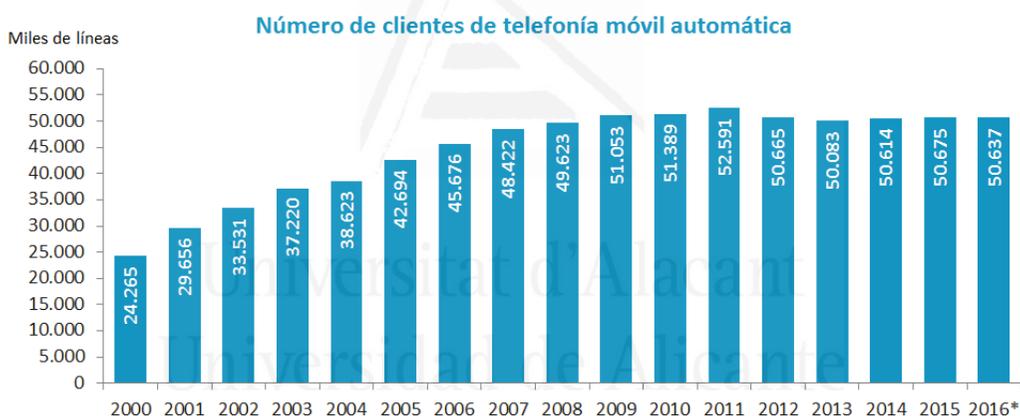


Figura 1.4. Número de terminales de telefonía móvil en España en el periodo de 2000 a 2016 (ONTSI, 2016)

Una vez que un teléfono alcanza el fin de su vida útil, éste puede generar básicamente tres tipos de residuos:

- *Terminales*: carcasas, pantallas, placas de circuito impreso, componentes eléctricos
- *Baterías de tres tipos*: níquel-cadmio, níquel-metal hidruro e ión-litio.

- *Accesorios*: cargador/transformador, base, teclado, antena, otros.

La presencia de pantallas de cristal líquido en los terminales requiere su retirada previa mediante un proceso manual de desmontaje, al igual que la separación y clasificación de las baterías, para su entrega a un gestor autorizado de residuos peligrosos.

Por otro lado, la fracción metálica y los metales preciosos (véase Figura 1.2) pueden ser recuperados a través de un proceso físico de trituración. Una vez separados todos estos componentes, restaría un residuo final con contenido en caucho y una mezcla de polímeros. Este residuo plástico es especialmente problemático debido al contenido en retardantes de llama bromados.

Las fracciones obtenidas en todo este proceso de reciclaje del teléfono móvil son utilizadas como materias primas para la industria eléctrica y electrónica, lo que se traduce en un ahorro de recursos naturales y fideliza el criterio de sostenibilidad del medio ambiente.

1.2.1. 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 (SiO₂) y alúmina (Al₂O₃), 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.

1.3. CABLES ELÉCTRICOS

Los primeros cables eléctricos aislados nacen con la intención de transmitir la electricidad a grandes distancias. El ingeniero Werner von Siemens fue uno de los pioneros en la implementación de las líneas telegráficas transoceánicas a mediados del siglo XIX. Para ello, ideó un conductor metálico recubierto de una sustancia denominada gutapercha, derivada del látex.

Hoy día, los cables eléctricos siguen teniendo la misma funcionalidad, pero los materiales que los constituyen han cambiado. En general, un cable está constituido por tres fracciones fundamentales:

- *Cuerpo conductor*: los materiales más utilizados en la fabricación de conductores eléctricos son el cobre y el aluminio. Aunque ambos metales tienen una conductividad eléctrica excelente, el cobre constituye el elemento principal en la fabricación de conductores por sus notables ventajas mecánicas y eléctricas.

- *Aislante*: el objetivo del aislamiento del conductor es evitar que la energía eléctrica que circula por él, entre en contacto con las personas o con objetos. Cuando los conductores tienen una protección adicional de un polímero sobre la capa aislante, esta última se llama revestimiento, armadura o cubierta.

Antiguamente los aislantes fueron de origen natural, como por ejemplo papel. Hoy día, se utilizan materiales termoplásticos como PVC (cloruro de polivinilo), PE (polietileno lineal), poliolefinas, PU (poliuretano), etc. También son habituales materiales termoestables como EPR (etileno-propileno reticulado), PEX (polietileno reticulado), neopreno, caucho natural, EVA (etilvinilacetato), silicona, etc.

El PVC es el aislamiento termoplástico más habitual, siendo su temperatura máxima de servicio de 343 K (70 °C). Si se desea transportar mayor voltaje, el aislamiento soportará mayor temperatura, en tal caso, son habituales los termoplásticos XLPE y EPR.

- *Cubierta protectora*: el objetivo fundamental de esta parte en un conductor, es proteger la integridad del aislante y del alma conductora contra daños mecánicos, tales como raspaduras, golpes, etc. Por lo general son de material polimérico y deben escogerse en consonancia con la naturaleza del material de aislamiento, y también en función de la flexibilidad requerida y de las condiciones del entorno de trabajo. Al igual que en el caso de los aislantes, los materiales de la cubierta pueden ser polímeros termoplásticos, como PVC, PE, PU, etc.; o bien, termoestables, como por ejemplo neopreno, hypalon[®] (marca comercial de un copolímero de

polietileno clorosulfonado y caucho sintético de la empresa *DuPont*), caucho natural, siliconas, etc.

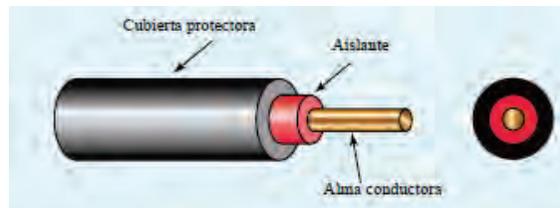


Figura 1.5. Esquema de las partes de un cable eléctrico.

Cuanto mayor sea la temperatura máxima de servicio de un aislamiento, mayor será la cantidad de corriente que podrá transportar el conductor. Y cuanto más corriente, mayor potencia tendrá. Ahí radica la principal ventaja de los aislamientos termoestables frente a los termoplásticos.

La Figura 1.6 muestra la complejidad de materiales utilizados en la producción de cables (eléctricos y de comunicaciones).

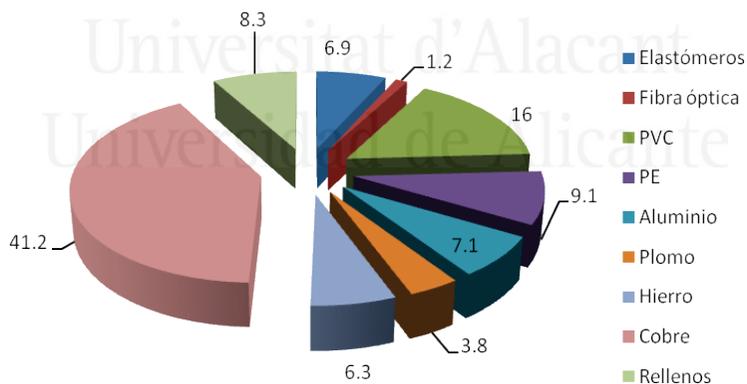


Figura 1.6. Consumo de diferentes materiales para la elaboración de cables. (Hagström, 2006).

Una vez finalizada su vida útil, los cables se consideran un residuo eléctrico, y por ello, están contemplados dentro de la directiva sobre Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos.

La vida útil de un cable eléctrico puede llegar a oscilar entre 10 y 30 años. Una vez llegado este momento, el reciclaje para recuperar el metal conductor es la vía más común, ya que se trata de un material de alto valor.



Figura 1.7. Evolución del precio de Cu en los últimos años. (Comisión Chilena de Cobre, COCHILCO).

En los últimos años el cobre se ha convertido en un metal de elevado valor debido al descenso experimentado en su producción y al aumento de la demanda de nuevas potencias, como es el caso de China.

Desde el año 2000 la producción chilena de cobre ha descendido en un 60 %, y teniendo en cuenta que Chile es la primera productora de este material, esto supone un descenso muy importante en la oferta mundial, lo que se traduce en un aumento significativo en el precio de este metal. La Figura 1.5 muestra la evolución del precio de cobre refinado entre 1995 y 2010.

Por lo tanto, el elevado valor del metal contenido en el cable hace que el reciclaje sea la vía principal para estos residuos.

El primer paso en el correcto tratamiento de este residuo es la separación de materiales. En primer lugar, el cable es cortado en piezas de 30-50 mm, y luego se separa el metal del plástico mediante imanes. La fracción plástica resultante es reducida de tamaño (4-6 mm) y es separada por diferencia de densidades.

El polímero resultante de esta operación es muchas veces enviado a vertederos (Hagström, 2006), aunque mediante el correcto tratamiento puede ser recuperado y reprocesado, o bien, tratado térmicamente para obtener nuevos productos de valor añadido y/o energía.

Para ello, pueden utilizarse técnicas de recuperación mecánicas, químicas o bien optar por la valorización energética como vía de reciclaje.

El reciclaje mecánico es posible para los polímeros termoplásticos. Las propiedades de los termoplásticos son la base de este reciclaje debido a la propiedad de estos de refundirse a bajas temperaturas sin ningún cambio en su estructura.

En el reciclaje químico, se provoca la ruptura de las cadenas de los residuos poliméricos mediante la adición de un reactivo químico, dando lugar a los monómeros de partida o a oligómeros que se pueden volver a polimerizar dando lugar al producto polimérico original o a nuevos materiales poliméricos, cerrándose así el ciclo.

En el caso de polímeros de adición (PE, PP, etc.), no es viable la degradación del residuo plástico a sus monómeros constituyentes con una selectividad aceptable por ninguno de los procesos existentes de reciclado químico (salvo notables excepciones como el craqueo térmico de poliestireno). En este caso, se persigue transformar el residuo plástico en materias primas químicas básicas (gas de síntesis, HC, etc.) o combustibles.

En los siguientes apartados se profundiza sobre el tratamiento térmico de residuos, sobre todo en lo que se refiere a los procesos de pirólisis y combustión y a los posibles contaminantes derivados de estos procesos.

1.4. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE RESIDUOS

Como se ha visto en el apartado anterior, en la sociedad actual se generan cada día más residuos, fruto del desarrollo industrial y del aumento del nivel de vida de la población, resultando absolutamente necesario buscar alternativas sostenibles para un correcto tratamiento de dichos residuos. A continuación se describen algunas de las opciones más importantes.

1.4.1. 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 u otros aditivos. La pirólisis aplicada al tratamiento de residuos ha ido ganando adeptos con el paso del tiempo, pero no elimina el residuo, lo transforma en carbón, agua y residuos sólidos y líquidos. En la siguiente figura se esquematizan los fenómenos implicados en un proceso genérico de pirólisis.

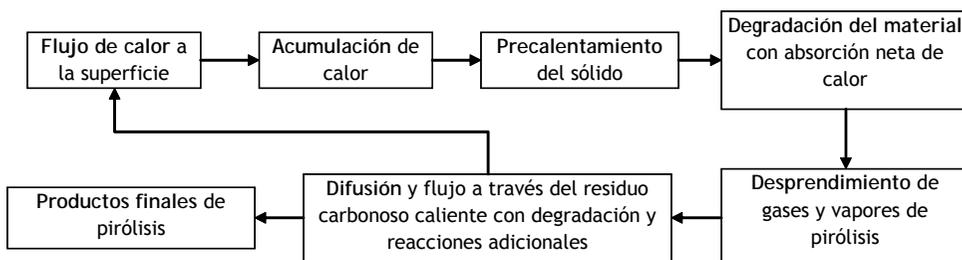


Figura 1.8. Mecanismos implicados en el proceso de pirólisis

Los productos de la pirólisis son 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.

La composición y el rendimiento de los productos resultantes de la pirólisis dependen fundamentalmente de los factores siguientes:

- *Temperatura*, que por un lado favorece la ruptura de moléculas complejas para dar otras más sencillas (craqueo térmico), lo que implica normalmente un aumento de la producción de gas frente a la disminución del rendimiento en líquidos y sólidos. Por otro lado, el aumento de temperatura favorece las reacciones de ciclación de moléculas aromáticas para dar estructuras más grandes (pirosíntesis). (Fullana, 2004)
- *Velocidad de calefacción*, que junto con la temperatura es una de las variables fundamentales del proceso ya que marca la diferencia entre una pirólisis suave y una pirólisis flash. En la pirólisis suave ($5-30^\circ C/min$), el proceso que controla la descomposición es la reacción química, con una mayor generación de residuo sólido carbonoso, mientras que en la pirólisis flash ($200-300^\circ C/s$) el proceso que controla la descomposición es la transmisión de calor, resultando en este caso un mayor rendimiento de gases y líquidos.
- *Composición* de la materia a pirolizar, tanto por la contribución de cada elemento al total (análisis elemental) como por la estructura de la materia.
- *Humedad*, ya que 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.

- *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*, como cantidad de muestra, tamaño de partícula, empleo de catalizadores, caudal de gas inerte (reactor de lecho fluidizado), etc.

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 (mezcla de CO y H₂ principalmente) 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.

1.4.2. 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. La cantidad de oxígeno marca la diferencia entre el proceso de pirólisis y de combustión, por tanto, el valor de la concentración de oxígeno es una variable fundamental en el diseño de equipos de combustión.

Teóricamente, la reacción general de combustión entre un residuo que contenga C, H, O, N, S y Cl y el oxígeno estequiométrico se puede representar por la siguiente ecuación:

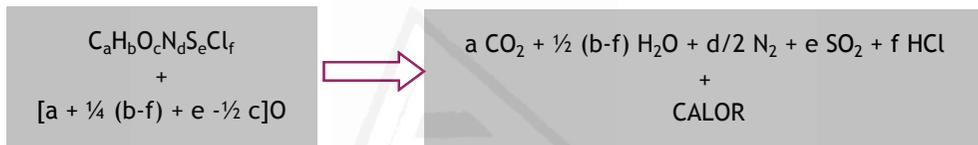


Figura 1.9. Reacción genérica de combustión

En condiciones ideales, es decir, con una buena mezcla de combustible y aire con el tiempo de residencia adecuado a altas temperaturas, la combustión proporciona una buena conversión de la materia en vapor de agua y CO_2 , limitando las emisiones de contaminantes debidas a la combustión incompleta.

Por otro lado, se quiere señalar que el cloro presente en la muestra reacciona inicialmente con el hidrógeno para dar cloruro de hidrógeno, aunque en presencia de un exceso de oxígeno se establecerá un equilibrio entre este compuesto y cloro gaseoso.

En cuanto al nitrógeno del residuo, en un principio, el compuesto mayoritario que se forma será N_2 gas, aunque también podrán formarse óxidos de nitrógeno en condiciones que se comentarán en posteriores apartados.

La composición típica del gas en una instalación de incineración de residuos puede ser la siguiente: O₂ (6-15%), H₂O (8-20%), CO₂ (5-10%), CO (100-200 ppm), HCl (10-1500 ppm), Cl₂ (5-50 ppm) (Font, 2007).

1.5. FORMACIÓN DE CONTAMINANTES EN LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN

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 la sustitución 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 (cenizas)**

En función de su origen, pueden clasificarse en:

- *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. Los diversos contaminantes que aparecen aquí se pueden clasificar en cuatro grandes grupos:

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

A continuación se detallan los aspectos más importantes de cada uno de estos.

1.5.1. Partículas sólidas

Las partículas sólidas que aparecen en las emisiones gaseosas de las instalaciones de combustión tienen su origen fundamentalmente en: cenizas volantes, condensación de compuestos metálicos y hollín (producto final de las reacciones de aromatización).

Además de la toxicidad derivada por la naturaleza de la partícula, es de suma importancia su tamaño; en función de este último el grado de penetración en el organismo será diferente, y de ello dependerá el alcance de las lesiones que puedan provocar.

Así bien, las partículas de tamaño inferior a 10 μm , denominadas PM10, son capaces de penetrar en el sistema respiratorio alcanzando las zonas externas de los pulmones. Las partículas PM2,5, son todavía más finas y por tanto más dañinas ya que son capaces de alcanzar las zonas

internas de los pulmones (alveolos), además debido a su pequeño tamaño son capaces de permanecer en el aire más tiempo que las PM10.

1.5.2. Gases ácidos

La presencia en los residuos, y también en los combustibles empleados, de cloro, flúor, nitrógeno y azufre produce la generación de gases ácidos (CO_2 , SO_2 , HCl , HF , HBr). La formación de estos gases es síntoma de una combustión completa y por tanto no es aconsejable su reducción a favor de una mayor eficiencia. La reducción de dichos gases puede realizarse mediante el tratamiento previo del residuo y el control posterior de los gases emitidos tras el proceso térmico.

La formación de gases ácidos tiene un efecto negativo tanto para la atmósfera (lluvia ácida) como para la salud (son irritantes), por lo que su emisión está limitada.

Por otra parte, la generación de óxidos de nitrógeno o NO_x (NO y NO_2 en proporción habitual de 20:1) son productos de combustión “excesiva”. Estos pueden formarse bien a partir de la excesiva oxidación del nitrógeno contenido en la muestra, o bien a partir de la oxidación del nitrógeno atmosférico a partir de temperaturas superiores a los 1200°C . Uno de los problemas ambientales más severos derivados de estos compuestos, combinados con otros compuestos como los Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs), es el denominado *smog fotoquímico*.

1.5.3. Metales pesados

Algunos metales pesados (cadmio, plomo, talio, mercurio), metales de transición (cromo, cobalto, cobre, manganeso, níquel, vanadio, etc) y otros elementos como antimonio o arsénico, se encuentran presentes

en un gran número de residuos. Dichos elementos presentan una elevada toxicidad en los organismos debido a su capacidad de combinarse con un elevado número de moléculas orgánicas. Además, su tendencia acumulativa (bioacumulación) hace que estos puedan pasar a diferentes estratos de la cadena trófica (biomagnificación).

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.

1.5.4. Productos de combustión incompleta

En función de la concentración en la que se encuentren, los productos de combustión incompleta pueden dividirse en dos grandes grupos:

- *Macrocontaminantes*

Emitidos en mayor proporción, dentro de este grupo se engloba el Monóxido de carbono, el hollín y el residuo sin quemar. El monóxido de carbono es el producto de combustión incompleta que aparece en mayor proporción, y como tal es un indicador de la eficacia de la combustión. El hollín es el producto final de las reacciones pirolíticas que sufre la materia carbonosa y que forma parte de las cenizas volantes, pudiendo adsorber sobre su superficie a otros compuestos. El residuo sin quemar (o parcialmente quemado) no es propiamente un producto de la combustión ya que se trata de la materia sólida carbonosa que queda sin reaccionar.

- *Microcontaminantes*

Emitidos en menor proporción pero de gran importancia medioambiental debido a su elevada toxicidad. Aunque estos compuestos pueden ser liberados por formar parte del residuo inicial, es muy poco probable que resistan las elevadas

temperaturas del horno, por lo que en este grupo se tiene en cuenta principalmente los compuestos generados a partir de las reacciones que tienen lugar en el interior del horno.

En función de la temperatura de la zona del horno en que se produzcan, los microcontaminantes pueden clasificarse como:

- Compuestos formados en la *zona de altas temperaturas* (650 - 1200°C), como consecuencia de reacciones de tipo radicalario.
- Compuestos formados en la *zona de bajas temperaturas* (200 - 500°C), que surgen como consecuencia de las reacciones en fase gaseosa catalizadas por partículas sólidas en suspensión.

En los apartados siguientes se describe cada caso.

1.5.4.1. Microcontaminantes formados en la zona de altas temperaturas

En condiciones de defecto de oxígeno, los compuestos orgánicos volátiles generados en la descomposición primaria de la materia carbonosa del residuo no se oxidan en su totalidad para dar lugar a productos estables de combustión completa, sino que en este caso pueden sufrir una serie de transformaciones secundarias a causa de las altas temperaturas existentes (Dellinger, 1998).

De este modo, los compuestos orgánicos volátiles de la descomposición primaria, dan lugar a un conjunto 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.

Del conjunto de PACs, los compuestos más estudiados son los *hidrocarburos policíclicos aromáticos* (PAHs), formados únicamente por hidrógeno y carbono. Se trata de un grupo de compuestos muy numeroso (más de 100 compuestos diferentes), de carácter lipofílico, sólidos a temperatura ambiente, y que se forman 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.

En lo que se refiere al control de emisiones, normalmente se tienen en cuenta los 16 PAHs que la Agencia de Protección del Medio Ambiente Norteamericana (US-EPA, 1998) toma como referencia de toxicidad. De entre éstos compuestos, 4 han sido también catalogados como sustancias sujetas a reducción de emisiones en Europa (Comisión Europea, 2004b, a); estos son: benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3 cd)pireno.

La Figura 1.10 muestra los 16 PAHs mencionados, se han marcado con un asterisco los 7 PAHs considerados como posibles agentes cancerígenos.

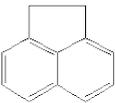
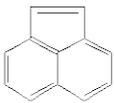
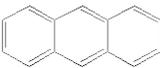
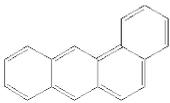
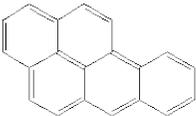
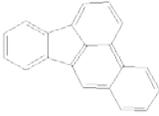
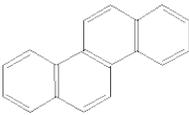
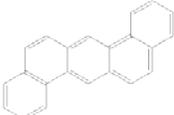
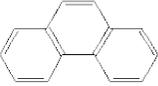
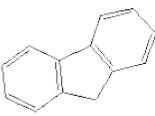
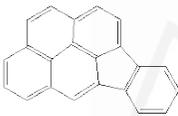
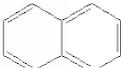
acenafteno 	acenaftileno 	antraceno 	benzo(a)antraceno* 
benzo(a)pireno* 	benzo(b)fluoranteno* 	benzo(k)fluoranteno* 	benzo(g,h,i)perileno 
criseno* 	dibenzo(a,h)antraceno* 	fenantreno 	fluoranteno 
fluoreno 	indeno(1,2,3-cd)pireno* 	naftaleno 	pireno 

Figura 1.10. PAHs incluidos en la lista de contaminantes prioritarios por la US EPA (US EPA, 1998) (*) 7 PAHs considerados cancerígenos

1.5.4.2. Microcontaminantes formados en la zona de bajas temperaturas

En este grupo se ha de resaltar, debido a su interés en esta investigación, a los compuestos aromáticos clorados como:

- Clorobenzenos (ClBzs)
- Clorofenoles (ClPhs)
- Policloronaftalenos (PCNs)
- Policlorobifenilos (PCBs)
- Policlorodibenzofuranos (PCDFs) y policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs)

Así como sus análogos bromados:

- Bromobenzenos (BrBzs)

- Bromofenoles (BrPhs)
- Polibromobifenilos (PBBs)
- Polibromodibenzofuranos (PBDFs) y polibromodibenzo-p-dioxinas (PBDDs)

De todos ellos, 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.

1.6. PCDD/Fs, PBDD/Fs y PCBs

1.6.1. Policlorodibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos (PCDD/Fs)

Las policlorodibenzo-p-dioxinas (PCDDs) y los policlorodibenzofuranos (PCDFs) son dos grupos de compuestos organoclorados, comúnmente conocidos como dioxinas y furanos, cuya estructura básica consiste en la unión de dos anillos bencénicos clorados unidos entre sí mediante uno o dos átomos de oxígeno.

Cuando la unión de los anillos bencénicos se realiza mediante un enlace carbono-carbono (C-C) y un enlace carbono-oxígeno (C-O) se habla de furanos (PCDFs); mientras que si se realiza mediante dos enlaces carbono-oxígeno, entonces, se habla de dioxinas (PCDDs).

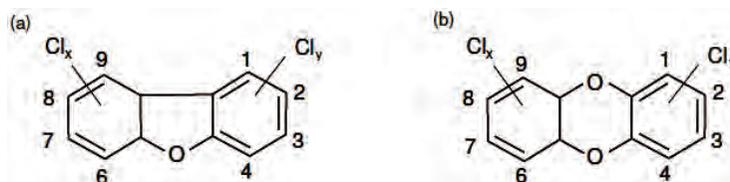


Figura 1.11. Estructura química de los PCDFs (a) y las PCDDs (b) (x e y toman valores de 1 a 4)

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.

La similitud estructural entre los PCDFs y PCDDs, debido a la planaridad que confiere la unión de dos anillos bencénicos a través de los átomos de oxígeno, hace que presenten propiedades físico-químicas análogas. Son compuestos con una alta estabilidad térmica y química y marcado carácter lipofílico, lo que les convierte en contaminantes altamente persistentes y bioacumulables en tejidos grasos (WHO, 1989).

Se ha determinado experimentalmente que sólo son tóxicas aquellas dioxinas o furanos que presentan cloro en las posiciones 2, 3, 7 y 8 de forma simultánea. Esta situación tiene lugar en 7 dioxinas y 10 furanos. Concretamente, el isómero 2,3,7,8-TCDD es el compuesto que ha demostrado mayor toxicidad.

A diferencia de otras sustancias organocloradas como los PCBs o los herbicidas, las dioxinas y furanos no tienen ninguna aplicación práctica, por lo que nunca se han fabricado a escala industrial (Abad y Rivera, 2002), a excepción de la producción destinada a fines militares o de investigación. Sin embargo, se obtienen de forma involuntaria como subproductos en cantidades traza en procesos térmicos y de combustión (incineración de residuos, emisiones de vehículos, etc) 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, industria cementera, etc). Y aunque la mayoría de los PCDD/Fs tienen origen antropogénico, también hay una parte de origen natural, como son los emitidos en las erupciones volcánicas o en incendios forestales (UNEP Chemicals, 1999). Por otro

lado, accidentes como el de Seveso (Italia) o Times Beach (Missouri) son mundialmente conocidos por la contaminación de estos compuestos.

Cada una de estas fuentes genera un perfil o ‘huella dactilar’ característica de congéneres, lo que permite identificar en ocasiones el origen de las contaminaciones. En los procesos de combustión se generan todos los isómeros posibles de PCDDs/Fs, sin predominio de ningún compuesto en particular, en cambio, en fuentes relacionadas con procesos químicos o industriales, suelen formarse sólo unos determinados grupos de homólogos generando un perfil característico.

Debido a su carácter altamente tóxico, los PCDD/Fs han sido objeto de estudio en las últimas décadas. Estos compuestos han sido encontrados en el aire, en los suelos, en el agua y en los alimentos; y aunque la principal vía de distribución es a través del aire, la ingesta de alimentos contaminados es la principal fuente de exposición de dioxinas y furanos en humanos (principalmente en alimentos grasos como carnes y pescados, huevos y lácteos). (US EPA, 2012)

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).

Vías de formación térmica de PCDD/Fs

Los mecanismos mediante los cuales las dioxinas y furanos se forman en los sistemas de combustión han sido, y siguen siendo, objeto de investigación. En función de estos estudios, puede considerarse que existen 3 vías principales de formación de PCDDs/Fs en procesos de combustión (que no son mutuamente excluyentes entre sí) (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. Clorofenoles y clorobencenos 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 sustancias tiene lugar principalmente en zonas de baja temperatura dentro del sistema de incineración. En estas condiciones tienen lugar las siguientes vías.

- Formación catalítica a través 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 o síntesis catalítica

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 diferenciadas:

1. *Adsorción y difusión de los reactantes gaseosos*: adsorción sobre la estructura carbonosa o metálica para luego difundir a la carbonosa de átomos de oxígeno, provocando la oxidación del carbono.
2. *Formación de PCDDs/Fs a partir de compuestos oxigenados*: la oxidación del carbono puede dar lugar a estructuras aromáticas de 1 o 2 anillos en fase sólida, y que pueden llegar a formar estructuras del tipo DDs/Fs (sin clorar).
3. *Halogenación/deshalogenación*: puede ocurrir antes o después de la segunda etapa mediante la sustitución de un hidrógeno por un halógeno. Se ha descubierto que el cobre es uno de los catalizadores más activos en la halogenación de compuestos aromáticos (Fujimori, T., 2009).

1.6.2. 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. 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).

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).

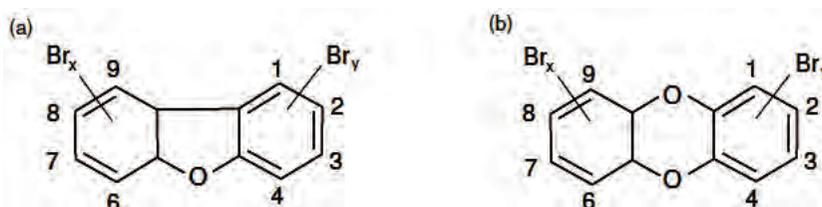


Figura 1.12. Estructura química de los PBDFs (a) y las PBDDs (b) (x e y toman valores de 1 a 4)

En la actualidad 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, por tanto, su toxicología se ha caracterizado mejor y su emisión como contaminante medioambiental está perfectamente regulada. Y aunque sus análogos bromados se han estudiado durante un periodo de tiempo menor, 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, 1986) 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).

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.

1.6.3. 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.

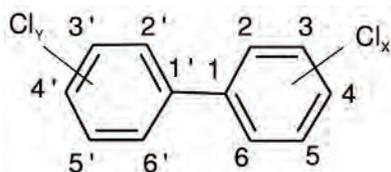


Figura 1.13. Estructura química de los PCBs (x e y toman valores de 1 a 5)

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

En el conjunto de estos compuestos existen 12 PCBs que presentan una configuración espacial plana que les confiere propiedades parecidas a las dioxinas, especialmente en cuanto a su toxicidad. Es por ello que este pequeño grupo recibe el nombre de *PCBs similares a dioxinas* (del inglés, *dioxin-like PCBs*). Se dividen en dos grupos en función de la posición de los átomos de cloro en los anillos bencénicos:

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

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 para su utilización como fluidos dieléctricos en transformadores, o como componentes de plaguicidas, pinturas o aislantes. Sin embargo, en 1985 se prohibió su uso y comercialización, y en la Unión Europea se estableció en el año 1996 que todos los equipos que contuvieran PCBs debían ser descontaminados o eliminados antes del año 2010. (Directiva 96/59/EC).

1.6.4. Toxicidad de PCDD/Fs y PCBs

Para poder comparar la toxicidad entre los distintos congéneres, así como entre muestras diferentes, se utilizan una serie de factores denominados Factores de Equivalencia Tóxica (TEFs, del inglés *Toxic Equivalency Factors*), que indican la relación entre cierto congénere y el compuesto más tóxico (2,3,7,8-TCDD), el cual es tomado como referencia con un valor de TEF igual a la unidad. La utilización de estos factores presupone que la toxicidad es aditiva, y que no existen efectos antagonistas.

Al multiplicar la concentración o cantidad de cada congénere por el TEF correspondiente se obtiene el valor Equivalente Tóxico (TEQ, del inglés *Toxic Equivalent*); que representa la cantidad equivalente de sustancia de referencia que produciría los mismos efectos tóxicos que el compuesto considerado.

La suma de todos los TEQs de los distintos congéneres analizados en la muestra proporciona el valor de Toxicidad Equivalente Total (TEQ total), que permite a través de un único valor numérico expresar el grado de toxicidad de una muestra y facilita su comparación con otras.

Existen dos clases de TEFs internacionalmente reconocidos:

- I-TEF (del inglés *International Toxic Equivalency Factors*), que son los Factores de Equivalencia Tóxica Internacionales propuestos por la Organización del Tratado del Atlántico Norte en 1988 (NATO/CCMS, 1988b, a).
- WHO-TEF (del inglés *World Health Organization Toxic Equivalency Factors*), que son los Factores de Equivalencia Tóxica de la Organización Mundial de la Salud propuestos inicialmente en 1998 y revisados en 2005 (van den Berg, 1998; van den Berg, 2006).

A continuación se muestran los valores de los TEFs para PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas (dl-PCBs).

Tabla 1.3. 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

Respecto a las dioxinas y furanos bromados (PBDD/Fs), recientemente un grupo 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 que para sus equivalentes clorados, a la espera de la realización de futuros estudios sobre estas últimas (van den Berg, 2013).

Tabla 1.4. Factores de equivalencia tóxicos para los 12 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



2. METODOLOGÍA



2. METODOLOGÍA

2.1. MATERIALES

2.1.1. Teléfono móvil

Como elemento representativo de los residuos electrónicos se empleó un teléfono móvil en desuso, el cual fue desmontado manualmente separando cada una de sus partes (batería, pantalla, carcasa y tarjeta electrónica impresa). A partir de la carcasa y de la tarjeta electrónica impresa se prepararon tres tipos de muestras diferentes:

- **Circuito electrónico impreso**

El circuito electrónico del teléfono se trituró mediante herramientas manuales en fragmentos de 1 a 3 mm, incluidos los metales.

Los circuitos impresos contienen gran variedad de metales, tales como cobre, hierro, plomo, zinc, plata, oro, platino o paladio. Generalmente, la placa base que soporta el circuito está compuesta por fibra de vidrio recubierta de resina fenólica (bisfenol-A, fenol, creosol). Por otra parte, estos elementos suelen contar en su composición con retardantes de llama bromados; uno de los más utilizados en los circuitos impresos es el TBBPA (tetrabromobisfenol), que unido químicamente a la resina fenólica aporta la resistencia al fuego necesaria para este tipo de elementos. (Hall y William, 2007; Herat, 2008)

- Carcasa

La carcasa se molturó utilizando un molino de discos vibratorio Herzog (modelo HSM100), hasta obtener partículas de tamaño inferior a 1 mm.

Según el fabricante (NOKIA, Uusimaa, Finlandia) la carcasa está constituida por un co-polímero de ABS/PC (acetonitrilo-estireno-butadieno/policarbonato).

- Residuo electrónico (mezcla de circuito y carcasa)

Se preparó una mezcla de circuito electrónico y de carcasa a fin de representar el total del residuo. Para ello, se molturaron por separado ciertas cantidades de circuito electrónico y carcasa (7:10), utilizando el molino de discos vibratorio mencionado anteriormente, hasta conseguir un tamaño de partícula adecuado para lograr la homogeneidad de la mezcla (entorno a 1mm).

Con el objetivo de obtener información acerca de los grupos funcionales, y poder así identificar los polímeros presentes en el circuito impreso y en la carcasa del teléfono, se realizó el correspondiente análisis FT-IR, cuyos resultados pueden consultarse en el Artículo I. En el mismo artículo pueden verse también los resultados del análisis elemental y por fluorescencia de rayos X de los tres tipos de muestra descritas anteriormente.

2.1.2. Cables eléctricos

Para caracterizar los residuos eléctricos se utilizaron dos tipos de cables eléctricos suministrados por General Cable, Co. Hay que señalar que los cables no habían sido utilizados previamente.

- Cable de PVC

Es un cable de uso ordinario, compuesto por una cubierta de PVC (policloruro de vinilo), aislante de PE (polietileno) y conductor de cobre.

- Cable “libre de halógenos”

Se trata de un cable de alta seguridad, empleado en líneas de alimentación, derivaciones individuales, centralización de contadores y locales de pública concurrencia (Reglamento Electrotécnico de Baja Tensión, R.D. 842/2002).

La Figura 2.1. muestra el esquema de composición según el fabricante, la notación empleada y los porcentajes en peso de cada material en cada tipo de cable.

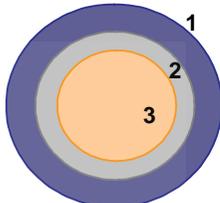
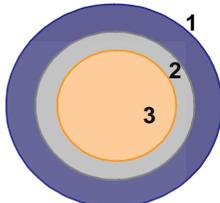
<i>Cable de PVC (P)</i>		
Material	% peso	
P1 Polivinil cloruro	41	
P2 Polietileno reticulado	9	
P3 Conductor de cobre	50	
<i>Cable libre de halógenos (H)</i>		
Material	% peso	
H1 Poliolefina termoplástica	36	
H2 Caucho de silicona	20	
H3 Conductor de cobre	44	

Figura 2.1. Composición y estructura de los cables eléctricos

Los resultados del análisis elemental y por fluorescencia de rayos X de ambas muestras se presentan en el Artículo III. Aquí también se pueden consultar los análisis FT-IR realizados para las cubiertas y los aislantes de cada cable.

Para garantizar la homogeneidad de las muestras en los experimentos, las cubiertas y los aislantes fueron triturados (1 a 5 mm) utilizando un molino de cuchillas de laboratorio DINKO (modelo 8010). Por otra parte, el cobre fue cortado en trozos de entre 2 a 5 mm de longitud con ayuda de una herramienta manual.

A partir de las diferentes partes que constituían ambos cables se prepararon diferentes clases de muestras para la realización de los experimentos de descomposición térmica.

2.2. EQUIPOS

2.2.1. Termobalanza

Los experimentos de termogravimetría realizados para el estudio cinético de la descomposición térmica de la carcasa del teléfono móvil y de los cables eléctricos se realizaron con una termobalanza, la cual permite el seguimiento de la variación de la masa de muestra con la temperatura. Las condiciones de operación, tales como velocidad de calefacción, cantidad de muestra y atmósfera de reacción quedan prefijadas en cada experimento.

Concretamente, se utilizó una termobalanza del tipo TG-ATD (Termogravimetría - Análisis Térmico Diferencial) marca METTLER Toledo modelo TGA/SDTA851e/LF/1600, donde el rango de trabajo va desde temperatura ambiente hasta los 1600°C. El equipo permite trabajar en atmósfera de N₂, o bien con distintas mezclas de N₂:O₂.

Por otro lado, con objeto de identificar los compuestos emitidos durante los procesos de descomposición térmica, para la carcasa del teléfono móvil 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 Vacuum, 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.

Previamente a la realización de los experimentos, y con el fin de comprobar el correcto funcionamiento de la termobalanza, se realizó un experimento de pirolisis, en atmósfera de N₂, con Avicel celulosa a una velocidad de calefacción de 5°C/min. Los resultados obtenidos muestran concordancia con los obtenidos por Grønli y col. (1999).

2.2.2. Reactor horizontal de laboratorio

Los experimentos de pirólisis y combustión de los residuos electrónicos, derivados del teléfono móvil, fueron llevados a cabo en un reactor horizontal cilíndrico de cuarzo a escala laboratorio. Este equipo permite trabajar a una escala intermedia entre el análisis micrométrico, como las termobalanzas usadas en termogravimetría, y los equipos a escala planta piloto, resultando de gran utilidad en el estudio de las emisiones producidas en la descomposición térmica de los materiales de estudio.

El reactor está situado en el interior de un horno de resistencias que rodean el espacio en que se encuentra el reactor, lo cual permite obtener una temperatura homogénea en la zona de descomposición. El horno en cuestión corresponde al del equipo AOX Euroglas 1600.

La Figura 2.2 muestra el esquema general de funcionamiento del reactor. 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.

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

Para llevar a cabo un experimento, una vez encendido el equipo, se coloca la muestra en una navecilla de cuarzo, y ésta a su vez en un portamuestras que está unido al extremo de una varilla. En el extremo opuesto, la varilla dispone un imán que permite el desplazamiento del conjunto navecilla-portamuestras hacia el interior del horno gracias a un segundo imán (situado en el exterior del tubo, en la parte inferior) unido a un pequeño motor. Las posibles velocidades de alimentación se encuentran en un rango de entre 0.05 y 20 mm/s.

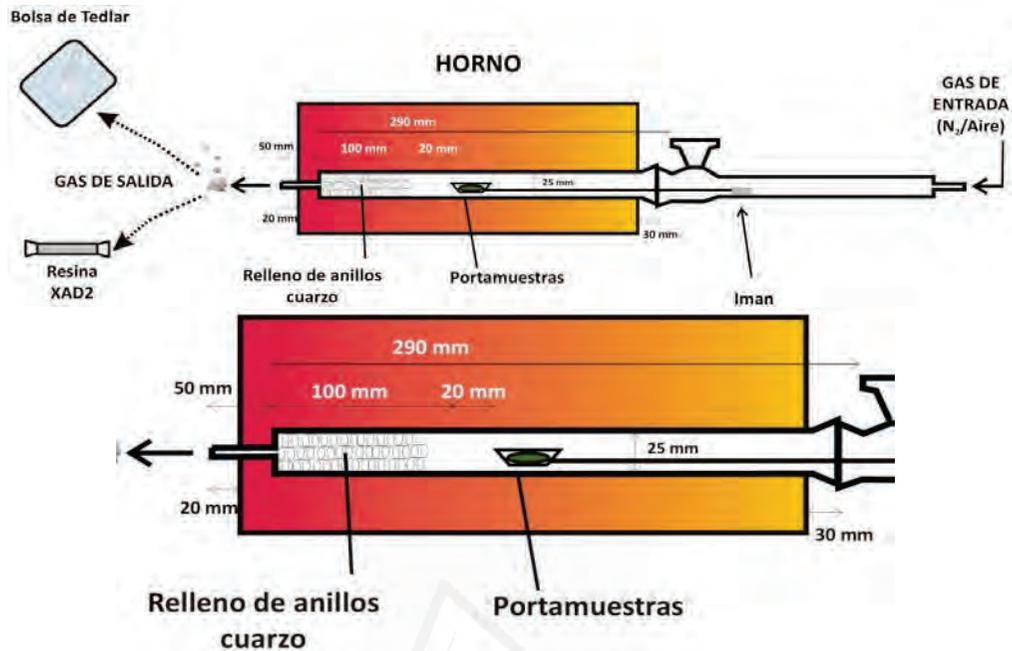


Figura 2.2. Esquema de funcionamiento del reactor horizontal de laboratorio y detalle del interior del horno

A continuación se cierra el sistema, para evitar la entrada del aire exterior por las juntas de la zona de alimentación, y se hace pasar el caudal deseado de aire sintético (en los experimentos de combustión) o nitrógeno (en los de pirólisis). Se fija la temperatura nominal y el flujo de gas correspondiente, esperando el tiempo suficiente hasta que ambos parámetros se hayan estabilizado. En el caso de la pirólisis, el sistema debe purgarse con nitrógeno al menos durante 1 hora antes de la realización del experimento.

El equipo permite programar proceso, fijando la velocidad de entrada y salida de la muestra, y el tiempo de permanencia de dentro del reactor. La Tabla 2.1 resume las condiciones del programa de velocidades utilizado en todos los experimentos.

Tabla 2.1. Programa de velocidades de introducción de muestra

Etapa	Posición Inicial	Posición Final	Velocidad (mm/s)	Permanencia (s)
Descomposición	Entrada horno	Mitad horno (150 mm)	1	100
Retorno	Mitad horno (150 mm)	Inicio	5	-

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.

2.2.3. Reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno

Para los experimentos de combustión de los cables eléctricos se decidió utilizar un reactor que permitiera simular las condiciones de operación en continuo, con mayor capacidad y con el que además se obtuviese un mejor control de la relación de oxígeno en los experimentos de combustión. Este reactor fue diseñado e implementado por miembros del grupo de investigación de *Residuos, Pirólisis y Combustión* del Instituto Universitario de los Procesos Químicos de la Universidad de Alicante antes de la realización de los experimentos de esta tesis doctoral (Gálvez, 2009).

El reactor consiste en un tubo de cuarzo de 8mm de diámetro interno y 1 m de longitud, donde el material a tratar es introducido a lo largo del mismo procurando una distribución homogénea. Los extremos de dicho tubo están conectados por un extremo a la entrada de aire y por el otro a la zona de muestreo.

Para facilitar el proceso de alimentación, en el reactor se emplean 4 portamuestras de 70 mm de longitud cada uno. Los portamuestras están dispuestos en serie, de forma consecutiva y sin que exista espacio vacío entre ellos. Este sistema permite descomponer entre 1 y 3 gramos de muestra, en función de la densidad de la misma.

La introducción del reactor en la zona de combustión se realiza mediante un actuador lineal (IAI America Inc.) con capacidad de movimiento de hasta 500 mm y velocidades comprendidas entre 0,1 y 800 mm/s. La reproducibilidad del actuador ($\pm 0,02$ mm/s) permite asegurar un caudal homogéneo de alimentación.

Para una mejor planificación y control de los experimentos el equipo dispone de un controlador que permite el diseño de diferentes programas de desplazamiento, mediante la definición de los puntos inicial y final, así como las velocidades asociadas a las trayectorias entre dichos puntos.

El equipo permite trabajar en paralelo, es decir, introduciendo el alimento en el mismo sentido que el aire necesario para la combustión, o bien en contracorriente, donde el alimento avanza en sentido contrario. En cualquier caso, el caudal máximo permitido es de 500 ml/min.

La zona de combustión está constituida por un horno tubular de 350 mm de largo y 50 mm de diámetro interno que puede alcanzar hasta los 1000°C de forma controlada. La Figura 2.3 muestra un esquema detallado del equipo.

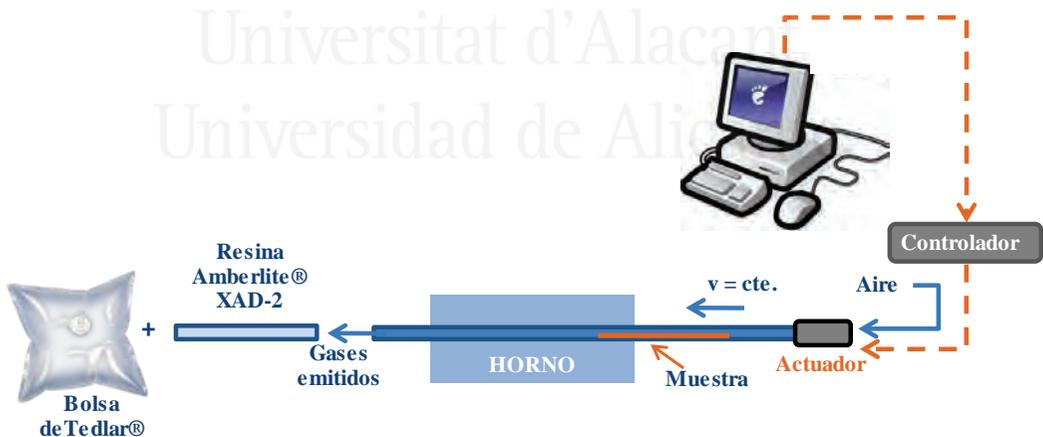


Figura 2.3. Esquema de funcionamiento del reactor horizontal con sistema combinado desplazador - horno.

La caracterización de la zona de combustión fue realizada mediante una serie de experimentos llevados a cabo por otros investigadores del grupo

(Gálvez, 2009), en los que se determinaron varios perfiles de temperatura del residuo a diferentes velocidades de alimentación. En este estudio se concluye que a velocidades mayores de 2 mm/s no se alcanza la temperatura nominal del horno, por lo que se evitará superar dicho valor.

Tabla 2.2. Programa de velocidades de introducción de muestra

Etapa	Posición Inicial	Posición Final	Velocidad (mm/s)	Tiempo (s)
Alimentación/ Descomposición	5 mm	450 mm	0,1	4450
Retorno	450 mm	5 mm	5	89

Hay que señalar que las conexiones de los tubos de cuarzo son complicadas al tratarse de un material de gran fragilidad. Para asegurar la estanqueidad del sistema se utilizaron conexiones tipo swagelok metálicas con férulas de grafito así como sus equivalentes en teflón para la zona de muestreo. Además, antes de cada experimento se realiza una prueba de estanqueidad del sistema, para comprobar que no existen fugas.

El empleo de este equipo asegura una mejor reproducibilidad en los experimentos, gracias al empleo de mayores cantidades de muestra. Así mismo, es posible obtener emisiones de concentración constante y uniforme durante el tiempo de muestreo, lo que constituye una ventaja frente al reactor horizontal de laboratorio comentado en el apartado 2.2.2.

2.3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.3.1. Experimentos en termobalanza

Para el estudio de la cinética de descomposición de la carcasa del teléfono móvil se realizaron un total de 18 experimentos (9 dinámicos y 9 isoterms), variando la atmósfera de reacción (N_2 para pirólisis, $N_2:O_2$ 9:1 para pirólisis oxidativa y $N_2:O_2$ para combustión), y la velocidad de calefacción (5, 10 y 20 K/min).

En los experimentos dinámicos la temperatura final es de 1000K. En los isoterms, la temperatura aumenta con velocidad constante hasta llegar al valor deseado, seleccionado a partir de los resultados observados en los experimentos dinámicos. En ambos casos, la masa de muestra es de 5 mg y el flujo del gas de 100 mL/min.

Además, para obtener información sobre los compuestos mayoritarios producidos durante la descomposición, se realizaron 2 experimentos de TG-MS a una velocidad de calefacción de 30 K/min en atmósfera de He y de He:O₂ 4:1, utilizando 10 mg de muestra.

En el estudio de la cinética de descomposición de los cables eléctricos se realizaron un total de 90 experimentos, todos ellos dinámicos, variando la velocidad de calefacción (5, 10 y 20 K/min) y con diferentes muestras preparadas a partir de los dos cables empleados (cable P, o cable de PVC y cable H o cable libre de halógenos). La Tabla 2.3 muestra el resumen de experimentos realizados.

Tabla 2.3. Termogravimetrías realizadas de los cables eléctricos

Velocidad de calefacción (K/min)	Atmósfera	Cable P	Cable H
5, 10, 20	He He:O ₂ 4:1 He:O ₂ 9:1	P1	H1
5, 10, 20	He He:O ₂ 4:1 He:O ₂ 9:1	P2	H2
5, 10, 20	He He:O ₂ 4:1 He:O ₂ 9:1	P1 + P2	H1 + H2
5, 10, 20	He He:O ₂ 4:1 He:O ₂ 9:1	P1 + P2 + P3	H1 + H2 + H3

En los experimentos de un solo material (P1, P2, H1 y H2) se emplearon 5 mg de muestra, mientras que en los que se realizaron mezclas de diferentes materiales, incluido el cobre, se utilizaron aproximadamente unos 280 mg de muestra. El portamuestras empleado en este caso, era de

mayor capacidad (12 mm de diámetro) que el habitual de 6 mm de diámetro. El flujo de gas en todos los casos fue de 100 mL/min.

Hay que señalar que todas las termogravimetrías se realizan por duplicado para comprobar la reproducibilidad de los mismos, utilizando los valores medios para realizar el ajuste matemático de las curvas.

2.3.2. Experimentos en reactores de laboratorio

Con el fin de analizar detenidamente la formación de contaminantes en los procesos de descomposición térmica en diferentes condiciones de atmósfera y temperatura, se realizaron una serie de experimentos llevados a cabo en los reactores de laboratorio descritos en el apartado 2.2. En los siguientes puntos se explica con detalle cada serie de experimentos, según el tipo de reactor y la clase de residuo, pero antes, es necesario exponer algunos conceptos relacionados como son la *relación de oxígeno* (λ), el *factor indicador de monóxido de carbono* ($\%R_{CO}$), el *tiempo de residencia* (τ) y el *muestreo de los gases emitidos* en el reactor:

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.

En base a la reacción general de combustión de un residuo que contiene C, H, N, O, S, y Cl, la expresión matemática de λ quedaría definida como sigue:

$$\lambda = \frac{(m_{aire})_{real}}{(m_{aire})_{esteq}} = \frac{m_{aire} \cdot 23}{m_{muestra} \left(\frac{\%C}{12} + \frac{1}{4} \left(\%H - \frac{\%Cl}{35.5} \right) + \frac{\%S}{32} - \frac{\%O}{32} \right) \cdot 32}$$

$$0 \leq \lambda \leq 1$$

donde:

% C, % H, % Cl, % S y % O = porcentajes en masa de carbono, hidrógeno, 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

L = longitud de la navecilla (m)

Los valores numéricos que aparecen dividiendo a los porcentajes de cada elemento, corresponden al producto del peso atómico y el coeficiente estequiométrico de la reacción de combustión del elemento en cuestión.

El valor de la relación de oxígeno permite conocer las condiciones en las que se lleva a cabo la descomposición térmica del material. De este modo, cuanto más próximo se encuentra de la unidad, más oxidativo es el proceso y viceversa.

Factor indicador de monóxido de carbono (%R_{CO})

Otro parámetro interesante a la hora de evaluar las condiciones de la descomposición del material es el factor indicador de monóxido de carbono (%R_{CO}), que es la relación entre el monóxido de carbono formado respecto al total de óxidos de carbono emitidos. Expresado matemáticamente:

$$\%R_{CO} = \frac{ppmCO}{ppmCO + ppmCO_2} \cdot 100$$

siendo $ppmCO$ y $ppmCO_2$ los valores de la concentración de monóxido de carbono y dióxido de carbono respectivamente en los gases emitidos, expresados en partes por millón.

Valores elevados de este factor indican altos rendimientos de CO, por lo que se puede hablar de pirólisis oxidativa, y conforme este factor disminuye indica que aumenta la cantidad de oxígeno involucrada en el proceso.

Tiempo de residencia (τ)

A partir de los perfiles de temperatura del reactor, obtenidos a cierta temperatura nominal, es posible obtener el tiempo de residencia (τ) de los gases según:

$$\tau = \int_{x=L_0}^{x=L_f} \frac{dV}{Q} = \frac{SP}{nR} \int_{x=L_0}^{x=L_f} \frac{dx}{T} = \frac{ST_n}{Q_n} \int_{x=L_0}^{x=L_f} \frac{dx}{T}$$

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 medido a la temperatura T_n a la salida del reactor (298 K).

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

La expresión anterior se ha simplificado considerando que los gases y volátiles formados en la descomposición de la muestra no aumentan significativamente el flujo de entrada de gas al reactor.

Muestreo de los gases emitidos

Para los compuestos de presión de vapor elevada (gases y volátiles), con temperaturas de ebullición menores de 130 °C, el muestreo se lleva a cabo recogiendo los gases de salida del reactor en una bolsa Tedlar® conectada directamente a la salida del reactor, o bien, a continuación del lecho de resina de captación de semivolátiles.

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 poli aromática 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 una pequeña cantidad 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.

2.3.2.1. Experimentos en el reactor horizontal de laboratorio

Para analizar las emisiones derivadas de la descomposición térmica de las 3 clases de muestras del teléfono móvil (circuito electrónico impreso, carcasa y residuo electrónico) se realizaron experimentos de pirólisis (nitrógeno) y combustión (aire sintético) a una temperatura nominal de horno de 1123 K (850°C). Para cada condición experimental se realizaron 3 experimentos, en función del tipo de contaminante a analizar y las técnicas de muestreo:

- Gases y volátiles
- Semivolátiles (incluyendo los 16 PAHs propuestos por la EPA como prioritarios (US EPA, 1998))
- PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas

Además, en el caso de la carcasa, se realizó otra serie análoga de experimentos a la temperatura nominal de 773 K (500°C).

La Tabla 2.4 muestra el resumen de experiencias y de condiciones experimentales para cada muestra. En cualquier caso, el gas se introduce en paralelo con la muestra y con un caudal constante de 300 mL/min. El tiempo de residencia de los gases emitidos en la zona de máxima temperatura es de 5,7 s a 773 K y de 3,5 s a 1123 K.

Con el objetivo de poder realizar comparaciones entre las distintas muestras, en los experimentos de combustión el valor de la relación de oxígeno (λ) se mantiene entre 0,15 y 0,25.

Tabla 2.4. Experimentos en el reactor horizontal de laboratorio

Muestra	Tª(K)	Masa (mg)	Atmósfera	Número de experimentos
Circuito electrónico	1123	350	N ₂ , Aire	6
Carcasa	773, 1123	130	N ₂ , Aire	12
Residuo electrónico	1123	130	N ₂ , Aire	6

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).

2.3.2.2. Experimentos en el reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno

Para el análisis de las emisiones de la descomposición térmica de las muestras de los dos tipos de cable eléctrico, se realizaron una serie de experimentos de combustión (aire sintético) a una temperatura nominal 973 K (700 °C) y procurando una relación de oxígeno de 0,5 en todos los casos. Para cada tipo de muestra se realizó un único experimento, que permitió recoger los contaminantes susceptibles de análisis:

- Gases y volátiles

- Semivolátiles (incluyendo los 16 PAHs propuestos por la EPA como prioritarios (US EPA, 1998), clorofenoles y clorobencenos)
- PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas

Para ello, se diseñó un sistema de muestreo en serie (ver Figura 2.3) que permitió recoger los distintos tipos de contaminantes. A la salida del reactor se colocó un lecho fijo de resina poliaromática Amberlita® XAD 2 para recoger los compuestos de mayor punto de ebullición (semivolátiles, dioxinas y policlorobifenilos similares a dioxinas). A continuación, se colocó una bolsa de Tedlar® para capturar aquellos compuestos que debido a su elevada presión de vapor no quedan retenidos en la resina (gases y volátiles).

La Tabla 2.5 muestra el resumen de experiencias y de condiciones experimentales para cada muestra. En cualquier caso, el gas se introduce en paralelo con la muestra a velocidad constante (0,1 mm/s) y con un caudal constante de 300 mL/min.

Tabla 2.5. Experimentos en el reactor horizontal con sistema combinado de desplazador-horno

Muestra	Tª(K)	Masa (mg)	Atmósfera
P1+P2	973	1250	Aire
P1+P2+P3	973	2000	Aire
H1+H2	973	1500	Aire
H1+H2+H3	973	1800	Aire

Previamente a cada experimento, se realizaron los correspondientes experimentos en blanco siguiendo el mismo procedimiento de operación que para los experimentos con muestra.

2.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

2.4.1. Caracterización de las muestras

A continuación se explican brevemente las técnicas analíticas empleadas en la caracterización de los materiales utilizados en este estudio.

Análisis elemental

El contenido en C, H, N y S total en la muestra fue determinado mediante un analizador elemental de Perkin-Elmer, modelo 2400 (Perkin-Elmer, Massachusetts, EEUU). 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 LECO Corporation, modelo AC 350 (LECO Co, Michigan, EEUU). 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 relaciona con 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

Se realizó un análisis elemental semicuantitativo de las muestras mediante un espectrómetro automático secuencial de fluorescencia de rayos X Philips (modelo TW1480). La 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.

Determinación de la humedad y cenizas

El contenido de humedad y la cantidad de cenizas en las muestras se realizó por diferencia de masa.

Para la determinación de la humedad se utilizó una estufa SELECTA (modelo COTERM). Las muestras fueron calefactadas a 105°C durante 12 horas. Las cenizas se determinaron mediante calcinación durante 8 horas a 850°C en una mufla HERON (serie 74, modelo 12PR/300).

2.4.2. Análisis de los gases y volátiles recogidos en bolsas de Tedlar®

Tras el muestreo, el gas recogido en el interior de la bolsa de Tedlar® es analizado directamente mediante cromatografía de gases. Se realizan el análisis en dos cromatógrafos distintos, uno con detector de conductividad térmica (GC-TCD) y otro con detector de ionización de llama (GC-FID).

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

Para el análisis de los óxidos de carbono (CO, CO₂), el equipo empleado fue 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.

Aunque es posible determinar también el contenido en metano y etileno con esta columna, su determinación analítica se lleva a cabo mediante la técnica explicada en el apartado siguiente (GC-FID). Las condiciones cromatográficas utilizadas se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 2.6. 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 óxidos de carbono se realizó mediante el *método del patrón externo*, para lo que utilizaron una serie de patrones de mezclas gaseosas suministradas por Sigma-Aldrich, concretamente, de dos de sus marcas comerciales: Supelco y Fluka (Sigma-Aldrich). Para cada uno de los 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 realizó con el programa informático MSD ChemStation (Agilent Technologies). La identificación de los compuestos en las muestras se llevó a cabo comparando los tiempos de retención con los obtenidos mediante el calibrado y para su cuantificación se utilizaron los factores de respuesta obtenidos en el calibrado.

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

Su funcionamiento se basa en el hecho de que muchos compuestos orgánicos producen iones y electrones cuando se pirolizan a la temperatura de una llama de aire/H₂. En este detector, el efluente de la columna se mezcla con H₂ y entra en la llama, la detección se produce al monitorizar la corriente eléctrica que se produce al captar las cargas mediante un electrodo colector.

El detector de llama es sensible a los enlaces C-H, e insensible a los compuestos mayoritarios de combustión (N₂, O₂, CO, CO₂ y H₂O), lo cual es una ventaja a la hora de analizar los hidrocarburos ligeros, que resultan en menor cantidad. Por lo tanto, mediante esta técnica se analizaron todos los hidrocarburos alifáticos C₁-C₆, así como también el benceno, tolueno y el conjunto de los tres isómeros xilenos.

El equipo utilizado fue un cromatógrafo de gases 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 se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 2.7. 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 que en el caso anterior, la cuantificación de las muestras se realizó mediante el método del patrón externo. El calibrado previo se realizó mediante mezclas gaseosas de patrones comerciales de diferentes hidrocarburos (alquenos, alcanos y alquinos C₁-C₆) de concentración variable de las marcas Supelco y Fluka.

La identificación y cuantificación de los picos de los distintos compuestos analizados se realizó en base a los tiempos de retención y a los factores de respuesta obtenidos en dicho calibrado.

2.4.3. Análisis de los compuestos recogidos en resina Amberlite® XAD2

El tratamiento de las resinas obtenidas tras los experimentos de descomposición térmica en los reactores depende del tipo de compuesto a analizar. Todas estas operaciones (purificación, extracción, adición de patrones internos, etc.) se especifican a continuación.

2.4.3.1. Muestras derivadas de la descomposición térmica del teléfono móvil

2.4.3.1.1. Análisis de compuestos semivolátiles

El conjunto de compuestos semivolátiles, incluidos los PAHs, se analiza a partir de una misma muestra de resina. No obstante, existen diferencias en el proceso de análisis, identificación y cuantificación.

Extracción sólido-líquido

Previamente a la extracción, es necesario para la posterior cuantificación de las muestras, realizar la adición de patrón interno. Los patrones

internos empleados se han elegido de acuerdo con el rango de volatilidades de los analitos contenidos en las muestras.

Para analizar los 16 PAHs prioritarios se adicionó 10 µL de la disolución Internal Standard MIX 26 (Dr. Ehrenstorfer Schäfers) de 4000 µg/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). Para analizar el resto de compuestos semivolátiles se utilizaron también estos patrones internos, realizando el proceso de cuantificación de forma análoga al de los 16 PAHs prioritarios.

El proceso de extracción consiste en la transferencia de los analitos de interés, adsorbidos sobre una matriz sólida, a una fase líquida para formar una mezcla homogénea con un disolvente adecuado. Para llevar a cabo este proceso se utilizó un extractor ASE® 100 de Dionex (Accelerated Solvent Extractor). La combinación de elevada presión y temperatura produce una extracción rápida y eficiente, minimizando el gasto en disolvente y energía frente al extractor tradicional tipo Soxhlet.

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 o BNAs, y PAHs. Además existen estudios de optimización (Antunes y col., 2008), 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.

La extracción se realiza utilizando una mezcla de acetona/diclorometano en relación 1:1 en volumen. Para la extracción se utilizan celdas de acero inoxidable de elevada calidad, en cuyo interior la resina es ubicada entre dos lechos de tierra de diatomeas que sirven de relleno y actúan como

agente higroscópico (ver Figura 2.4). Una vez montada, la celda se introduce en el equipo y se ejecuta el programa de extracción deseado, el extracto es recogido en recipientes de 250 mL de capacidad en el punto de recolección de muestra. La Tabla 2.8 muestra las condiciones del método de extracción programado en el extractor ASE® 100 de Dionex.

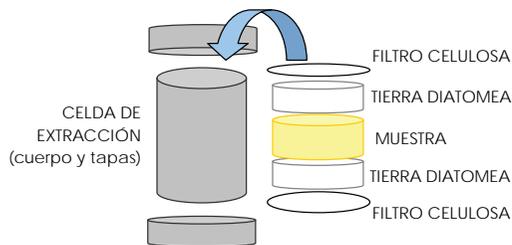


Figura 2.4. Montaje de la celda de extracción (equipo ASE® 100 de Dionex)

Tabla 2.8. Condiciones de extracción de semivolátiles (equipo ASE® 100 de Dionex)

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

Preparación de la muestra para análisis

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 aproximadamente 1.5 mL en un vial de cromatografía.

Para poder estimar las posibles pérdidas asociadas a los procesos de extracción y concentración de las muestras, y antes de ser analizadas mediante HRGC-MS, se añaden 3µL de Antraceno-d₁₀ de concentración 2000 µg/mL (Dr. Ehrenstorfer-Schärfers).

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

La cromatografía de gases con detector de espectrómetro de masas es una de las herramientas analíticas de aplicación más general hoy día. Mediante esta técnica es posible identificar y cuantificar de forma cualitativa e inequívoca casi cualquier tipo de sustancia. Además también es una técnica selectiva, ya que es posible determinar los componentes de mezclas complejas y posee gran sensibilidad.

La muestra se inyecta en el cromatógrafo de gases, donde es vaporizada en el interior del inyector, para ser introducida en la columna cromatográfica que separa los componentes de la muestra en función de sus afinidades relativas con la fase estacionaria de la columna. El efluente pasa a la fuente de ionización del espectrómetro de masas, donde son transformados en haz de iones positivos (o negativos) mediante un bombardeo de electrones, iones, moléculas o fotones. Estos iones son acelerados en el analizador de masas y separados en función de su diferente relación masa/carga (m/z), para finalmente, ser convertidos en señales eléctricas por el detector. La señal eléctrica (intensidad del haz electrónico) puede ser entonces procesada, almacenada en la memoria de un ordenador y traducida posteriormente de diferentes formas. Un espectro de masas es una representación de la intensidad de este haz iónico en función de la relación masa/carga de los fragmentos. El sistema debe estar a baja presión (10^{-5} - 10^{-8} torr), para lo que se requiere un sistema de vacío refinado.

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.

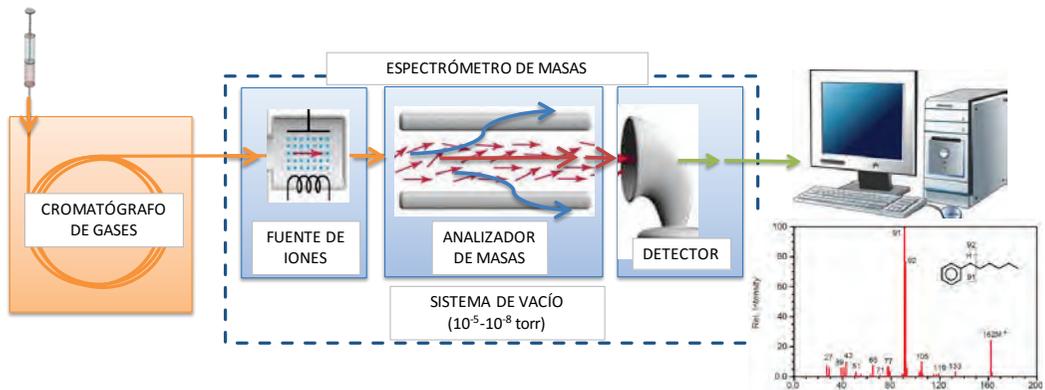


Figura 2.5. Esquema de funcionamiento de un espectrómetro de masas

El detector del espectrómetro de masas puede monitorizar la señal de unos determinados iones (modo SIR, del inglés *Selective Ion Recording*) o bien realizar barridos de todos los iones comprendidos en un rango de masas especificado (modo SCAN). Cuando se pretende realizar un análisis cuantitativo y se disponen de patrones de las sustancias a analizar, es más adecuado utilizar el modo de adquisición SIR, lo cual permite trabajar con una mejor relación señal/ruido y aumentar considerablemente la sensibilidad. 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 compuestos semivolátiles es un cromatógrafo de gases Agilent 6890N, con columna capilar Agilent HP 5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm), 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.

Concretamente, el análisis de los 16 PAHs prioritarios establecidos por la US EPA y del resto de semivolátiles se realizó con detección en modo SCAN ya que de esta forma se podía analizar en el mismo cromatograma tanto los PAHs como el resto de semivolátiles, reduciendo así el número de

análisis. La Tabla 2.9 muestra las condiciones de análisis inspiradas en el método 8270D (US EPA, 2007b).

Tabla 2.9. Condiciones de análisis de semivolátiles mediante HRGC/MS

Cromatógrafo de gases			
Parámetro		Valor	
Modo de inyección		Split 1:25	
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)
	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	

Para el tratamiento de los cromatogramas obtenidos se utilizó el programa informático MSD ChemStation (Agilent Technologies).

La identificación y cuantificación de los 16 PAHs prioritarios se realizó mediante el empleo de patrones de los compuestos a analizar. La identificación se hizo directamente por comparación del tiempo retención de cada sustancia con su correspondiente patrón. Para la cuantificación se empleó el *método del patrón interno*, con calibración lineal y factores de respuesta medios.

La recta de calibrado utilizada para el cálculo de los factores de respuesta medios fue elaborada a partir de distintas disoluciones de los patrones de los compuestos a analizar (PAH Mix 33, 1000 ng/µL, Dr. Ehrenstorfer Schäfers) y de los patrones internos deuterados, variando la relación de concentraciones entre ambos grupos de compuestos.

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” de referencia (el 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_i), definidos por la siguiente ecuación:

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

donde:

m_i = masa del compuesto i

m_{PI} = masa del patrón interno de referencia para el compuesto i

A_i = área del compuesto i

A_{PI} = área del patrón interno de referencia para el compuesto i

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):

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

donde j = número de puntos de calibrado (j=1,2,..., 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}).

En lo que se refiere a la identificación del resto de compuestos semivolátiles, de los que no se disponían patrones, se optó por utilizar la

base de datos NIST, comparando los espectros de masas experimentales de cada uno de estos compuestos con los espectros de masas disponibles en la base de datos y escogiendo el compuesto que presenta un espectro de mayor similitud.

La cuantificación de estos compuestos se realizó 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:

$$FR = \frac{A_{Ti} / A_{TPi}}{m_i / m_{Pi}}$$

donde:

A_i = área total del compuesto i

A_{Pi} = área total del patrón interno de referencia para el compuesto i

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}/m_{Pi} del patrón interno más cercano, se interpola entre las relaciones A_{TPi}/m_{Pi} 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 por tanto, una variación lineal.

2.4.3.1.2. Análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs

De entre los métodos de análisis estandarizados más reconocidos y utilizados de dioxinas y furanos clorados, tanto por centros de análisis autorizados como por centros de investigación, se encuentra el método

1613 de la US EPA (“*Tetra through octa chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS*”; US EPA, 1994c). Es por ello que se escogió como método de referencia para el análisis de estos compuestos.

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

A continuación se detallan los pasos seguidos durante los análisis de cada grupo de sustancias.

Extracción sólido-líquido

Previamente a la extracción, se prepara la resina añadiéndole una serie de patrones internos marcados isotópicamente con ^{13}C :

- Patrones para análisis de PCDD/Fs: 10 μL de la disolución EPA-1613LCS (Wellington Laboratories).
- Patrones para el análisis PCBs: 10 μL de la disolución WP LCS (Wellington Laboratories) diluida 1:200 en volumen.

La extracción se realiza con tolueno, empleando el extractor ASE[®] 100 de Dionex, bajo las condiciones que figuran en la Tabla 2.10.

Tabla 2.10. 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

Limpeza ácido-base

Para poder llevar a cabo esta limpieza es necesario realizar el cambio de disolvente a hexano. Para ello se evapora el tolueno del extracto con rotavapor, hasta casi sequedad, y el concentrado resultante se disuelve en unos 100 mL de hexano y se introduce en un embudo de decantación. En este punto se añaden 5 μL de patrón 1613CSS (“*Clean-up Standard Solution*”; Wellington Laboratories) para poder determinar las posibles pérdidas en esta fase de limpieza y purificación. A continuación la muestra se somete a una extracción líquido-líquido en un embudo decantador con 50 mL de ácido sulfúrico concentrado (98.5%), descartándose la fase ácida y repitiéndose la operación hasta que el extracto orgánico sea incoloro, hasta un máximo de cuatro extracciones.

A continuación, se realiza una extracción con 50 mL disolución de cloruro sódico (5% en peso) para neutralizar el ácido. Y por último, se realiza la extracción con 50 mL de disolución de KOH (20% en peso) hasta que la fase orgánica sea incolora, hasta un máximo de cuatro extracciones.

Finalmente, se recoge la fase orgánica y se filtra a través de un lecho de lana de vidrio y sulfato de sodio anhidro para retener los restos de fase acuosa.

La muestra es concentrada en el rotavapor hasta un volumen de 1-2 mL y luego es filtrada con un filtro de jeringa de 1.0 μm . Se realizan varios lavados con pequeñas cantidades de hexano hasta obtener un volumen de 10-12 mL. En este punto la muestra queda lista para la siguiente fase de purificación.

Purificación del extracto mediante cromatografía líquida

Mediante este último paso de purificación se consigue una eliminación aún más selectiva de las posibles interferencias del extracto. Esta técnica aporta importantes ventajas, como son la 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 de masas. Esta etapa se lleva a cabo con el equipo de limpieza automático Power Prep™.

El equipo Power Prep™ de FMS (Fluid Management Systems) es un sistema automatizado de gestión de fluidos, 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 dispone de un conjunto de electroválvulas y de una bomba de desplazamiento positivo, todo ello gestionado por un controlador, que previamente programado, permite automatizar el proceso de cromatografía líquida (acondicionamiento de columnas, carga de la muestra, eluciones de lavado y elución de las fracciones deseadas).

El sistema utiliza una serie de columnas desechables pre-empaquetadas que son suministradas por el fabricante de diversos tipos: sílice multicapa, alúmina, carbón activado y florisil. La configuración de las columnas depende del tipo dependerá del tipo de extracto y de los compuestos que se desean analizar.

Para el análisis de PCDD/Fs y PCBs, el extracto se hace pasar sucesivamente por una columna de sílice multicapa ácida-básica, una de alúmina y otra de carbón activado.

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 (PCNs, PCDPEs) y retiene también lípidos y fenoles, separándose la fracción de PCBs (tanto los no-orto como los mono-orto). Finalmente, la columna de carbón retiene todos los compuestos polinucleares planos

como los PCDDs/Fs y PCBs no orto, que son posteriormente eluidos en flujo inverso.

Al final del proceso de purificación se obtienen dos fracciones diferenciadas: una que contiene las PCDDs/Fs y los PCBs no orto en unos 90 mL de tolueno y otra que contiene los PCBs mono-orto en unos 180 mL de mezcla hexano/ diclorometano (1:1 vol.).

Preparación de la muestra para análisis

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

Para poder estimar las pérdidas durante los procesos de extracción, limpieza y purificación se añaden los siguientes patrones de recuperación marcados isotópicamente con ¹³C:

- 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 PCDD/Fs y dl-PCBs se lleva a cabo mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas de alta resolución (HRGC/HRMS), ya que debido a su sensibilidad, selectividad y especificidad esta técnica es idónea para el análisis de estos compuestos.

Concretamente, los análisis se llevan a cabo en un sistema formado por un cromatógrafo de gases de alta resolución HP 6890, con autoinyector de líquidos (HP 7686), y con una columna capilar Agilent DB 5MS (60 m x 0.25 mm x 0.25 µm).

El cromatógrafo de gases está acoplado a un espectrómetro de masas Micromass Autoespec-Ultima NT que dispone de una fuente de impacto electrónico positivo (EI^+) y de un analizador de sector magnético trisector con geometría EBE de alta resolución y alta sensibilidad.

El sistema de inyección del cromatógrafo, dispone de PTV (del inglés, *Programmed Temperature Vaporization*), que permite la inyección de una mayor cantidad de muestra, aumentando la sensibilidad. En este modo especial de inyección la muestra es introducida en frío y manteniendo la válvula de división de flujo abierta, de tal forma que el disolvente es eliminado y arrastrado por el gas portador a través de la salida de división de flujo quedando los solutos retenidos en el interior del *liner* (con soporte adsorbente) del inyector. Posteriormente, se cierra la válvula de división de flujo, y se lleva a cabo la programación de temperatura de la cámara de vaporización, transfiriéndose los solutos a la columna y comenzando el proceso cromatográfico. El proceso de transferencia de los solutos retenidos en el *liner*, se realiza por desorción térmica, empleando la programación de temperatura.

La detección de iones se realiza en modo SIR (del inglés *Selective Ion Recording*), con lo que de todos los iones generados en la cámara de ionización, se monitorizan las masas de los iones principales de cada compuesto, M1 y M2. Por otra parte, dado que la columna utilizada eluye los distintos congéneres según su grado de cloración, se generan una serie de “ventanas cromatográficas” en las que el espectrómetro examina ciertos iones que eluyen en un determinado periodo de tiempo, de este modo se consigue aumentar la sensibilidad del equipo aún más. En el caso de PCDD/Fs se programan cinco ventanas y en el de los PCBs sólo tres.

Las condiciones del análisis se muestran en la Tabla 2.11 y en la Tabla 2.12.

Tabla 2.11. 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 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)
	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 $^{\circ}$ C	
Voltaje del detector		450 V	
Energía de ionización		35 eV	

Tabla 2.12. Condiciones del análisis de PCBs mediante HRGC HRMS

Cromatógrafo de gases			
Parámetro		Valor	
Modo de inyección		PTV (Programmed Temperature Vaporization)	
Volumen de inyección		5 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)
	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 $^{\circ}$ C	
Voltaje del detector		450 V	
Energía de ionización		35 eV	

Previamente a cada análisis se revisa el ajuste del equipo para procurar que exista una resolución de 10^4 , referida a 10% de valle. Es decir, que dos picos se consideran separados si la altura del valle entre los mismos no supera el 10% de la altura de los mismos; y entonces, con una resolución de 10^4 , es posible separar la masa 1 de la 1.0001, o bien la masa 100 de la 10.001, etc.

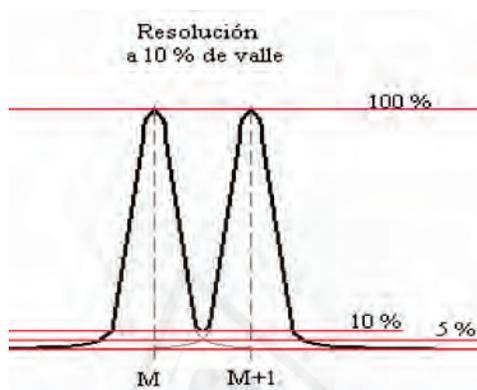


Figura 2.6. Resolución a 10% de valle

Para identificar cada uno de los congéneres se siguen los siguientes criterios:

- Identificación de sus masas principales y su relación isotópica (con una desviación máxima del 15% respecto de la teórica)
- 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 ^{13}C añadidos durante el análisis.

- Una señal se considera pico cromatográfico si cumple una relación señal/ruido mayor que 3.

La Tabla 2.13 y la Tabla 2.14 muestran la relación de masas isotópica para cada congénere.

Tabla 2.13. Relación de masas exactas de PCDDs/Fs analizadas con HRGC-HRMS

Ventana cromatográfica	Compuesto	Masa M1	Masa M2	Relación isotópica (M1/M2)
1 Congéneres tetraclorados	TCDF	303.9016	305.8987	0.77
	¹³ C-TCDF	315.9419	317.9389	0.77
	TCDD	319.8965	321.8936	0.77
	¹³ C-TCDD	331.9368	333.9339	0.77
2 Congéneres pentaclorados	PeCDF	339.8597	341.8567	1.55
	¹³ C-PeCDF	351.9000	353.8970	1.55
	PeCDD	355.8546	357.8516	1.55
	¹³ C-PeCDD	367.8949	369.8919	1.55
3 Congéneres hexaclorados	HxCDF	373.8208	375.8178	1.24
	¹³ C-HxCDF	383.8639	385.8610	0.51
	HxCDD	389.8157	391.8127	1.24
	¹³ C-HxCDD	401.8559	403.8529	1.24
4 Congéneres heptaclorados	HpCDF	407.7818	409.7789	1.04
	¹³ C-HpCDF	417.8253	419.8220	0.44
	HpCDD	423.7766	425.7737	1.04
	¹³ C-HpCDD	435.8169	437.8140	1.04
5 Congéneres octaclorados	OCDF	441.7428	443.7398	0.89
	OCDD	457.7378	459.7348	0.89
	¹³ C-OCDD	469.7780	471.7750	0.89

Tabla 2.14. Relación de masas exactas de PCBs-dl analizadas con HRGC-HRMS

Ventana cromatográfica	Compuesto	Masa M1	Masa M2	Relación isotópica (M1/M2)
1 Congéneres Tetra y pentaclorados	70L, 81L, 77L	301.9626	303.9597	0.77
	81, 77	289.9224	291.9194	0.77
	111L	337.9207	339.9178	1.55
2 Congéneres penta y hexaclorados	123L, 118L, 114L, 105L, 126L	337.9207	339.9178	1.55
	123, 118, 114, 105, 126	325.8804	327.8775	1.55
	138L	371.8817	373.8788	1.24
3 Congéneres Hexa y heptaclorados	167L, 156L, 157L, 169L	371.8817	373.8788	1.24
	167, 156, 157, 169	359.8415	361.8385	1.24
	170L, 189L	405.8428	407.8398	1.05
	189	393.8025	395.7995	1.05

La cuantificación de las muestras se realiza mediante el *método de dilución isotópica*, con calibración lineal y factores de respuesta medios, empleando como patrones internos los mismos compuestos que se quieren cuantificar marcados con ^{13}C .

En este método se utiliza la respuesta relativa de cada analito nativo respecto de su correspondiente marcado isotópicamente. La cantidad de analito se determina a partir del cambio en las abundancias isotópicas del compuesto inducidas por la adición de su correspondiente marcado con ^{13}C .

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:

- PCDD/Fs: curva de calibrado EPA-1613CSL-CS4 de Wellington Laboratories.
- dl-PCBs: curva de calibrado WP-CS1-CS7 de Wellington Laboratories

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:

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

donde:

m_n = cantidad de compuesto presente en la muestra.

$m_{m,C^{13}}$ = 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):

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

donde j = número de puntos de calibrado ($j=1,2,\dots, n$).

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:

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

donde:

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

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

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

Una vez obtenidos los valores de FR_n para cada compuesto marcado es posible conocer el valor real de estos compuestos en la muestra, después de todas las etapas del proceso de preparación de la muestra para el análisis, y compararlo con la cantidad inicial introducida en la muestra para poder determinar así las pérdidas expresadas en términos de recuperación. Para ello, se realizan los cálculos siguientes:

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

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

Los intervalos de los valores de las recuperaciones para cada congénere propuesto por la US EPA (US EPA, 1994c para PCDD/Fs y US EPA, 2010 para PCBs), se muestran en la Tabla 2.15 y en la Tabla 2.16.

Tabla 2.15. Rangos de recuperación para los distintos isómeros de PCDDs/Fs contemplados en el método US-EPA 1613.

Compuesto	Recuperaciones (%)	Compuesto	Recuperaciones (%)
¹³ C-2378-TCDF	24-69	¹³ C-2378-TCDD	25-164
¹³ C-12378-PeCDF	24-185	¹³ C-12378-PeCDD	25-181
¹³ C-23478-PeCDF	21-178	¹³ C-123478-HxCDD	32-141
¹³ C-123478-HxCDF	26-152	¹³ C-123678-HxCDD	28-130
¹³ C-234678-HxCDF	26-123	¹³ C-1234678-HpCDD	23-140
¹³ C-234678-HxCDF	28-136	¹³ C-OCDD	17-157
¹³ C-123789-HxCDF	29-147	³⁷ Cl-2378-TCDD	35-197
¹³ C-1234678-HpCDF	23-140		
¹³ C-1234789-HpCDF	26-138		

Tabla 2.16. Rangos de recuperación para los distintos isómeros de PCDDs/Fs contemplados en el método US-EPA 1613.

Compuesto	Nomenclatura IUPAC	Recuperaciones (%)
3,4,4',5-Tetracloro[¹³ C]bifenilo	81L	10-145
3,3',4,4'-Tetracloro[¹³ C]bifenilo	77L	10-145
2,3,3',4,4'-Pentacloro[¹³ C]bifenilo	105L	10-145
2,3,4,4',5-Pentacloro[¹³ C]bifenilo	114L	10-145
2,3',4,4',5-Pentacloro[¹³ C]bifenilo	118L	10-145
2',3,4,4',5-Pentacloro[¹³ C]bifenilo	123L	10-145
3,3',4,4',5-Pentacloro[¹³ C]bifenilo	126L	10-145
2,3,3'4,4'5-Hexacloro[¹³ C]bifenilo	156L	10-145
2,3,3'4,4'5-Hexacloro[¹³ C]bifenilo	157L	10-145
2,3',4,4,5',5-Hexacloro[¹³ C]bifenilo	167L	10-145
3,3'4,4',5,5-Hexacloro[¹³ C]bifenilo	169L	10-145
2,3,3',4,4',5,5'-Heptacloro[¹³ C]bifenilo	189L	10-145
2,3',4',5-Tetracloro[¹³ C]bifenilo	70L	10-145
2,3,3',5,5'-Pentacloro[¹³ C]bifenilo	111L	10-145
2,2',3,4,5'-Hexacloro[¹³ C]bifenilo	138L	10-145
2,2',3,3',4,4',5-Heptacloro[¹³ C]bifenilo	170L	10-145

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 ¹³C, la relación isotópica, el ruido, la relación señal/ruido, el límite de detección, etc.

2.4.3.2. Muestras derivadas de la descomposición térmica de los cables eléctricos

En el caso de los experimentos realizados con los cables eléctricos en el reactor descrito en el apartado 2.2.3, se realizó un único experimento para el análisis de semivolátiles, incluyendo dioxinas y dl-PCB. En este caso, el proceso de extracción de la resina fue único, y posteriormente se realizó la

división de dicho extracto para analizar por separado los semivolátiles, PAHs, PCBz y ClPh, y por otro dioxinas y dl-PCB.

Extracción sólido-líquido

Previamente a la extracción se añadieron los patrones internos necesarios para la cuantificación de estas sustancias. Según el tipo de analito:

- 16 PAHs prioritarios y otros semivolátiles: 10 µL de la disolución Internal Standard MIX 26 (Dr. Ehrenstorfer Schäfers) de 4000 µg/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 µg/mL, que contiene 5 clorofenoles marcados isotópicamente con ¹³C en isoctano.
- ClBzs: 10 µL de patrón interno MCBS (Wellington Laboratories) de 100 µg/mL, que contiene 6 clorobencenos marcados isotópicamente con ¹³C en isoctano.
- PCDD/Fs: 10 µL de la disolución EPA-1613LCS (Wellington Laboratories).
- PCBs: 10 µL de la disolución WP LCS (Wellington Laboratories) diluida 1:200 en volumen.

La extracción se realizó en el extractor ASE[®] 100 de Dionex. Para asegurar la extracción de las PCDD/Fs y dl-PCBs de la resina, se utilizó el método mostrado en la Tabla 2.10., utilizando tolueno como disolvente.

El extracto obtenido se dividió en dos fracciones de tal forma que, el 30 % se utilizó para el análisis de PAHs, ClPh, ClBz y demás semivolátiles, y el 70 % restante para el análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs.

2.4.3.2.1. Análisis de compuestos semivolátiles

Una vez separado el extracto correspondiente, se concentra la muestra hasta llevarla a un vial de cromatografía y justo antes de ser analizada se le añaden el correspondiente patrón de recuperación (ver apartado 2.4.3.1.1.), que se utiliza para calcular el porcentaje de recuperación de los patrones internos a lo largo del proceso.

Análisis de PAHs

El análisis se realiza por el equipo de HRGC/MS descrito en el apartado 2.4.3.1.1., con detección en modo SCAN. Las condiciones de análisis son las mismas que las de la Tabla 2.9.

La identificación y cuantificación se realiza del modo descrito en el apartado 2.4.3.1.1.

Análisis de ClPh y ClBz

Para mejorar la sensibilidad del análisis en este caso la detección se realiza en modo SIR, de forma que se obtiene exclusivamente el registro los iones de interés. Por lo demás, las condiciones de operación utilizadas son las mismas que las de la Tabla 2.9.

La identificación y cuantificación se realiza con patrones internos, del mismo modo al descrito en el apartado 2.4.3.1.1.

2.4.3.2.2. Análisis de PCDD/Fs y dl-PCBs

Al 70% restante del extracto se le realizan las mismas operaciones de limpieza y purificación descritas en el apartado 2.4.3.1.2. de esta Tesis.

Una vez purificada y concentrada la muestra, y justo antes de ser analizada, se le añaden los patrones de recuperación correspondientes (ver apartado 2.4.3.1.2.).

El análisis se lleva a cabo en el HRGC/HRMS utilizando las mismas condiciones de operación mostradas en las Tablas 2.11 y 2.12.

La identificación y cuantificación sigue los mismos criterios que en el apartado 2.4.3.1.2.

2.4.4. Análisis termogravimétrico

El análisis térmico estudia los cambios físicos y/o químicos que tienen lugar en una sustancia durante un proceso controlado de calentamiento o enfriamiento bajo una determinada atmósfera. El programa de temperaturas puede ser dinámico (calentamiento a velocidad constante), isoterma (mantener la temperatura constante) o cualquier combinación de ambos.

El seguimiento de ciertas propiedades de la muestra en función de la temperatura y del tiempo proporciona valiosa información acerca de los sucesos que tienen lugar. Cuando la variable de control es la masa o el cambio de masa que experimenta la sustancia se habla de análisis termogravimétrico.

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.

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, 2000).

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, 2000),

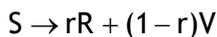
El análisis y la identificación de los gases emitidos durante la descomposición térmica, es un complemento que permite afianzar las conclusiones obtenidas mediante la técnica termogravimétrica utilizada. Entre las diferentes opciones EGA (del inglés, *envolved gas analysis*), destaca la termogravimetría acoplada a espectrometría de masas (TG-MS), debido a su rápida respuesta y elevada sensibilidad para una amplia variedad de sustancias.

Durante la descomposición de un material tienen lugar multitud de reacciones químicas, por ello, para simplificar la cinética del proceso suelen emplearse modelos pseudomecanísticos, siendo posibles tres tipos de producto:

- *Sólidos*: residuo no volátil con un alto contenido en carbón.
- *Alquitranes*: mezclas de un gran número de compuestos de elevado peso molecular que son volátiles a la temperatura de descomposición aunque condensan 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.

En esta reacción, el sólido (S) se descompone generando un residuo sólido no volátil (R) y unos volátiles (V= gases+volátiles). El parámetro r es el coeficiente de máximo rendimiento, por lo tanto el rendimiento en volátiles es (1-r) (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 como:

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

siendo k_0 el factor pre-exponencial y E la energía de activación aparente de la reacción.

Debido a que en la termobalanza no es factible hacer una distinción entre el sólido no reaccionado y el residuo formado, la ecuación cinética se plantea en términos de fracción másica de sólido total (w):

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

Siendo w_R la fracción másica correspondiente al residuo (R) formado a tiempo t .

Y si se tienen en cuenta las relaciones siguientes:

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

$$w_\infty = r$$

la ecuación anterior puede reescribirse como sigue:

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

y el grado de conversión del proceso 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

Finalmente, expresando la ecuación de velocidad en función del grado de conversión se obtiene:

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

En función de la naturaleza de la 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 Runge-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 comparan 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 de València
Universidad de Alicante

3. RESULTADOS



3. RESULTADOS

El presente capítulo representa un resumen de los resultados más importantes de los diferentes trabajos de investigación que han hecho posible la elaboración de esta Tesis. El conjunto de todos los resultados y conclusiones se encuentran en los artículos correspondientes que pueden verse en los Anexos. A continuación se mencionan cada uno de los artículos, y se resumen los resultados más relevantes.

3.1. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS ELECTRÓNICOS

Artículo I

FONT, R.; MOLTÓ, J.; EGEA, S.; CONESA, J.A., 2011. Thermogravimetric kinetic analysis and pollutant evolution during the pyrolysis and combustion of mobile phone case. *Chemosphere*, volume 85, issue 3, pages 516-524.

Los RAEE constituyen un grupo de residuos con especiales propiedades químicas y físicas que los distinguen de los residuos urbanos, industriales o sanitarios. Dentro de este grupo se encuentran los teléfonos móviles, en cuya composición existen metales valiosos (cobre, oro, plata o paladio entre otros) y también ciertos materiales orgánicos, cuyo valor económico no es comparable a los anteriores, pero que representan una fracción

importante para alcanzar los objetivos de reciclado y recuperación establecidos actualmente por la legislación europea (Schlummer, 2006).

Esta investigación complementa a otro trabajo previo realizado por el grupo de investigación (Moltó et al., 2009) sobre la descomposición térmica de distintas fracciones de un teléfono móvil en desuso (tarjeta electrónica impresa y mezcla de carcasa + tarjeta electrónica impresa) bajo diferentes condiciones, en el que además de realizar un estudio cinético se analizaron también las emisiones.

La actual investigación se centra en el estudio de la descomposición térmica de la carcasa de teléfono móvil. En primer lugar, se realiza un completo análisis mediante TG-ATD (termogravimetría - análisis térmico diferencial) tanto en atmósfera inerte (nitrógeno) como en atmósfera oxidativa (He:O₂ 9:1 y He:O₂ 4:1); y a partir de los resultados obtenidos, se proponen los modelos que proporcionan un conjunto de parámetros cinéticos que modelizan los procesos obtenidos.

Se realizan experimentos dinámicos, usando 5 mg de muestra, a tres velocidades de calefacción diferentes (5,10 y 20 K·min⁻¹), y también experimentos dinámicos + isoterms, abarcando todo el rango de temperatura de la descomposición del material. 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⁻¹ en atmósfera de He y de He:O₂ 4:1.

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

En las representaciones en atmósfera inerte se observa un pequeño pico inicial (entorno a los 300 K) que corresponde con la vaporización de la humedad y otros volátiles en la muestra; del mismo modo, existe otro pico indicativo de otro proceso endotérmico, entorno a los 700 K, que coincide con el proceso de descomposición. La curva DTG del experimento a $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ evidencia la existencia de un único proceso (pico entorno a los 700 K).

En los experimentos en atmósfera oxidativa se observa un primer proceso, análogo al del experimento de pirólisis, seguido de otro proceso que presenta un pico de base ancha (cercano a los 700 K) debido a la pirólisis oxidativa de la muestra; a continuación, en la parte final de la descomposición (entorno a los 800 K), tiene lugar un significativo proceso de oxidación. Estos dos últimos procesos son evidentemente exotérmicos. Los resultados experimentales del experimento de TG-MS, corroboran que, además de las dos fracciones relativas a la pirólisis, existen dos más relativas a la oxidación del residuo orgánico.

En base a los resultados anteriores, se propone un modelo cinético para el proceso de pirólisis formado por dos reacciones paralelas (correspondientes a dos fracciones de material que descomponen de forma independiente). En el caso de atmósfera oxidativa el modelo es algo más complejo. Se proponen dos reacciones pirolíticas paralelas que compiten con otras dos reacciones de pirólisis oxidativa, cuyos productos (intermedios de reacción) sufren una oxidación final en sendas reacciones con oxígeno. Tras plantear las correspondientes ecuaciones cinéticas, se resuelven mediante el método de Euler y con la consiguiente optimización se obtienen los parámetros cinéticos del modelo.

Según los modelos propuestos, se puede afirmar que en el experimento de pirólisis la fracción 1, que se corresponde con el componente mayoritario, ABS, descompone entorno a los 600-700 K; mientras que la fracción 2, correspondiente al PC, lo hace después, en el intervalo de temperatura de

675 a 800 K. En el proceso de combustión, puede verse como la reacción 2 tiene lugar en mucha menor extensión que su competitiva 2cp y la posterior 2c; principalmente porque la reacción 2cp tiene lugar a menor temperatura que la reacción 2. En el caso de la fracción 1, identificable con el copolímero ABS, todas las reacciones tienen lugar de forma significativa.

Además del estudio anterior, se han realizado experimentos empleando un reactor horizontal de cuarzo a escala de laboratorio con 130 mg de muestra, analizando la influencia de la atmósfera (inerte y oxidativa) a la temperatura de 773 K (500°C) en la generación de gases, compuestos volátiles y semivolátiles, incluyendo PAHs, PCDD/Fs y dl-PCBs.

Las elevadas cantidades de CO y CO₂ en los gases de pirólisis se relacionan con la presencia de oxígeno en la muestra aportado principalmente por la fracción de policarbonato.

Otros gases e hidrocarburos ligeros mayoritarios obtenidos, además del CO y CO₂, son: tolueno, xilenos, 1,3 - butadieno, metano, etileno, benceno, y propileno. La cantidad generada de estos hidrocarburos es mayor en condiciones pirolíticas.

Los mayores rendimientos de los 16 PAHs prioritarios corresponden al naftaleno y acenaftileno; y en la mayoría de casos, son mayores los rendimientos encontrados en los experimentos en atmósfera inerte.

Se ha realizado un gran esfuerzo para identificar y cuantificar el mayor número posible de compuestos semivolátiles obtenidos en la degradación térmica del material. Para estos compuestos semivolátiles cuantificados, los rendimientos también son mayores en los experimentos de pirólisis que en los de combustión. Fenol y estireno son las sustancias con mayores rendimientos, lo cual es acorde a la composición del material. No fueron hallados compuestos bromados en este grupo de compuestos debido a la pequeña cantidad de bromo contenida en la muestra.

Respecto al análisis de PCDD/Fs cabe destacar que en atmósfera pirolítica las emisiones son muy pequeñas (rendimiento total inferior a 20 pg I-TEQ/g); lo mismo se puede decir en el caso de dl-PCBs (rendimiento total inferior a 3 pg WHO₂₀₀₅/g). En el experimento de combustión, la toxicidad total (PCDD/Fs + PCBs) es de 1025 pg WHO₂₀₀₅/g, de donde los dl-PCBs suponen menos del 2%.

Las emisiones de furanos son diez veces inferiores a las de dioxinas, siendo el isómero mayoritario la OCDD; aunque no es esta dioxina la que más contribuye a la toxicidad total sino la 1,2,3,6,7,8-HxCDD. Atendiendo a la distribución de homólogos, se observa que el conjunto de HxCDD es el más abundante.

Al comparar las emisiones de PCDD/Fs con el trabajo previo antes comentado (Moltó et al., 2009), destaca el hecho de que las emisiones obtenidas en la combustión de la carcasa son mucho mayores que las obtenidas en dicho estudio (6,5 pg I-TEQ/g). Este suceso se atribuye a la presencia de bromo en la composición de la tarjeta de circuito impreso (en forma de TBBA), de forma que el proceso de formación de PBDD/Fs se ve favorecido frente al de formación de PCDD/Fs. Otra explicación a este hecho es que en la carcasa existen considerables cantidades de hierro y titanio en su composición, con lo que se sospecha que estas sustancias favorecen la formación de PCDD/Fs (Font et al., 2010).

Artículo II

MOLTÓ, J.; EGEE, S.; CONESA, J.A.; FONT, R., 2011. Thermal decomposition of electronic wastes: Mobile phone case and other parts. *Waste Management*, volume 31, issue 12, pages 2546-2552.

Los teléfonos móviles son sin duda uno de los residuos electrónicos más abundantes en el mundo desarrollado actual. Su especial composición (aproximadamente 50% plásticos, 15% cobre, 15% vidrio y materiales cerámicos, 5% de bromo y 15% de otros metales, como oro, platino,

aluminio, etc.) hace que la inadecuada gestión de éstos suponga un grave daño a la salud y al medio ambiente.

Este estudio surge con la finalidad de completar el estudio realizado por el grupo de investigación (Moltó et al., 2009) sobre las emisiones producidas en la descomposición térmica de distintas fracciones de un teléfono móvil a 773 K (500°C) y del trabajo expuesto en el Artículo I de esta Tesis Doctoral sobre las emisiones de la carcasa de un teléfono móvil, también a 773 K.

En este caso, se planifican experimentos de pirólisis (nitrógeno) y combustión (aire sintético) a la temperatura de 1123 K (850 °C) de tres muestras diferentes derivadas de un teléfono móvil: carcasa (MC), circuito electrónico impreso (EC) y de la mezcla de ambos (EW). Los experimentos se llevan a cabo en el mismo reactor del Artículo I (reactor horizontal de laboratorio), analizando la formación de óxidos de carbono, hidrocarburos ligeros y compuestos semivolátiles, entre los que destacan los PAHs prioritarios, PCDD/Fs y dl-PCBs.

Llama la atención la elevada cantidad de óxidos de carbono (CO y CO₂) obtenidos en los experimentos de pirólisis, hecho que se explica por la presencia de oxígeno presente en la estructura de los materiales plásticos presentes en el teléfono. Entre los hidrocarburos ligeros mayoritarios destacan por su abundancia el metano, benceno, etileno y tolueno. En general son mayores los rendimientos de hidrocarburos ligeros en los experimentos de pirólisis; siendo el valor máximo el correspondiente a la muestra MC (carcasa) y el mínimo el de los experimentos de EC (circuito). Este resultado es consecuente con las proporciones de materia orgánica presente en las muestras.

Los compuestos semivolátiles mayoritarios son fenol, el cual proviene de la resina epoxi del circuito impreso; y estireno, que deriva del copolímero ABS/PC que conforma la carcasa del teléfono. Los elevados rendimientos

de estos compuestos se explican por la presencia de retardantes de llama, los cuales reducen la concentración de radicales, y con ello, la extensión de las reacciones de craqueo y pirosíntesis. Destacan los rendimientos obtenidos en el residuo EW (mezcla de circuito y carcasa) respecto a las otras dos muestras.

La muestra EW produce las mayores emisiones de PAHs. En general, las especies naftaleno, acenaftileno y fenantreno son las más abundantes en todos los experimentos. En la muestra EC, se hallan algunos compuestos bromados, tales como bromobenceno, α -bromoetilbenceno, 3-bromofenol, etc. Los cuales evidencian la presencia de bromo en las muestras.

En general, las emisiones de PCDD/Fs y dl-PCBs presentan sus valores máximos en los experimentos del residuo EW. Los perfiles de PCDD/Fs generados por los tres tipos de muestra en atmósfera oxidativa son similares, siendo el congénere 2,3,4,7,8-PeCDF el que más influye sobre la toxicidad total de las emisiones en las muestras EC y MC.

La influencia de los dl-PCBs sobre la toxicidad total es inferior al 10% en los residuos EC y EW; mientras que en el experimento de combustión de MC, donde suponen un 40%.

La combustión de EC y EW a 1123 K produce mayores rendimientos de PCDD/Fs que a 773 K. Este hecho se relaciona con el aumento producido en la concentración de fenol a 1123 K (entre 5 y 10 veces), que junto con la elevada temperatura y la presencia de metales, como cobre y hierro (que favorecen las reacciones de cloración), explican el incremento en los rendimientos de PCDD/Fs.

Los resultados de esta investigación ponen de manifiesto el peligro que supone la combustión, incontrolada y al aire libre, de este tipo de residuos en ciertos países con el objetivo de recuperar los metales valiosos que se integran en los dispositivos electrónicos.

3.2. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS ELÉCTRICOS

Artículo III

CONESA, J.A.; MOLTÓ, J.; FONT, R.; EGEA, S., 2010. Polyvinyl Chloride and Halogen-free Electric Wires Thermal Decomposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, volume 49, issue 22, pages 11841-11847.

Los cables eléctricos se diseñan y se producen en previsión a una larga vida útil que puede llegar incluso a los 30 años de duración. Como ya se ha visto, una vez finalizado su servicio estos se convierten en un residuo valioso, sobre todo por el metal conductor que se encuentra en su interior, que una vez es recuperado, deja atrás un residuo plástico de difícil gestión debido a su composición (Hagstrom et al., 2006).

El tratamiento térmico de estos residuos plásticos es una vía interesante de gestión que merece la pena explorar, y para ello, el estudio cinético de los procesos de pirólisis y combustión, en diferentes condiciones de operación, es una excelente fuente de información para el futuro diseño de equipos e instalaciones.

Este trabajo utiliza el análisis termogravimétrico para comparar la degradación térmica de dos tipos de cable (uno ordinario de PVC y otro de alta seguridad, libre de halógenos), tanto entre ellos, como también entre las distintas partes que componen cada tipo de cable. Para ello, se realizan experimentos de pirólisis (He), pirólisis oxidativa (He:O₂ 9:1) y combustión (He:O₂ 4:1) a diferentes velocidades de calefacción (5, 10 y 20 K·min⁻¹). De cada clase de cable, se estudia por separado cinco tipos de muestra en cada una de las condiciones descritas (ver Tabla 2.3 del apartado 2.3.1). En global, constituyen un total de 90 experimentos (5 materiales x 2 tipos de cable x 3 atmósferas x 3 velocidades de calefacción).

Tanto para el cable completo de PVC como para el de libre de halógenos puede verse que la descomposición del cable completo tiene lugar en tres procesos más o menos diferenciados. Por otra parte, la descomposición en presencia de oxígeno es del tipo *pirólisis oxidativa*, ya que los primeros pasos de la descomposición coinciden con los observados en los experimentos de pirólisis. Otra característica común es que tampoco existen grandes diferencias entre las descomposiciones al 10 y al 20% de oxígeno.

A continuación se detallan los resultados más relevantes sobre los distintos experimentos según el tipo de cable, prestando especial atención a la interacción con el metal:

- **Cable de PVC (cable P)**

Al comparar las curvas P1+P3 (cubierta de PVC y conductor de cobre) y P1 (sólo cubierta), se observa que, en ausencia de oxígeno, la temperatura de degradación es similar; por lo que se puede concluir que la presencia de metal no altera de forma significativa la descomposición. No se puede decir lo mismo de los experimentos en presencia de oxígeno. En este caso, la reactividad de metal se hace evidente a elevadas temperaturas, siendo inapreciable en las primeras etapas de la descomposición.

Del mismo modo, al comparar P1+P3 con el cable completo (P1+P2+P3) se puede ver como la degradación tiene lugar en tres fracciones análogas, sin embargo, la presencia del aislante hace que la temperatura del último paso descienda significativamente.

En cuanto a las curvas correspondientes al aislante (P2 y P2+P3), se puede decir que no existe una interacción apreciable de este material con el metal, al menos en las proporciones presentes en el cable.

- Cable libre de halógenos (cable H)

Siguiendo la misma dinámica que para el cable de PVC, al comparar las curvas H1+H3 (cubierta de poliolefina termoplástica + cobre) con H1 (sólo cubierta) se puede observar como en los experimentos de pirólisis, la presencia de cobre acelera ligeramente la descomposición. Aunque la presencia del metal es más evidente en el caso de atmósfera oxidativa.

Cuando se observan las curvas H1+H3, no se aprecia el tercer proceso que tiene lugar en las curvas correspondientes al cable completo (H1+H2+H3). Este hecho pone de manifiesto que esta curva corresponde al material H2 (aislante). Además, los otros dos procesos, son muy similares, con lo que puede concluirse que el aislante no afecta al comportamiento de los otros dos materiales durante la descomposición.

En cuanto al efecto del cobre en la descomposición del aislante en ausencia de oxígeno (curvas H2 y H2+H3), se observa como la temperatura de degradación se adelanta en aproximadamente 400 K, lo cual no se aprecia en el caso del cable de PVC.

En cuanto a los dos tipos de cables, podemos afirmar que el cable libre de halógenos descompone a mayor temperatura que el de PVC; la diferencia es notable sobre todo en el tercer proceso. Este hecho es atribuible a la presencia de retardantes de llama en la composición de la olefina termoplástica que conforma la cubierta del cable libre de halógenos.

En base a las observaciones anteriores, se propone un único modelo cinético que predice la descomposición de ambos cables, tanto en atmósfera inerte como oxidativa, a las distintas velocidades de calefacción. En este modelo se consideran tres reacciones paralelas (correspondientes a tres fracciones de material que descomponen de forma independiente). Una vez planteadas las ecuaciones cinéticas, se procede a

la resolución de las mismas mediante el método de Euler, y el conjunto de parámetros cinéticos se obtiene mediante técnicas de optimización.

Con una cinética de primer orden, y considerando iguales las energías de activación en los tres tipos de atmósfera, son los factores preexponenciales de la ecuación de Arrhenius los que marcan la diferencia en los resultados, sobre todo en el caso del cable libre de halógenos.

Artículo IV

CONESA, J.A.; EGEA, S.; MOLTÓ, J.; ORTUÑO, N.; FONT, R., 2013. Decomposition of two types of electric wires considering the effect of the metal in the production of pollutants. *Chemosphere*, volume 91, issue 2, pages 118-123.

Aunque el principal valor del cable eléctrico una vez alcanzado el final de su vida útil se encuentra en el metal conductor, los recubrimientos plásticos son también una fuente potencial de recursos materiales y energéticos. Los plásticos usados en el recubrimiento de cables eléctricos presentan una variada composición (compuestos halogenados, plomo, etc.) que puede originar emisiones de contaminantes durante los procesos de revalorización de estos materiales. Es de especial importancia en este aspecto el caso del PVC (Aracil, 2005).

En este estudio se analizan los productos de degradación emitidos durante la descomposición térmica de los dos tipos de cables eléctricos empleados en el estudio cinético del Artículo III.

Para ello, se realizan experimentos de descomposición térmica en atmósfera oxidativa (aire) en un reactor horizontal a escala de laboratorio a 700°C (973 K), analizando la formación de contaminantes en los gases emitidos durante la descomposición de los dos tipos de cables en presencia y en ausencia del conductor (cobre). En concreto, se analizan PAHs,

clorofenoles, clorobencenos, dioxinas y furanos clorados (PCDD/Fs) y policlorobifenilos similares a dioxinas (dl-PCBs).

Las cantidades de muestra y aire empleadas corresponden a condiciones de oxígeno ligeramente subestequiométricas, con el objetivo de favorecer la formación de compuestos de combustión incompleta, simulando de esta forma el sistema en condiciones desfavorables, o zonas del horno donde no existe una buena mezcla del aire y el combustible.

La corriente de aire empleada en todos los casos es de 300 mL/min, en paralelo con el alimento. Para el cable libre de halógenos se emplean 1500 mg de muestra en los experimentos de combustión de los recubrimientos plásticos (aislante y cubierta), y 1800 mg en los experimentos en los que además se introduce el conductor de cobre junto con los materiales poliméricos. Análogamente, en el caso del cable de PVC, se emplean 1250 mg de muestra en los experimentos sin conductor y 2000 mg en los experimentos con el cable completo.

Respecto los valores de emisión de PAHs prioritarios, los máximos corresponden al naftaleno y acenaftileno. Por otra parte, se observa que la presencia de cobre reduce la formación de estos compuestos, hecho que puede deberse a la acción catalítica de este metal en reacciones de craqueo y de cloración. Los mayores valores de emisión se obtienen para el cable de PVC, concretamente para la muestra sin conductor.

Los valores de emisión obtenidos para clorobencenos y clorofenoles son evidentemente mayores en el caso del cable de PVC, donde además, la presencia de cobre se traduce en un aumento de estos compuestos (más del 4000% en el caso de los ClBz). Este hecho puede explicar la importante disminución observada en los PAHs en presencia del metal debido a las reacciones de cloración. La transformación de PAHs en especies cloradas también ha sido estudiada anteriormente por otros autores (Zhang, 2011).

En general, en ambos tipos de cables, las emisiones de ClPh son mayores que las de ClBz. Los homólogos mono- clorados son los más abundantes, aunque que en el caso del cable de PVC (en presencia de cobre) el ClPh más importante es el 3,4- diclorofenol.

Por otra parte, es un hecho conocido el que clorofenoles y clorobencenos actúen como precursores en la formación de dioxinas y furanos clorados (Ballschmiter, 1988; Born, 1989; Sidhu, 1995), hecho que se magnifica con la presencia de cobre (Stanmore, 2004; Ryu, 2005; Ryu, 2008; Altarawneh, 2009).

En lo relativo al análisis de PCDD/Fs, la diferencia observada entre los dos tipos cables es muy significativa. Los valores de toxicidad total obtenidos en el caso del cable libre de halógenos rondan los 60 pg WHO₂₀₀₅/g, independientemente de la presencia o ausencia de cobre. Sin embargo, para el caso del cable de PVC la presencia de metal produce un aumento significativo de la toxicidad total, pasando de un valor de 5690 pg WHO₂₀₀₅/g (sin cobre) a 33840 pg WHO₂₀₀₅/g (con cobre).

La distribución de congéneres es también un dato revelador. Las emisiones de furanos son muy superiores a las de dioxinas. Esto es debido a la mayor estabilidad de los furanos a elevadas temperaturas (Xhrouet, 2001; Conesa, 2002). En el caso del cable libre de halógenos, en ambos experimentos, las especies más abundantes fueron los congéneres con dos y tres átomos de cloro. Respecto al cable de PVC puede verse como la presencia de metal favorece la formación de los congéneres con dos y tres átomos de cloro principalmente, mientras que en el experimento en ausencia de cobre se observan mayores rendimientos en las especies con mayor índice de cloración. Existen estudios que afirman que la presencia de cobre y calcio a elevadas temperaturas favorecen la degradación de los congéneres altamente clorados (Weber, 2002; Lundin, 2011). Por otro lado, si la temperatura es elevada y la presencia de cloro es abundante, las especies

con mayor número de átomos de cloro son habitualmente las más estables (Christmann, 1989; Kim, 2004; Conesa, 2005).

En el caso de las emisiones de dl-PCB se observa de nuevo la misma tendencia, de forma que las emisiones en el caso del cable de PVC son hasta 100 veces superiores a las del cable libre de halógenos, incrementándose esta relación con la presencia de cobre. La contribución a la toxicidad total (PCDD/Fs + dl-PCBs), en base a los valores OMS-FET-2005 (Van der Berg et al., 2006), oscilan entre el 3 y el 4% en todos los experimentos.

Al analizar globalmente los resultados de este estudio, podemos concluir que las emisiones de todos los compuestos analizados son mayores en el caso del cable de PVC, lo cual, como cabía esperar, se evidencia mucho más en el caso de los compuestos clorados. Por otro lado, se ponen de manifiesto muestras de la alteración de los mecanismos de cloración por la presencia de cobre y calcio, lo cual ratifica la necesidad de tratar correctamente este tipo de residuos en procesos de incineración, y especialmente, evitar la quema al aire libre y sin control que en numerosas ocasiones se practica de forma rudimentaria con el objetivo de recuperar las partes valiosas de estos materiales.



4. CONCLUSIONES



4. CONCLUSIONES

En base a los resultados expuestos en el apartado anterior y en los artículos I a IV, a continuación se destacan las conclusiones más importantes de esta Tesis Doctoral:

4.1. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS ELECTRÓNICOS

Análisis cinético de la carcasa de móvil

- En las curvas DTG se revela que en los experimentos de pirólisis tiene lugar un único proceso (fracción homogénea) que coincide con la descomposición del material; en los de combustión, además de esta fracción, ocurren dos procesos exotérmicos de oxidación, uno pirolítico y otro puramente oxidativo. Éstos se corroboran con los correspondientes experimentos de TG-MS.
- Se proponen dos modelos cinéticos distintos, uno para cada atmósfera.
- En pirólisis se suponen dos reacciones paralelas que se corresponden con dos fracciones que descomponen de forma independiente: la primera fracción se relaciona con la descomposición del copolímero ABS y la segunda con el PE.
- En combustión, el modelo consta de dos reacciones pirolíticas paralelas que compiten con otras dos reacciones de pirólisis oxidativa,

cuyos productos (intermedios de reacción) sufren una oxidación final en sendas reacciones con oxígeno.

- Con el conjunto de parámetros cinéticos obtenidos en atmósfera oxidativa, se concluye que la reacción 2 del modelo tiene lugar en mucha menor extensión que su competitiva 2cp y la posterior 2c. En el caso de la fracción 1, identificable con el copolímero ABS, todas las reacciones tienen lugar de forma significativa.

Emissiones de contaminantes

- Las elevadas cantidades de CO y CO₂ en los gases de pirólisis se relacionan con la presencia inherente de oxígeno en las muestras debido al policarbonato
- Los hidrocarburos ligeros mayoritarios son: metano, etileno, propileno, 1,3-butadieno, benceno, tolueno y xilenos. La cantidad generada de estos hidrocarburos es mayor en condiciones pirolíticas y los rendimientos obtenidos son menores a 773 K que a 1123 K.
- Las máximas emisiones de los 16 PAHs prioritarios se obtienen para el residuo EW a 1123 K. Los compuestos mayoritarios son naftaleno y acenaftileno. Se observa una considerable disminución de la emisión a bajas temperaturas (773 K).
- Los rendimientos de compuestos semivolátiles son mayores en los experimentos de pirólisis. Los compuestos mayoritarios son fenol y estireno. En el caso del residuo MC se observa un importante incremento de fenol a 773 K (8 veces mayor que a 1123 K).
- Las emisiones de PCDD/Fs y dl-PCBs de las tres muestras, en atmósfera inerte, son relativamente bajas (menores de 30 pg WHO₂₀₀₅/pg) a las dos temperaturas de estudio. En presencia de oxígeno, los mayores rendimientos se obtienen a elevada temperatura para los residuos EC y EW; sin embargo, en el caso del residuo MC, la

máxima emisión (1025,43 pg WHO₂₀₀₅/g) tiene lugar a 773 K, hecho que se relaciona con la ausencia de retardantes de llama bromados en este material.

4.2. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE RESIDUOS ELÉCTRICOS

Análisis cinético

- El cable libre de halógenos descompone a mayores temperaturas que el cable de PVC, hecho que puede explicarse por la presencia de retardantes de llama en su composición.
- En ambos tipos de cable la descomposición en atmósfera oxidativa es del tipo *pirólisis oxidativa*, ya que los primeros pasos de la descomposición coinciden con los observados en los experimentos de pirólisis. Otra característica común es que tampoco existen grandes diferencias entre las descomposiciones al 10 y al 20% de oxígeno.
- El proceso de descomposición de ambos tipos de cable puede describirse, tanto para atmósfera inerte como para atmósfera oxidativa, mediante tres reacciones paralelas de orden uno.
- Un único conjunto de parámetros cinéticos es capaz de correlacionar todos los datos experimentales obtenidos para distintas cantidades de muestra y velocidades de calefacción.

Emisiones de contaminantes

- Se ha realizado un estudio de los productos de degradación emitidos durante la descomposición térmica de ambos tipos de cable, con y sin metal conductor, en atmósfera oxidativa a 973 K (700 °C)
- En ambos tipos de cable, los PAHs más abundantes son naftaleno y acenaftileno. La presencia de cobre reduce la formación de este grupo de compuestos. Las mayores concentraciones se obtienen para el cable de PVC, concretamente en el experimento sin conductor (P1+P2).

- Las emisiones de clorofenoles son muy superiores a las de clorobencenos. La presencia de metal favorece el aumento de ambos grupos de compuestos (sobre todo en el caso del cable de PVC), hecho que se ha relacionado con la disminución de los PAHs en estas condiciones. Los homólogos mono-clorados son los más abundantes; en el caso del cable de PVC, en presencia de cobre, el compuesto mayoritario es el 3,4- diclorofenol.
- La formación de PCDD/Fs es muy superior en el caso del cable de PVC. En el cable de libre de halógenos la presencia de cobre no produce un efecto significativo, siendo los valores de toxicidad similares en ambos experimentos (aproximadamente 60 pg WHO₂₀₀₅/g). En el cable de PVC la presencia de metal produce un aumento sustancial de la toxicidad total, pasando de un valor de 5690 pg WHO₂₀₀₅/g (sin cobre) a 33840 pg WHO₂₀₀₅/g (con cobre).
- Las emisiones de PCDFs son superiores a las de PCDDs. En el caso del cable libre de halógenos, y también en experimento del cable de PVC en presencia de metal, las especies más abundantes fueron los congéneres con 2 y 3 átomos de cloro. En el experimento en ausencia de cobre se observan mayores rendimientos en las especies con mayor índice de cloración.
- Las emisiones de dl-PCBs es hasta 100 veces superior en el caso del cable de PVC. La contribución a la toxicidad total (PCDD/Fs + dl-PCBs) se encuentra entre el 3 y el 4% en todos los casos.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXOS





ANEXO I

Artículo I. Thermogravimetric kinetic analysis and pollutant evolution during the pyrolysis and combustion of mobile phone case.

FONT, R.; MOLTÓ, J.; EGEA, S.; CONESA, J.A.

Chemosphere, 2011, volume 85, issue 3, pages 516-524.



Thermogravimetric kinetic analysis and pollutant evolution during the pyrolysis and combustion of mobile phone case

R. Font, J. Moltó*, S. Egea, J.A. Conesa

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 January 2011

Received in revised form 29 June 2011

Accepted 4 August 2011

Available online 8 September 2011

Keywords:

Kinetics

Thermogravimetry

Electronic waste

Semivolatile compounds

Dioxins

ABSTRACT

The increase in electronic waste, including cellular telephones, worldwide is a worrying reality. For this reason, urgent action on the management of these wastes is necessary within a framework that respects the environment and human health. Mobile phone components can be physically segregated through grinding at the dismantling sites, in order to reuse or reprocess (via chemical or physical recycling) the recovered plastics and valuable metals.

A kinetic study of the thermal decomposition of a mobile phone case has been carried out under different conditions by thermogravimetry. Several experiments were performed in a nitrogen atmosphere (pyrolysis runs) and also in an oxidative atmosphere with two different oxygen concentrations (10% and 20% oxygen in nitrogen). Dynamic runs and dynamic + isothermal runs have been carried out to obtain much decomposition data under different operating conditions. Moreover some TG-MS runs were performed in order to better understand the thermal decomposition of a mobile phone case and identify some compounds emitted during the controlled heating of this material. A scheme of two independent reactions for pseudocomponents has been proposed for the pyrolysis process. For the combustion runs, the scheme proposed includes two pyrolytic reactions competing with other two reactions with formation of an intermediate residue, and finally the reaction of oxidation/burning of the intermediate residue.

Furthermore, pyrolysis and combustion runs at 500 °C in a horizontal laboratory furnace were carried out. More than 50 compounds, including carbon oxides, light hydrocarbons, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been identified and quantified. The main semivolatile compounds detected were phenol and styrene. Furthermore, polychlorodibenzo-p-dioxin and polychlorodibenzofurans (PCDD/Fs) and dioxin-like PCBs produced were analyzed. In the combustion run, PCDDs were obtained in higher amounts than PCDFs and HxCDD was the most emitted homologue.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Technological innovation with the expansion of markets contributes to accelerating the replacement of electrical and electronic products, which leads to the generation of a large amount of waste arising from these products. This amount has been steadily increasing in recent years and the European Commission estimates that each European citizen presently produces about 14 kg year⁻¹ of “technological wastes” (de Marco et al., 2008).

While most of these wastes, including mobile phones, personal computers, audio and video equipment, currently enter the solid waste stream and end up in municipal landfills or municipal waste combustors, a small but growing portion is directed for recycling (Gullett et al., 2007). E-waste is chemically and physically distinct from other forms of municipal or industrial waste; it contains both valuable and hazardous materials that require special handling and

recycling methods to avoid environmental contamination and detrimental effects on human health (Robinson, 2009).

About 50–80% of the e-waste collected for recycling in industrialized countries end up in recycling points in China, India, Pakistan, Vietnam and Philippines, taking advantage of the lower labor costs, and less stringent environmental regulations in these countries (Wong et al., 2007). Unfortunately, open burning of this kind of waste is the usual technique employed to recover the valuable parts and this method has little regard for workers' safety and for environmental protection (Cobbing and Amsterdam, 2008).

The Electrical and Electronic Equipment Waste Directive (European Commission, 2003) promotes the re-use, recycling and recovery of such electrical and electronic waste. Economic and environmentally appropriate valorisation routes for e-wastes with high plastics contents have to be identified. In this way, several test programs have been developed in Europe. The European Flame Retardants Association (EFRA), the plastics producing industry federation PlasticsEurope, and Umicore Precious Metals Refining carried out a full scale trial to assess the technical feasibility of including mixed e-wastes in the feed to an integrated metals

* Corresponding author. Tel.: +34 96 590 38 67; fax: +34 96 590 38 26.
E-mail address: julia.molto@ua.es (J. Moltó).

smelter and found that Hoboken smelter plant has the ability to treat e-wastes in conformity to applicable legislation, serving as energy source and reducing agent (Brussels et al., 2006). In the context of a European project "Halcleanapplication", a pilot plant of two gas tight rotary kilns has been developed to convert electronic scrap into gaseous hydrogen bromine, a nearly debrominated oil and a residue, that contains the noble metals in a more concentrated form, being the three fractions suitable for further usage (Balabanovich et al., 2005). Another interesting project has been developed in Karlsruhe Research Centre where trials conducted at pilot plant scale have demonstrated that e-wastes co-combustion with municipal solid wastes allows the economic feasibility of recovering bromine or hydrogen bromide when suitable wet scrubbing systems are employed (Vehlow et al., 2003).

Up to now the attention has been mainly focused on the recoverable metals, while there is not a clear alternative for recycling the miscellany of non-metallic compounds (plastics, rubbers, etc.) present in electronic wastes. Thermal treatment of these materials could be an alternative for treating these wastes. Thermal treatment comprises different processes such as direct combustion, co-combustion with organic wastes, pyrolysis and gasification.

There are other interesting contributions in literature considering pyrolysis and/or combustion of electronic wastes. Some of them, related to this paper, are presented:

- Balart et al. (2006) carried out an interesting kinetic analysis of the pyrolysis of polymeric mixtures, obtaining variations of apparent activation energies and reaction orders versus composition, but they do not propose a mathematical equation for simulating the process.
- de Marco et al. (2008) pyrolyzed different types of e-wastes, including mobile phones, studying the different solid, liquid and gas yields. No pollutants were determined.
- Gullett et al. (2007) analyzed the air emissions and residual ash from open burning of insulating wire and circuit board. For the circuit board, the average PCDD/Fs were $92 \text{ ng TEQ kg}^{-1}$. No data were obtained for mobile phone cases.
- Hall and Williams (2007) investigated the pyrolysis of three plastic fractions from e-wastes, one of them (with acrylonitrile-butadiene-styrene – ABS) had a similar composition similar as the mobile case studied. Elemental analysis and composition of gas, liquid and solid were determined. No PCDD/Fs were analyzed.

In a previous work, the thermal degradation of a mobile phone (printed circuit board + case) and printed circuit board alone have been investigated. Kinetics and emissions from the controlled heating of these materials were studied (Moltó et al., 2009). In order to study the feasibility of thermal treatment of plastics recovered from mobile phones, the thermal decomposition and the pollutants emitted at different conditions were studied for a mobile phone case. The conclusions obtained can be significant for other fractions from e-wastes, containing the same type of polymer. On the other hand, there are some interesting aspects that must be analyzed, because emissions of chlorinated pollutants, such as polychlorodibenzo-p-dioxin and polychlorodibenzofuran (PCDD/F) from separated fractions can be greater than from the whole waste, as occurs in this mobile case.

2. Experimental section

2.1. Raw material

The material studied was the case obtained from an obsolete mobile phone. Prior to the runs the material was crushed to fine

dust using a vibratory disc mill by Herzog, HSM100 model (Osnabrück, Deutschland). Some characteristics of the mobile phone case are presented in Table S-1. CHNS analysis was carried out in a Perkin–Elmer 2400 (Perkin–Elmer, Beaconsfield, UK) and net calorific value determined in an AC-350 calorific bomb (Leco Corporation, St. Joseph, MI). Semi-quantitative analysis of the rest of the elements was measured using a Philips TW 1480 automatic sequential spectrometer X-ray Fluorescence (Philips Co. Ltd.). Carbon content is high, which is consistent with the nature of the sample. High quantities of titanium and iron oxides can also be observed; both are usual additives employed as pigments to provide color and opacity to products such as plastics.

In order to obtain information about functional groups, and therefore identify the polymer present in the case, a FTIR analysis was carried out in a Bruker IFS FT-IR spectrometer and in reference to the results obtained by Balart et al. (2006), it can be concluded that the case is an acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)/polycarbonate (PC) blend. This mixture shows very effective flame retardant properties upon the addition of conventional halogen and/or non-halogen flame retardant agents, and this is the main reason of their wide use in electrical appliances. Fig. S-1 of the Supporting Information shows the FTIR spectrum of the phone case.

2.2. Thermobalance

The apparatus used to study the thermal decomposition of the material was 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 sample temperature is measured with a sensor placed just under the sample holder.

Pyrolysis (N_2) and combustion runs, $\text{N}_2:\text{O}_2$ 4:1 (normal conditions) and $\text{N}_2:\text{O}_2$ 9:1 (poor oxygen conditions), were carried out. The flow rate was 100 mL min^{-1} . Dynamic experiments were carried out at different heating rates between 5 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 obtained, and then the final temperature was maintained constant throughout the pyrolysis or combustion process for around or more than 120 min. 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.

In order to check the good performance of the thermobalance, an additional experiment with a heating rate of 5 K min^{-1} using Avicel PH-105 microcrystalline cellulose was carried out. The kinetic values obtained showed good agreement with the results presented by Gronli et al. (1999) in their round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry.

The TG-MS runs were carried out in the same thermobalance previously indicated coupled to a Thermostat GSD301T Pfeiffer Vacuum MS apparatus with the following operating conditions: sample mass around 10 mg, heating rate 30 K min^{-1} , ionization 70 eV, SIR detection of several ions: 4, 13–18, 25–32, 35–46, 50–52, 55–58, 60, 65, 68, 73, 78, 91, 96, 105, 106. In the TG-MS experiments, the gases employed were He and $\text{He}:\text{O}_2$ (4:1). The response of the different ions was divided by that of helium ($m/z = 4$) and subtracted from that corresponding to the beginning of the run.

2.3. Laboratory reactor

Furthermore, combustion and pyrolysis runs were carried out in a laboratory reactor in order to study the pollutants emitted at $500 \text{ }^\circ\text{C}$. This temperature was chosen to study slow thermal

treatment, where the compounds emitted have no chance to crack in secondary products; thus, open-burning operating conditions are simulated. Bearing in mind the thermogravimetric study, all the volatile fractions must have disappeared at 500 °C; so a high enough temperature to study the pollutant emissions is necessary.

The 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 (Moltó et al., 2006). The furnace conditions in the combustion and pyrolysis of the samples were 500 °C, with a flow of 300 mL min⁻¹ (synthetic air or nitrogen). With this gas flow rate, the estimated gas residence time at this temperature was 6 s. Feeding velocity was 10 mm s⁻¹ and the sample mass in all the runs was 130 mg.

Outlet gas stream was sampled in several experiments in order to analyze: carbon oxides, volatile and semivolatile compounds, including PAHs, PCDD/Fs and dioxin-like PCBs. Gases and volatile substances were collected in Tedlar® (Supelco, Bellefonte, USA) bags and analyzed by two types of chromatographs. Carbon oxides were analyzed by GC-TCD (Shimadzu GC-14A) with an Alltech CTR J column, and the other non-condensable compounds were analyzed by HRGC-FID (Shimadzu GC-17A) using a capillary column Alumina KCl Plot.

Semivolatile compounds, PAHs, PCDD/Fs and dioxin-like PCBs, were collected at different experiments using XAD-2 resin as a sorbent (Supelco, Bellefonte, USA), placed at the outlet of the furnace during the whole experiment. Analytical procedure of PAHs comprises the extraction with dichloromethane in accordance with the US EPA 3540C method and further analysis with GC-MS (Agilent GC 6890N/Agilent MS 5973N) by the isotope dilution

method. Before all combustion and pyrolysis experiments, a blank run using the laboratory-scale reactor, reproducing the same experimental conditions was completed.

PCDD/Fs and dioxin-like PCBs were analyzed according with US-EPA recommendations (EPA 1613 and 1668A methods). After extraction with toluene, cleanup was performed using the Power Prep system (FMS, Inc., Boston, MA) with three different columns: silica, alumina, and activated carbon (FMS, Inc., Boston, MA). The analysis was completed by HRGC/HRMS. For HRGC, an Agilent HP5890 gas chromatograph equipped with programmable temperature vaporization (PTV) inlet with a septumless head was used. For HRMS, Micromass Autospec UltimaNT mass spectrometer (Micromass, Waters, UK) with a positive electron impact (EI+) source was employed.

All the solvents for organic trace analysis were purchased from Merck (Germany); the standards for the PAH analysis were supplied by Dr. Ehrenstorfer-Schäfers (Augsburg, Germany) and the standards of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs were obtained from Wellington Laboratories (Ontario, Canada).

3. Results and discussion

3.1. Kinetic study

In order to study thermal decomposition of a mobile phone case, 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). Figs. 1 and 2 show the experimental

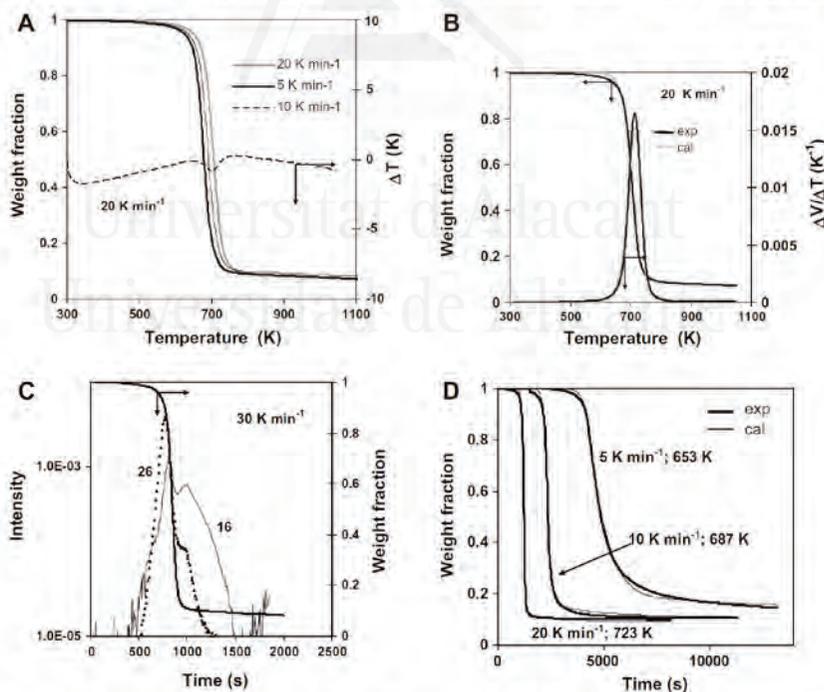


Fig. 1. Different pyrolysis runs of the mobile phone case: (A) pyrolysis at three heating rates. (B) TG and DTG for the run at 20 K min⁻¹. (C) Variation of the intensity corresponding to the ions *m/z* 16 (methane) and 26 (acetylene). (D) Variation of the weight fraction for three isothermal runs.

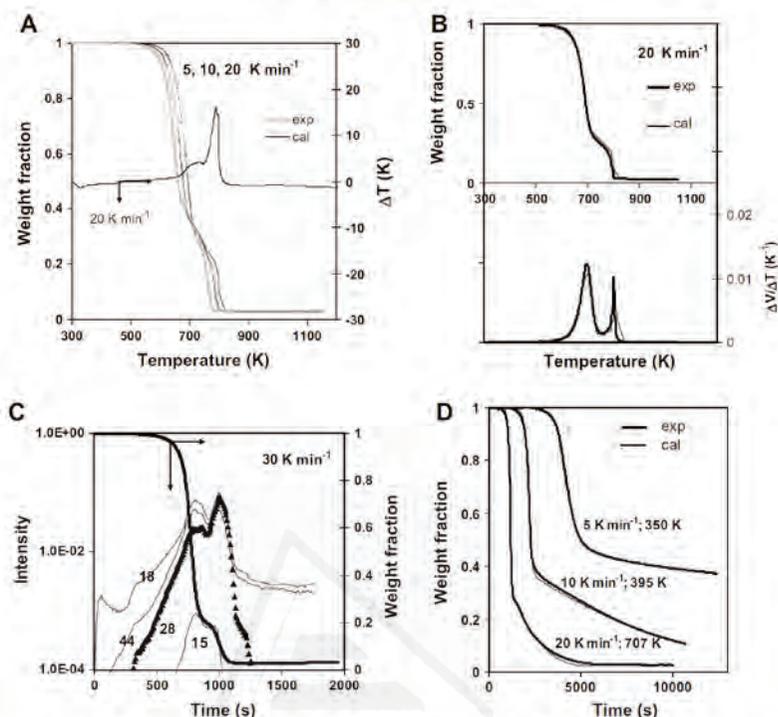


Fig. 2. Different combustion ($N_2:O_2$ 4:1) runs of the mobile phone case: (A) Combustion at the three heating rates, (B) TG and DTG for the run at 20 K min^{-1} , (C) TG–MS with a heating rate of 30 K min^{-1} , (D) Variation of the weight fraction for three isothermal runs.

results. In all these figures, the weight fraction (on the left Y-axis) represents the residual mass fraction of the solid, that is the sum of the residue formed and the non-reacted initial solid.

Fig. 1A shows the TG plots for pyrolysis at heating rates of 5, 10 and 20 K min^{-1} . For the 20 K min^{-1} run, the value of increment of temperature, on the right Y-axis, is also plotted in a convenient scale, from -10 K for a strong endothermic process to $+10\text{ K}$ corresponding to a strong exothermic process. It can be observed that there is an initial small endothermic peak probably due to the vaporization of the moisture and other volatiles and another small endothermic peak coinciding with the decomposition of the sample. Fig. 1B shows TG and derivative thermal analysis (DTG) curves for the pyrolysis run at 20 K min^{-1} . It can be deduced that there is a large peak apparently corresponding to a homogeneous fraction. In order to test this, a TG–MS run was carried out analyzing the evolution of some ions. Fig. 1C shows the variation of the ions 16 and 26 of a TG–MS run, corresponding to methane and ethylene + acetylene respectively, indicating that there are at least two fractions with different reactivity. Similar results are obtained with the ions 15, 14 and 13 (methane), 25 and 27 (ethylene + acetylene) and 78, 91 and 106 (benzene + toluene). Moreover, three isothermal pyrolysis runs were carried out in pyrolytic conditions (Fig. 1D). These experiments started with a heating rate until the desired temperature was reached, and then the final temperature was maintained constant throughout the pyrolysis process. These final temperatures were selected according to the temperatures with high weight loss in dynamic runs. It can be observed that at 653 K the apparent final residue is greater than the values at 687 and 723 K .

Fig. 2A shows the experimental TG plots of combustion runs ($N_2:O_2$ 4:1) at three heating rates (5 , 10 , 20 K min^{-1}). The ΔT corresponding to the differential thermal analysis (DTA) is also plotted and an initial very small endothermic peak (evaporation of the moisture) is observed. Afterwards, 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 20 K min^{-1} , indicating that the simulation is not easy, because many processes are involved. Experimental results of a TG–MS combustion run are shown in Fig. 2C, where two peaks can be observed for the evolution of methane (m/z 15), and also two peaks for water (m/z 18), carbon dioxide (m/z 44), carbon monoxide (28), but the second peak is delayed with respect to the second peak of the methane, indicating that in addition to the two fractions deduced in the pyrolysis, there are those corresponding to the final oxidation of organic residue. The results of isothermal runs in a 4:1 $N_2:O_2$ atmosphere is shown in Fig. 2D. It can be also tested that the final residue for a constant reaction time has a strong dependence on the operating temperature. Figs. S-2 and S-3 of the Supporting Information show 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.

Several authors have studied the pyrolysis of printed circuit and electronic boards, mixed waste electrical and electronic equipment, obtaining similar curves of variation although a little wider (Barontini and Cozzani, 2006; Kowalska et al., 2006; Hall and Williams, 2007), Balart et al. (2006) pyrolyzed PC, ABS and

mixtures of both components at 30 K min⁻¹. The ABS decomposes between 650 and 750 K, whereas the PC decomposes between 750 and 825 K. The mixtures decompose at intervals close to that of ABS, and the mixture ABS/PC 80/20 decomposes in the interval 550–720 K. In the material used in this paper, the decomposition takes place at the interval 550 and 720 K at 20 K min⁻¹, indicating a thermal behavior similar to the ABS/PC 80:20 of the Balart et al. (2006) paper. Neither isothermal runs nor kinetic models are presented in all these references. In order to complete the previous study, different kinetic models have been deduced for pyrolysis and combustion of the mobile phone case:

Two fractions have been considered in the kinetic model proposed for the pyrolysis of this material, in accordance with the peaks observed in Fig. 1C from the data of the TG–MS run:

$$w_{S10} \text{Solid}_1 \xrightarrow{1} (w_{S20} - v_{1\infty}) \text{Residue}_1 + v_{1\infty} \text{Volatiles}_1$$

$$w_{S20} \text{Solid}_2 \xrightarrow{2} (w_{S20} - v_{2\infty}) \text{Residue}_2 + v_{2\infty} \text{Volatiles}_2$$

Solid₁ and Solid₂ refer to the two fractions of the original material. “Volatiles” are the gases and volatiles evolved in the corresponding reactions (*i* = 1–2), and “Residue_{*i*}” is the possible residue formed in the decomposition of each Solid_{*i*} (*i* = 1–2). On the other hand, the small 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*_{1∞} is the yield coefficient for the Volatiles, 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*i*0} – *w*_{S*i*}) and the corresponding initial fraction of this component *w*_{S*i*0}, or the ratio between the mass fraction of volatiles obtained at any time during which the reaction is taking place and the corresponding yield coefficient *v*_{*i*∞}, so:

$$\alpha_i = \frac{w_{S_{i0}} - w_{S_i}}{w_{S_{i0}}} = \frac{V_i}{v_{i\infty}} \quad i = 1-2 \quad (1)$$

where *w*_{S*i*0} is the weight fraction of each Solid_{*i*} that is in the original material, and consequently

$$\sum_{i=0}^3 w_{S_{i0}} = 1 \quad (2)$$

From the mass balance between products and reactants and the conversion degrees, the kinetic equations for the pyrolysis runs can be expressed as follow:

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\frac{w_{S_i}}{w_{S_{i0}}}\right)}{dt} &= \frac{d\left(\frac{V_i}{v_{i\infty}}\right)}{dt} = \frac{d\alpha_i}{dt} = k_i \left(\frac{w_{S_i}}{w_{S_{i0}}}\right)^{n_i} = k_i (1 - \alpha_i)^{n_i} \\ &= k_i \left[1 - \frac{V_i}{v_{i\infty}}\right]^{n_i} \end{aligned} \quad (3)$$

with the kinetic constants following the Arrhenius equation:

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad i = 1-2 \quad (4)$$

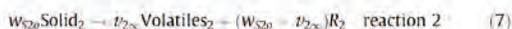
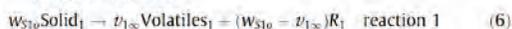
By integration of these equations, it is possible to calculate α_1 and α_2 at each time if the temperature program is known; the relationship between α_i values and the weight fraction measured in the thermobalance (*w*) is related with the total volatile fraction obtained (*V*) by:

$$w = 1 - V = 1 - (v_{1\infty}\alpha_1 + v_{2\infty}\alpha_2) \quad (5)$$

For combustion, the scheme selected is the following one:

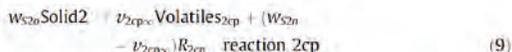
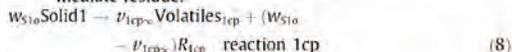
Two pyrolytic reactions competing with other two reactions:

Pyrolytic reactions:

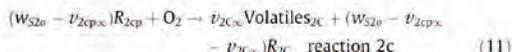
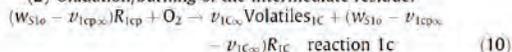


(very small contribution)

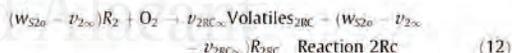
(1) Competitive (oxidative) pyrolysis with formation of an intermediate residue:



(2) Oxidation/burning of the intermediate residue:



After the correlation of the data, it can be observed that the incidence of the pyrolytic reaction 2 is very small, because the rate of the competitive reaction 2cp is much greater. It has also been deduced that *v*_{1∞} equals *v*_{1cp∞} + *v*_{1c∞}, indicating that the final residue for fraction 1 is the same by pyrolysis (reaction 1) or by the competitive pyrolysis and the combustion of the residue formed (reaction 1cp + reaction 1c). Nevertheless, for reaction 2, the decomposition takes place mainly through reactions 2cp and 2c, and for this fraction *v*_{2cp∞} + *v*_{2c∞} is slighter greater than *v*_{2∞}, indicating that the residue formed by reaction 2 should also be burnt with another reaction but, due to the fact of the small incidence of reaction 2, the mass of residue formed is also very small, and the kinetic parameters cannot be obtained. In extreme conditions with very small oxygen concentration, a fifth reaction could be written with the same kinetic parameters obtained for reaction 2c:



where *v*_{2∞} + *v*_{2RC∞} should be equal to *v*_{2cp∞} + *v*_{2c∞}. It must be emphasized that this reaction is not considered in the scheme proposed due to the small incidence.

The kinetic equations, considering conversion degrees are the following:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i (1 - \alpha_i - \alpha_{icp})^{n_i} \quad \text{for } i = 1 \text{ and } 2 \quad (13)$$

$$\frac{d\alpha_{icp}}{dt} = k_{icp} (1 - \alpha_i - \alpha_{icp})^{n_{icp}} \quad \text{for } icp = 1cp \text{ and } 2 \quad (14)$$

Note that reactions 1 and 1cp and 2 and 2cp are competitive. On the other hand, there are also two consecutive reactions as a consequence of the oxidation of the intermediate residue, so:

$$\frac{d\alpha_{ic}}{dt} = k_{ic} (\alpha_{icp} - \alpha_{ic})^{n_{ic}} \quad \text{for } ic = 1c, 2c \quad (15)$$

For reactions 1 and 2, the pre-exponential factors do not depend on the concentration of oxygen, so the values *k*_{0*i*}, *E* and *n* are the same as those used for the pyrolysis runs. For the remaining reactions, the dependence of oxygen has been considered with the following expressions:

$$k = k^* \left[\frac{p_{O_2}}{0.20} \right]^b \quad (p_{O_2} \text{ in atm}) \quad (16)$$

where the pre-exponential factor k^* is directly proportional to the oxygen pressure, and p_{O_2} is the partial pressure of oxygen in atm, and logically k equals k^* when working with $N_2:O_2$ 4:1 atmosphere (p_{O_2} equals 0.20 atm). The values of coefficient b have been obtained for each reaction, but values close to the unity were obtained in the first correlations obtained, so the unity value of “ b ” have been proposed.

The total weight fraction and the volatile weight fraction V are related with the conversion degrees by:

$$W = 1 - V \\ = 1 - (v_{1\infty}x_{1\infty} + v_{2\infty}x_{2\infty} - v_{1cp\infty}x_{1c\infty} + v_{2cp\infty}x_{2cp\infty} \\ + v_{1c\infty}x_{1c\infty} + v_{2c\infty}x_{2c\infty}) \quad (17)$$

where $v_{1\infty}$, $v_{2\infty}$, and $v_{cp\infty}$ represent the maximum values in accordance with the scheme of reactions proposed.

In order to obtain a single set of parameters for pyrolysis and combustion runs, dynamic runs and isothermal runs, all the data were correlated with the same set of parameters. The calculated values 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 method of the Solver function in an Excel spreadsheet was used to minimize the differences between experimental and calculated weight loss values and their derivatives. The objective function (Martín-Gullón et al., 2003) to minimize was the sum of the square differences between experimental and calculated total volatile V :

$$OF = \sum_{m=1}^M \sum_{j=1}^N (V_{m,j}^{exp} - V_{m,j}^{calc})^2 \quad (18)$$

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):

$$VC = \frac{\sqrt{OF/(N_{total} - P)}}{V_{exp}} \times 100 \quad (19)$$

where N_{total} and P are the number of data and parameters fitted, respectively, and V_{exp} is the average of the experimental values of weight fraction corresponding to the volatiles evolved. In order to scale parameter fitting, and according to the procedure suggested by Martín-Gullón et al. (2003), the optimization was performed in terms of a ‘comparable kinetic constant’ K_i^* instead of optimizing k_{oi} . This constant is calculated at a temperature around the maximum decomposition rate (T_{max}). Value 0.64 was obtained from the optimization program for decreasing the great interrelation between the pre-exponential factor, the apparent energy and reaction order. Since K_i^* , E_i and n_i are optimized, the pre-exponential factor k_{oi} is deduced from the following expression:

$$K_i^* = k_i (0.64)^{n_i} = k_{oi} \exp(-E_i/(RT_{max})) (0.64)^{n_i} \quad (20)$$

The kinetic parameters obtained are shown in Table 1. The calculated values are also shown in the figures, where the experimental data are also presented, overlapping the experimental curves in most cases. The mean variation coefficient for the correlation of all the data, considering the weight fraction of volatiles evolved is 1.8%, which is a small value, indicating that the correlation is very satisfactory. The kinetic parameters must be considered as correlation ones.

Figs. S-4 and S-5 of the supporting information show the contribution of each reaction in the decomposition process. In Fig. S-4,

Table 1
Kinetic parameters obtained for the pyrolysis and combustion models of the mobile phone case.

Reaction	Mass fraction	k (s ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	n	a (for O ₂)
<i>Pyrolysis</i>					
1	0.752	3.583E+11	181.8	0.80	-
2	0.172	3.634E+19	289.2	3.81	-
<i>Combustion</i>					
1	0.752	3.583E+11	181.8	0.80	0
2	0.172	3.634E+19	289.2	3.81	0
1cp	0.285	6.262E+03	81.9	0.37	1
2cp	0.179	4.791E+10	163.2	0.97	1
1c	0.467	6.119E+06	137.2	0.59	1
2c	0.041	2.820E-01	21.7	0.91	1
V.C. (%)	1.8				

the volatile mass evolved in the two pyrolytic processes are shown, indicating that there are two fractions with different reactivity: the fraction1 corresponds to the main component (mainly ABS) and decomposes at 600–700 K before fraction 2 that decomposes at 675–800 K (mainly PC). In Fig. S-5, corresponding to the combustion process the volatiles corresponding to all reactions can be observed, showing that reaction 2 could be negligible in comparison with the competitive 2cp and the combustion of the residue formed (reaction 2c), mainly because the reaction 2cp begins at lower temperatures than the reaction 2. For fraction 1 (mainly ABS), all the reactions implied are important in the satisfactory correlation of the data.

According to data from thermal study, at 773 K (500 °C) the decomposition is nearly complete, so the results obtained in the pyrolysis and combustion of this material in the laboratory reactor mainly show the primary products and direct derivatives formed in the decomposition.

All the kinetic parameters must be considered as correlation parameters and the kinetic model as a useful tool for design simplification of the complex system with a large number of radical reactions. Nevertheless, the apparent activation values can be analyzed. Pyrolytic reactions 1 (mainly for ABS) and 2 (mainly for PC) present values around 182 and 289 kJ mol⁻¹ respectively. These values are high and correspond to normal thermal processes. The apparent activation energy for the combustion reaction 2c is small, but the contribution to volatiles of this fraction is nearly negligible, so the corresponding kinetic parameters are not significant. The remaining parameters have not a clear physical-chemical significance and are the results of the correlation of the data, considering the polymers with different reactive fractions, each one implying many radical reactions.

3.2. Pollutants emissions

According to data from thermal study, at 773 K (500 °C) the decomposition is nearly complete, so the results obtained in the pyrolysis and combustion of this material in the laboratory reactor mainly show the primary products and direct derivatives formed in the decomposition. Table 2 shows the experimental results corresponding to the formation of carbon oxides, light hydrocarbons and semivolatile compounds obtained in the laboratory reactor. The parameter RCO% in this table is the ratio between CO/(CO + CO₂), and the combustion conditions can be related to this value. High values mean a pronounced oxidative pyrolysis and the values decrease when the oxygen in the environment increases. The presence of CO and CO₂ in significant quantities in the pyrolysis gases can be attributed to the oxygen content in the polymeric structure of the material derived from polycarbonate.

Table 2

Gases, volatile and semivolatile emissions in pyrolysis and combustion runs at 500 °C.

Compound	Pyrolysis (500 °C) mg kg ⁻¹ sample	Combustion (500 °C) mg kg ⁻¹ sample	Compound	Pyrolysis (500 °C) mg kg ⁻¹ sample	Combustion (500 °C) mg kg ⁻¹ sample
Ratio CO/(CO + CO ₂)	0.22	0.19			
CO ₂	49503	316725			
CO	14336	77569			
<i>Light hydrocarbons</i>					
Methane	1700	952	1,3-Butadiene	2636	775
Ethane	1053	352	1-Pentene	93	110
Ethylene	1582	1796	2-Butyne	127	nd ^a
Propane	419	110	1-Hexene	158	nd ^a
Propylene	1202	1096	cis-2-Hexene	nd ^a	72
Acetylene	119	133	Heptane	75	nd ^a
Butane	72	51	Benzene	1202	2199
trans-2-Butene	977	460	1-Heptene	74	nd ^a
Isobutene	nd ^a	nd ^a	Toluene	14774	3500
cis-2-Butene	475	96	Xylene (o-, m-, p-)	12372	3874
Propyne	81	nd ^a			
<i>Semivolatile compounds</i>					
Styrene	22829	1538	1-Naphthylisocyanate	92	66
Benzaldehyde	nd ^a	74361	1,2-Diphenylethylene	nd ^a	64
α-Methylstyrene	11919	5532	Bibenzyl	nd ^a	186
Phenol	359556	104434	α-Methylbenzyl	190	nd ^a
Limonene	7858	3638	Isobutylbenzene	110	nd ^a
p-Ethyltoluene	508	nd ^a	1-Naphthalenecarbonitrile	nd	344
α-Ethylstyrene	194	194	Fluorene	15	nd
o-Cresol	1790	374	o-Benzoylphenol	nd ^a	24
p-Cresol	1638	362	p-Methoxystilbene	nd ^a	624
Acetophenone	825	1314	Benzophenone	nd ^a	43
Cumene aldehyde	nd ^a	293	1,3-Diphenylpropane	1148	870
Phenylacetone	nd ^a	247	1-Cyano-4-Methylnaphthalene	47	104
Benzonitrile	964	316	p-Cumylphenol	305	165
1,4-Dihydronaphthalene	nd ^a	55	1,3-Diphenyl-1-butene	nd ^a	21
3-Methyl-4-phenyl-1-butene	188	nd ^a	Isostilbene	168	345
2-Phenylpropenal	nd ^a	443	1,4-Diphenylbutane	153	31
m-Ethylphenol	739	173	Phenanthrene	9	nd ^a
α-Cyanoethylbenzene	85	106	Anthracene	28	28
Naphthalene	188	183	9-Methylacridine	nd ^a	55
4-Cyanostyrene	nd ^a	44	2-(4-Methylphenyl)-Benzonitrile	84	nd ^a
p-Cumenol	3125	1034	1-Phenyl-1,2-dihydronaphthalene	nd	109
3-Butenylbenzene	nd ^a	489	4-Isopropylphenylacetoneitrile	857	688
Benzenepropanenitrile	520	nd ^a	2,5-Diphenyl-1,5-hexadiene	284	nd ^a
2-Naphthylamine	nd ^a	48	2-Phenyl-1-pentene	298	106
Acetone-1-phenyl-1,2-ethandiol ketal	nd ^a	213	4,4'-Biphenyloxydicarbonitrile	nd ^a	239
m-tert-Butylphenol	2551	912	2-Phenylnaphthalene	nd ^a	260
p-Isopropenylphenol	nd ^a	1175	β-Benzoylstyrene	nd ^a	66
3-Methyl-2,3-dihydro-1-benzofuran	1218	nd ^a	1,2-Dibenzoylthane	nd ^a	26
Benzenebutanenitrile	2630	1133	Fluoranthene	4	3
2-Phenyltrans-Cyclopropanecarbonitrile	153	144	Benzenepropanol	683	nd ^a
1-(4-Methylphenyl)pyrrole	nd ^a	115	1,8-Anthracenediamine	109	53
n-Pentylbenzene	133	nd ^a	Pyrene	nd ^a	10
2-Phenylbutane	nd ^a	78	Isoamylbenzene	nd ^a	335
Biphenyl	nd ^a	126	p-terphenyl	nd ^a	176
β-Chlorocumene	352	nd ^a	p-p'-Isopropylidenebisphenol	3773	4327
4-tert-Butylphenylacetate	43	nd ^a	2,6-Diphenylpyridine	nd ^a	58
1-Heptynylbenzene	1018	849	9-Phenylacridine	221	636
o-Acetylphenol	862	265			

^a Lower than detection limit (20 ppm).

Yields of toluene and xylene are considerable and are much higher in pyrolysis. Note the toxicity of these compounds. Other compounds such as 1,3-butadiene, methane, ethane and ethylene are also significant. These emissions are quite related with the polymer blend.

The 16 polyaromatic compounds established by US EPA as priority PAHs were searched in the two runs and in both pyrolysis and combustion runs, naphthalene and anthracene have the main yields. de Marco et al. (2008) identified the same compounds, although not quantified emission yields. The yields presented

Table 3
Concentration of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in the combustion run.

	pg g ⁻¹	pg I-TEQ g ⁻¹	pg WHO-TEQ g ⁻¹
2378-TCDF	25.6	2.56	2.56
12378-PeCDF	83.2	4.16	2.50
23478-PeCDF	110.4	55.20	33.12
123478-HxCDF	137.6	13.76	13.76
123678-HxCDF	88.0	8.80	8.80
234678-HxCDF	270.4	27.04	27.04
123789-HxCDF	6.4	0.64	0.64
1234678-HpCDF	1009.6	10.10	10.10
OCDF	22.4	0.22	0.22
OCDF	164.0	0.16	0.05
2378-TCDD	12.0	12.00	12.00
12378-PeCDD	339.2	169.60	339.20
123478-HxCDD	178.4	17.84	17.84
123678-HxCDD	2945.6	294.56	294.56
123789-HxCDD	2056.0	205.60	205.60
1234678-HpCDD	3828.0	38.28	38.28
OCDD	6464.0	6.46	1.94
Sum PCDD/F	17740.8	886.99	1008.20
PCB-81	26.4		0.008
PCB-77	73.6		0.007
PCB-123	42.4		0.001
PCB-118	533.6		0.016
PCB-114	2.4		0.0001
PCB-105	217.6		0.007
PCB-126	167.2		16.72
PCB-167	491.2		0.015
PCB-156	831.2		0.025
PCB-157	247.2		0.007
PCB-160	13.6		0.408
PCB-189	518.4		0.016
Sum PCBs	3164.8		17.23
Sum (PCDD/Fs + PCBs)	20915.6		1025.43

correspond to the sum of particulate-phase and gas-phase, both retained in the resin. Char yield from pyrolysis is around 9%, whereas ash is around 2%.

Phenol and styrene are the most abundant semivolatile compounds. Day et al. (1999) studied the pyrolysis of PC and ABS polymers at two temperatures (700 and 900 °C) and the major degradation products obtained were styrene, phenol and phenolic derivatives. Other predominant products were 2-propenenitrile, benzenebutanenitrile, along with a variety of other aromatic

species. Brominated compounds were not found in the semivolatile fractions due to the small amount of bromine contained in the waste. The same conclusions were found by Hall and Williams (2007) in the pyrolysis of plastic from e-wastes, because the amount of bromine in their samples was less than 0.1%.

Polychlorinated dioxins and furans and dioxin-like PCBs were analyzed in the pyrolysis and combustion runs. Values for pyrolysis run are quite similar to the corresponding blank, so it is possible to affirm that the total content of PCDD/Fs is lower than 20 pg I-TEQ g⁻¹. A similar situation was found for dioxin-like PCBs in the pyrolysis experiment, where the total content was lower than 3 pg WHO-TEQ g⁻¹. Total emissions of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in combustion run were 1025 pg WHO-TEQ g⁻¹, where only 17 pg WHO-TEQ g⁻¹ correspond to dioxin-like PCBs, due their lower emission toxic equivalence factors. All results are shown in Table 3.

Fig. 3 shows 2,3,7,8-Cl-substituted PCDD/F congener patterns and, as can be seen, OCDD is the most abundant isomer, although due to its low toxic equivalence factor contributes only 1% to the total toxicity. The 1,2,3,6,7,8-HxCDD is the isomer that contributes the most to the total toxicity.

The content of total PCDD/Fs in the combustion run was 62793 pg g⁻¹. As can be seen in Fig. 4, PCDDs were obtained in higher amounts (more than 10 times) than PCDFs and HxCDD is the most emitted homologue in the combustion of the phone case at 500 °C.

Moltó et al. (2009) studied the emissions of pyrolysis and combustion of mobile phone wastes (printed circuit board and case at 500 °C). They obtained levels of PCDD/Fs in electronic waste combustion of 6.5 pg I-TEQ g⁻¹. This value is much lower than the results obtained in this work for the combustion of the case, and can be considered as coherent, because the printed circuit board has an elevated concentration of bromine (from TBBA) which leads to the formation of PBDD/Fs and mixed polybrominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins (PXDD/Fs) instead of PCDD/Fs.

Note the relative high content of titanium and iron in the mobile phone case (Table 2). Iron is known to have a positive effect on the formation of dioxin. In a work carried out in our laboratory on the combustion of PVC, a large increase of the dioxin emission was observed when burning this material with iron nanoparticles (Font et al., 2010). No information is available on possible effects caused by high contents of titanium.

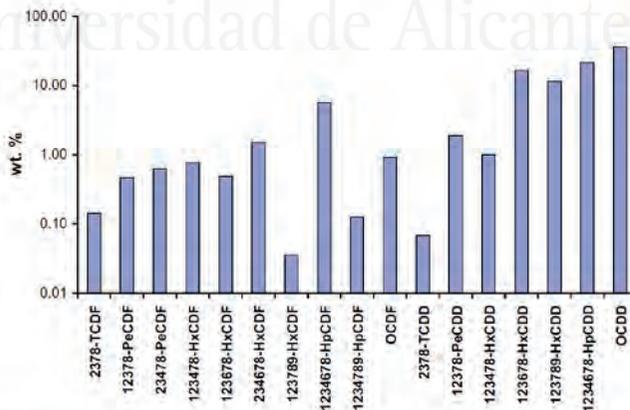


Fig. 3. 2,3,7,8-Cl-substituted PCDD/F congener pattern for emissions from phone case combustion at 500 °C (logarithmic scale).

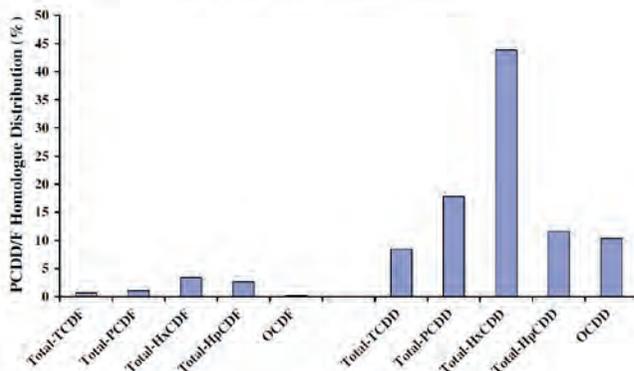


Fig. 4. Homologue profile for phone case combustion at 500 °C.

4. Conclusions

A kinetic model for the pyrolysis and combustion of electronic waste has been obtained. One set of parameters can explain all the experiments at the different atmospheres and at the different heating rates used. At 500 °C in the combustion of the phone case in the laboratory reactor high amounts of PCDD/Fs were obtained, however the pyrolysis of this waste produces a lower emission factor for these pollutants, indicating that for the thermal treatment of this plastic recovered from e-wastes, pyrolysis could be a good option that leads to the formation of gases, oils and chars which can be used as chemical feedstocks or fuels.

Acknowledgments

Support for this work was provided by the Generalitat Valenciana (Spain) with projects Prometeo/2009/043/FEDER and ACOMP2011/0224, and by the Spanish MCT CTQ2008-05520.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.chemosphere.2011.08.013.

References

- Balabanovich, A.I., Hornung, A., Luda, M.P., Koch, W., Tumiatti, V., 2005. Pyrolysis study of halogen-containing aromatics reflecting reactions with polypropylene in a posttreatment decontamination process. *Environ. Sci. Technol.* 39 (14), 5469–5474.
- Balart, R., Sánchez, L., López, J., Jiménez, A., 2006. Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene mixtures from waste electric and electronic equipment. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 527–534.
- Birontini, 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.
- Brusselaers, J., Mark, F. E., Tange, L., 2006. Using Metal-rich WEEE Plastics as Feedstock/Fuel Substitute for an Integrated Metals smelter. Technical

- Report Produced by PlasticsEurope in Cooperation with Umicore and the European Flame Retardants Association. <www.plasticseurope.org/cust/documentrequest.aspx?DocID=654>.
- Cobbing, M., Amsterdam, 2008. Toxic Tech: Not in Our Backyard. Uncovering the Hidden Flows of e-Waste. Report from Greenpeace International. <http://www.greenpeace.org/international/en/publications/reports/not-in-our-backyard-summary/>.
- Day, M., Cooney, J.D., Touchette-Barrette, C., Sheehan, S.E., 1999. Pyrolysis of mixed plastics used in the electronics industry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 52, 199–224.
- De Marco, L., Caballero, B.M., Chomón, M.J., Laresgoiti, M.F., Torres, A., Fernández, G., Arnaiz, S., 2008. Pyrolysis of electrical and electronic wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82, 179–183.
- Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on Waste Electrical and Electronic Equipment. Official Journal of the European Commission, Brussels, 2003, L37/24.
- Font, R., Gálvez, A., Moltó, J., Fullana, A., Aracil, I., 2010. Formation of polychlorinated compounds in the combustion of PVC with iron nanoparticles. *Chemosphere* 78, 152–159.
- Gronli, M., Antal, M.J., Varhegyi, G., 1999. A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 2238–2244.
- 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.
- Hall, W.J., Williams, P.T., 2007. Analysis of products from the pyrolysis of plastics recovered from the commercial scale recycling of waste electrical and electronic equipment. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79, 375–386.
- Kowalska, E., Radomska, J., Konarski, P., Diduszko, R., Oszczudłowski, J., Opalińska, T., Więch, M., Duszyk, Z., 2006. Thermogravimetric investigation of wastes from electrical and electronic equipment (WEEE). *J. Therm. Anal. Calorim.* 86, 137–140.
- Martín-Gullón, I., Gómez-Rico, M.F., Fullana, A., Font, R., 2003. Interrelation between the kinetic constant and the reaction order in pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68–69, 645–655.
- Moltó, J., Font, R., Conesa, J.A., 2006. Study of the organic compounds produced in the pyrolysis and combustion of used polyester fabrics. *Energy Fuels* 20, 1951–1958.
- Moltó, J., Font, R., Gálvez, A., Conesa, J.A., 2009. Pyrolysis and combustion of electronic wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 84, 68–78.
- Robison, B.H., 2009. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. *Sci. Total Environ.* 408, 183–191.
- Vehlow, J., Bergfeldt, B., Hunsinger, H., Seifert, H., Mark, F.E., 2003. Bromine in waste incineration: partitioning and influence on metal volatilisation. *Environ. Sci. Pollut. R.* 10 (5), 329–334.
- Wong, M.H., Wu, S.C., Deng, W.J., Yu, X.Z., Luo, Q., Leung, A.O.W., Wong, C.S.C., Luksemburg, W.J., Wong, A.S., 2007. Export of toxic chemicals – a review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling. *Environ. Pollut.* 149, 131–140.



ANEXO II

Artículo II. Thermal decomposition of electronic wastes: Mobile phone case and other parts.

MOLTÓ, J.; EGEA, S.; CONESA, J.A.; FONT, R.

Waste Management, 2011, volume 31, issue 12, pages 2546-2552.



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Waste Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/wasman

Thermal decomposition of electronic wastes: Mobile phone case and other parts

Julia Moltó*, Silvia Egea, Juan Antonio Conesa, Rafael Font

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 April 2011

Accepted 25 July 2011

Available online 31 August 2011

Keywords:

WEEE

Printed circuit board

Semivolatile compounds

Dioxins

PAHs

Pyrolysis

ABSTRACT

Pyrolysis and combustion runs at 850 °C in a horizontal laboratory furnace were carried out on different parts of a mobile phone (printed circuit board, mobile case and a mixture of both materials). The analyses of the carbon oxides, light hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorodibenzop-dioxin, polychlorodibenzofurans (PCDD/Fs), and dioxin-like PCBs are shown. Regarding semivolatile compounds, phenol, styrene, and its derivatives had the highest yields. In nearly all the runs the same PAHs were identified, naphthalene being the most common component obtained. Combustion of the printed circuit board produced the highest emission factor of PCDD/Fs, possibly due to the high copper content.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Waste from electrical and electronic equipment (WEEE), also known as e-waste, is one of the fastest growing types of hazardous waste globally. The United Nations Environment Program estimates that the world production is between 20 to 50 tons each year, comprising more than 5% of all municipal solid waste (Cobbing, 2008).

Mobile phones are complex electronic devices that generally consist of the following parts: battery, case, microphone, antenna and the printed circuit board that acts as the brain of the phone. Mobile phones contain about 50 wt.% of plastics, 15 wt.% of copper, 15 wt.% of glass and ceramics, 5 wt.% of bromine, and 15 wt.% of metals (Basel Convention, 2006).

The printed circuit board usually contains a variety of metals such as copper, iron, lead, zinc, and noble metals like gold, silver, platinum, palladium and even rare elements such as thallium. Printed circuit boards are often manufactured from polyimide films. Less frequently used polymers are polyethylene terephthalate and polyethylene naphthalate. Glass fibre composites bonded with a thermoset resin such as epoxy (bisphenol A, phenol, creosol), cyanate esters or polyamides are also sometimes used (Hall and Williams, 2007). Moreover, to reduce the flammability of these devices, tetrabromobisphenol A (TBBPA) is used as a reactive additive in printed circuit boards. Thermal treatment of these materials can produce high amounts of brominated compounds.

These wastes present a growing disposal problem because the substances involved may cause serious damage to the environment and have adverse effects on human health. Thus, management of this waste is critical. To this regard, the latest Electrical and Electronic Equipment Waste Directive (2002) promotes the re-use, recycling and recovery of these wastes as well as the collection of electrical and electronic wastes as a separate waste stream.

About 65–80 per cent of the material content of a mobile phone can be recycled and reused. The metals contained in a mobile phone can also be successfully recycled. The first stage of recovery is separation of the shredded metals into different fractions. Aluminium, ferrous metal and copper fractions are sold to metal refineries. In the refinery, metals are smelted and purified and necessary alloying elements are added. The finished metal ingots can be re-sold for production of new parts. Due to their high thermal value, the thermal treatment of plastics can be an attractive approach to recycle these wastes.

There are interesting contributions in literature considering pyrolysis and/or combustion of electronic wastes, mainly focused on the treatment of printed circuit boards and plastics recovered from e-wastes. Barontini and Cozzani (2006) studied the products obtained from the thermal degradation of electronic boards in a fixed bed batch reactor at different heating rates and in different reaction environments. Several chemical species were formed in all the experimental conditions investigated: phenol, brominated benzenes, brominated phenols and brominated bisphenol A derivatives. Williams (2010) pyrolysed printed circuit boards in a fixed bed reactor and the pyrolysis products (oils, residues and gases) were analyzed using different techniques. Gullet et al. (2007) simulated rudimentary e-waste recycling operations and analyzed

* Corresponding author. Tel.: +34 96 590 38 67; fax: +34 96 590 38 26.
E-mail address: julia.molto@ua.es (J. Moltó).

PCDD/Fs content in the air emissions from open burning of two types of e-wastes (insulating wire and circuit board).

This study complements previous works (Moltó et al., 2009; Font et al., 2011) with the aim to gain a better understanding of the most important pollutants evolved in the thermal decomposition of mobile phones.

2. Material and methods

Three types of waste obtained from a mobile phone were employed in pyrolysis and combustion runs in order to analyze the pollutants emitted at 850 °C. The first sample was the printed circuit board alone, including metals (named as EC = Electronic Circuit). The second sample was the case of the mobile phone (named as MC = Mobile Case) and the last sample was obtained by crushing a crushed mixture of the circuit board (11 g) and the case of the phone (17 g) (named as EW = Electronic Waste). The samples were crushed using a vibratory disc mill by HERZOG, HSM100 model, (Osnabrück, Germany). To ensure the homogeneity of the material, for the electronic circuit a size smaller than 1 mm and for the mobile case a size around 5 mm were obtained.

Tables 1 and 2 show some characteristics of each material. CHNS analysis was carried out in a Perkin-Elmer 2400 (Perkin-Elmer, Beaconsfield, U.K), using approximately 4 mg of sample. The net calorific value was determined in an AC-350 calorific bomb

(Leco Corporation, St. Joseph, MI). In the case of the mixture (EW), the results of the analysis may differ from those expected. This could be due to the heterogeneity of the material, especially considering the electronic circuit (EC). Ash residue was obtained by calcination at 850 °C.

Semi-quantitative analysis of the remaining elements were measured using a model TW 1480 automatic sequential spectrometer X-ray Fluorescence (Philips Co, Ltd.). As shown in Table 2, high quantities of SiO₂ and TiO₂ were found for EC and MC, respectively. In the printed circuit board, the origin of SiO₂ is the glass fiber that acts as a support. Titanium and iron oxides are usually employed in plastics as pigments to impart color and opacity. Both were found in considerable amounts in the analysis of the mobile phone case. Also of note is the presence of high amounts of copper in the CE and EW mixture materials. Bromine content in EC and EW is due to the use of tetrabromobisphenol A (TBBPA) as a flame-retardant (Alaee et al., 2003).

In order to obtain information about functional groups, and therefore identify the polymer present in the case and in the printed circuit board, FTIR analyses were carried out in a Bruker IFS FT-IR spectrometer. For the case, the FTIR analysis is in accordance with that reported by Balart et al. (2006) and it is concluded that the case material is an acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS)/ polycarbonate (PC) blend. For the mobile phone case and the printed circuit board the FTIR analysis is showed in Fig. 1.

A batch laboratory scale horizontal tubular reactor was used for the combustion and pyrolysis runs at 850 °C of each sample under fuel-rich conditions. A detailed description of the system can be found elsewhere (Moltó et al., 2006). For the different runs, the carrier gas (nitrogen for pyrolysis and synthetic air for combustion) was introduced parallel to the solid waste, with gas flowing at approximately 300 mL/min (measured at 1 atm and 20 °C). The residence time of gases was calculated both in the total reactor volume and in the packing for the nominal temperature considering the measured temperature profile. Results indicate that the gas residence time at 850 °C was around 4 s. The procedure employed was as follows: first, the furnace was switched on and temperature was allowed to stabilize; the sample was introduced inside the holder through an opening located outside the reactor; then the air was allowed to be purged (in pyrolysis runs); afterwards, the motor pushing the holder was connected and the sample was introduced into the hot part of the reactor. Different quantities of each waste were placed on a holder and introduced into the reactor at constant speed driven by a small electric motor, a quartz package located at the end of the reactor was used to obtain a good mixing. After collecting the exit gas for 5 min, the holder was removed from the furnace. Table 3 shows the operation conditions for all runs.

For the pyrolysis and combustion of each material, the outlet gas stream was sampled to analyze carbon oxides, gases, volatile compounds and semivolatiles compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorodibenzo-p-dioxin and polychlorodibenzofurans (PCDD/Fs), and dioxin-like PCBs. Samples were collected in a Tedlar® bag (Supelco, Bellefonte, USA). Carbon oxides were analyzed by GC-ICD (Shimadzu GC-122 14A) with an Alltech CTR 1 column, and the other non-condensable compounds were analyzed by HRGC-FID (Shimadzu GC-17A) using a capillary column Alumina KCl Plot.

Semivolatiles compounds, including PAHs, PCDD/Fs and dioxin-like PCBs, were collected using a poliaromatic Amberlite® XAD-2 resin as sorbent (Supelco, Bellefonte, USA) placed at the outlet of the furnace during the whole experiment. Before the decomposition runs, a control containing no sample was carried out using the same experimental conditions.

After extraction in dichloromethane in accordance with the US EPA 3540C method (USEPA, 1986), PAHs and semivolatiles

Table 1
Ultimate analysis of the wastes on dry basis and net calorific value.

wt.%,	EW	EC	MC
C	63.0	19.0	78.9
H	5.7	1.5	6.9
S	0.0	0.0	0.0
N	1.7	0.0	2.6
O and ash	29.6	81.6	11.6
Net calorific value (kJ/kg)	16663	7650	30634

Table 2
Fluorescence analysis of the wastes.

wt.%,	EW	EC	MC
MgO	0.06	0.00	0.18
Al ₂ O ₃	0.90	8.32	0.43
SiO ₂	9.61	32.40	0.97
P ₂ O ₅	0.05	0.34	0.23
SO ₂	0.36	0.30	0.37
K ₂ O	0.00	0.16	0.15
CaO	1.92	6.83	0.89
TiO ₂	1.23	1.78	6.22
Cr ₂ O ₃	0.03	0.07	0.09
MnO	0.00	0.24	0.04
Fe ₂ O ₃	0.79	0.64	1.48
NiO	0.17	1.10	0.05
CuO	10.14	18.74	0.23
ZnO	0.08	0.21	0.04
As ₂ O ₃	0.10	0.00	0.01
SrO	0.02	0.12	0.00
ZrO ₂	0.01	0.18	0.00
Nb ₂ O ₅	0.01	0.00	0.00
Ag ₂ O	0.07	0.63	0.00
SnO ₂	1.03	1.94	0.06
Sb ₂ O ₃	0.25	0.00	0.00
BaO	0.16	1.91	0.00
Nd ₂ O ₃	0.05	0.11	0.00
Bi ₂ O ₃	0.02	0.00	0.00
Cl	0.04	0.00	0.07
Br	2.34	4.57	0.06
I	0.08	0.00	0.00
Au	0.06	0.00	0.00
PbO	0.00	0.91	0.05

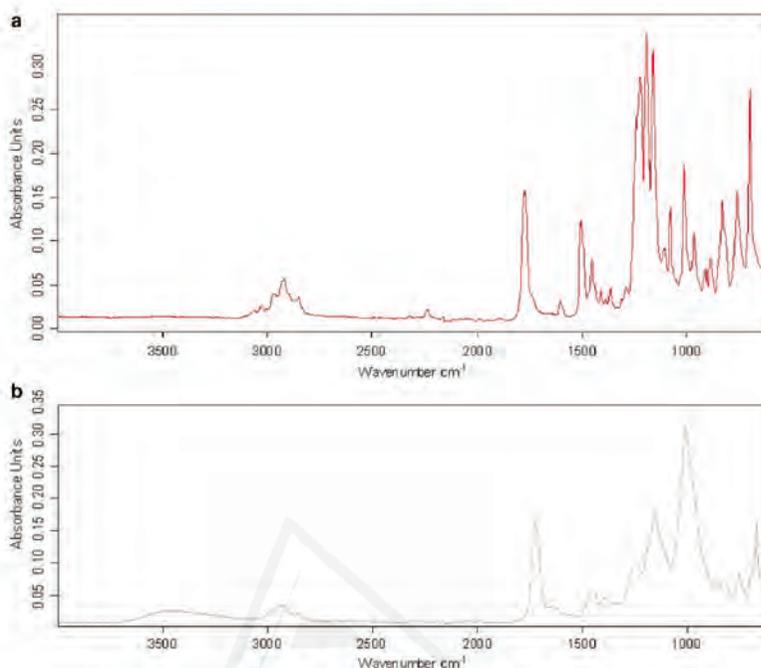


Fig. 1. (a) FTIR spectra of mobile phone case. (b) FTIR spectra of printed circuit board.

Table 3
Experimental conditions for pyrolysis and combustion runs.

Waste	Feed speed (mm/s)	Flow (ml/min)	Feed mass (mg)	Temperature (°C)	Atmosphere
Printed circuit board EC	1	300	350	850	Air/nitrogen
Mobile phone case MC	1	300	130	850	Air/nitrogen
Electronic waste EW	1	300	130	850	Air/nitrogen

compounds were analyzed by GC-MS (Agilent GC 6890N/Agilent MS 5973N) using the isotope dilution method. The analysis of semivolatile compounds was semiquantitative, since total areas were used to estimate the mass of each compound by interpolating calculated response factors (mass/area ratios) between each pair of deuterated standards. PCDD/Fs and dioxin-like PCBs were analyzed according with US-EPA 1613 and 1668A methods. After extraction with toluene, cleanup was performed using the Power Prep system (FMS, Inc., Boston, MA) with three different columns: silica, alumina, and activated carbon (FMS, Inc., Boston, MA). The analysis was completed by HRGC/HRMS. For HRGC, an Agilent HP5890 gas chromatograph equipped with programmable temperature vaporization (PTV) inlet with a septumless head was used. For HRMS, a Micromass Autospec UltimaNT mass spectrometer (Micromass, Waters, UK) with a positive electron impact (EI+) source was employed.

3. Results and discussion

The results of carbon oxides and light hydrocarbons obtained in the pyrolysis and combustion runs are shown in Table 4. The RCO parameter in the table is the ratio between CO/(CO + CO₂), and the

combustion conditions can be related to this value. A high RCO percentage indicates a pronounced oxidative pyrolysis. RCO decreases when the amount of oxygen in the environment is increased. As shown in Table 4, combustion runs were carried out in a low oxygen atmosphere in order to study emissions when there is poor mixing with air. Moreover, the different materials were burnt using the same RCO% in order to better compare the results obtained.

de Marco et al. (2008) also found significant quantities of CO and CO₂ in the emitted gases from the pyrolysis at 500 °C of a sample obtained from a WEEE recycling plant. In the recycling plant, phones were ground once the magnetic parts had been separated. The authors demonstrated that this was due to the presence of oxygen in the polymeric components in this kind of waste.

The printed circuit board in the same conditions emits much lower amounts of light hydrocarbons than the other two materials, due to the different organic polymer quantities in the samples. Methane is the main light hydrocarbon in all the runs, although other detected compounds were benzene, ethylene and toluene.

The emission of semivolatile compounds, including PAHs, is shown in Table 5. As can be seen the main components are phenol and styrene. This agrees with the results obtained by Williams

Table 4
Results of carbon oxides and light hydrocarbons.

	Pyrolysis 850 °C (mg/kg sample)			Combustion 850 °C (mg/kg sample)		
	EW	EC	MC	EW	EC	MC
<i>Carbon Oxides</i>						
RCO (%)	56	60	54	12	12	12
CO ₂	35606	19225	47879	743969	250499	754072
CO	45965	29235	56646	105794	35053	99815
<i>Light Hydrocarbons</i>						
Methane	15187	3504	19055	13563	1996	12611
Ethane	1073	120	1329	839	48	801
Ethylene	7528	725	14855	6553	444	9820
Propane	46	3	128	51	1	70
Propylene	3091	258	3793	1942	120	2256
Isobutane	14	nd	nd	43	nd	nd
Acetylene	337	nd	456	462	nd	521
Butane	72	66	142	85	96	88
trans-Butene/1-butene	279	nd	nd	nd	nd	nd
trans-2-Butene	147	6	255	268	4	116
Isobutene	59	nd	290	289	nd	139
cis-2-Butene	9	8	68	19	3	32
Isopentane	6	nd	nd	4	nd	nd
n-Pentane	nd	nd	nd	3	nd	nd
Propyne	2282	nd	1876	713	nd	1033
1,3 Butadiene	nd	103	nd	nd	59	nd
1-Pentene	32	nd	nd	11	nd	nd
2-Butyne	93	7	nd	25	17	nd
Hexane	nd	nd	1416	nd	nd	872
1-Hexene	33	nd	nd	16	nd	nd
Benzene	11070	2143	30308	15887	1295	23845
Toluene	1575	496	19161	5996	227	14934
Xylene (o-, m-, p-)	160	81	3305	634	22	2343
Total light hydrocarbons	43093	7521	96436	47403	4332	69481

nd: lower than detection limit.

(2010). Phenol is present in the printed circuit board from epoxy resin, and styrene is present in the ABS/PC blend from the mobile case. Naphthalene, acenaphthylene and phenanthrene are the main PAHs obtained in all the runs. Pyrolysis and combustion of the mixture of printed circuit board and mobile case produced the highest yields for the 16 PAHs. Naphthalene was the dominant PAH in all the soils sampled from an area of China affected by recycling of electronic waste using primitive technologies (Yu et al., 2006).

Table 5 shows the yields obtained from the EW are greater than those from EC and MC. Note that the yields of the different compounds are the result of network of reactions, including cracking and pyrosynthesis. The presence of flame-retardants in EC and MC reduce the presence of radicals and, therefore, the extension of some reactions. The greater styrene yield obtained from EW, both in pyrolysis and combustion, could be explained by the reduced concentration of radicals in the EW due to the presence of flame-retardants, in addition to the possible heterogeneity of the samples.

Brominated compounds such as bromobenzene, α -Methylbenzyl bromide, 3-Bromophenol or 4-Bromo-2-methylphenol were found in the emitted gases from the pyrolysis and combustion of the printed circuit board. Bromine is usually present in printed circuit board as TBBPA (tetrabromobisphenol-A), which would explain the formation of these compounds. The number and amount of these compounds was lower than in the case of experiments previously reported at 500 °C (Moltó et al., 2009). Grause et al. (2008) found that brominated aromatic compounds are exclusively formed between 270 and 400 °C, and that bromine is released at higher temperatures only in the form of HBr.

Table 6 shows the PCDD/Fs and dioxin-like PCBs emission factors of the runs carried out in the laboratory reactor from the three types of wastes, which were calculated by dividing the obtained mass of the compounds by the mass of the decomposed material. Also, two toxicity factors have been included; the International

Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) and the World Health Organization Toxicity Equivalency Factor (WHO-TEF-2005). Note that the total amount of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs (in the table expressed as: *Total WHO-TEQ PCDD/Fs + PCBs*) were calculated according to WHO-TEF-2005 values (Van den Berg et al., 2006). This is because the I-TEQ does not consider the dioxin-like PCBs.

Similar 2,3,7,8-Cl substituted PCDD/Fs congener patterns were obtained (Fig. 2) for the combustion of the different samples. In all cases, octachlorodibenzo-p-dioxin (OCDD) was the compound with the highest yield. This is expected because, at high temperature, the most chlorinated isomers are usually the most stable compounds (Christmann et al., 1989; Kim et al., 2004).

Congener 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran is the one that contributed most to the total WHO-TEQ for the combustion of EC and MC. This isomer has been found to be the most represented in industrial incinerators (Fiedler et al., 2000). Li et al. (2008) determined the concentrations and profiles of PCDD/Fs, PCBs and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the ambient air of an e-waste dismantling area, in the southeast of China. The authors found that congener 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran dominated the total I-TEQs in all the samples analyzed.

Combustion at 850 °C of EC and EW samples produced much higher PCDD/F yield than the runs at 500 °C. This behavior could be related to the increase (between 5–10 times) in phenol yield at 850 °C. Chlorinated phenols are known to be the most direct precursors of the formation of PCDD/Fs congeners (Ballschmiter et al., 1988; Born et al., 1989; Sidhu et al., 1995), and these are among the most abundant aromatic compounds found in municipal solid waste incineration emissions (Tuppurainen et al., 2000). On the other hand, many authors have confirmed the formation of chlorinated compounds and dioxins, both in gas and solid phases, from phenols when there is an oxidative atmosphere and in the presence of copper chloride (Altarawneh et al., 2009; Ryu, 2008; Ryu et al., 2005; Stanmore, 2004).

Table 5
Results of semivolatile compounds and PAHs (marked in bold) in order of elution.

Compound	Pyrolysis (mg compound/kg sample) 850 °C			Combustion (mg compound/kg sample) 850 °C		
	EC	MC	EW	EC	MC	EW
4-Hydroxy-4-methylpentan-2-one	7724	15653	3572	982	10898	3936
Ethylbenzene	114	nd	678	nd	nd	804
Phenylethyric	379	nd	533	nd	nd	723
Styrene	nd	13986	28926	nd	22352	28800
Bromobenzene	387	nd	nd	nd	nd	nd
Furan	nd	nd	nd	nd	nd	793
Phenol	94115	45634	45920	13056	33373	32277
<i>o</i> -Methylstyrene	nd	877	571	nd	744	398
Benzo[<i>a</i>]furan	5539	1693	nd	76	1616	1556
<i>m</i> -Methylstyrene	nd	394	2213	nd	283	614
Indene	175	3925	nd	nd	3688	nd
<i>o</i> -Cresol	528	539	753	2121	425	542
Methylphenylacetylene	nd	nd	6159	nd	nd	4722
<i>p</i> -Cresol	1121	1932	3328	4237	1665	311
Ethylstyrene	nd	9374	nd	nd	9463	nd
7-Methylbenzofuran	119	nd	284	118	nd	125
Benzyl nitrile	nd	152	529	nd	152	146
<i>o</i>-Methylbenzyl bromide	112	nd	nd	243	nd	nd
Naphthalene	5548	16689	22922	2684	12802	16306
2-Bromo-4-methylphenol	nd	nd	nd	45	nd	nd
Dihydrobenzofuran	nd	1254	4805	nd	1184	1518
3-Bromophenol	30	nd	nd	108	nd	nd
4-Isopropenylphenol	nd	nd	1386	nd	nd	199
1-Methylnaphthalene	129	1270	1295	209	1140	289
2-Methylnaphthalene	119	571	1695	178	598	148
4-Bromo-2-methylphenol	nd	nd	nd	37	nd	nd
Biphenyl	441	1282	2347	361	1396	238
Biphenylene	nd	2168	3563	nd	2267	390
Acenaphthylene	331	10398	15577	224	9632	17453
<i>p</i> -Methylbiphenyl	43	237	nd	96	224	62
1-Naphthyl isocyanide	nd	1027	804	nd	1072	68
2-Naphthalenol	nd	88	107	nd	101	nd
Acenaphthene	14	334	169	26	339	137
Dibenzofuran	572	190	nd	414	250	nd
Fluorene	286	5713	4152	446	6366	3687
Methylfluorene	nd	1365	720	nd	1468	97
<i>p</i> -Hydroxybiphenyl	219	2163	399	476	2478	86
Phenanthrene	1253	5254	9695	863	4834	8495
Anthracene	199	2575	3141	285	2978	2866
1-Phenylnaphthalene	50	nd	675	50	nd	344
Methylphenanthrene	42	3	351	nd	4	235
2-Phenylnaphthalene	152	11	1846	83	15	899
Fluoranthene	234	1863	1583	154	2269	1715
3-Phenanthrol	nd	6	595	nd	5	280
Pyrene	99	nd	1036	95	nd	1138
2,3-Benzofluorene	nd	3	894	nd	4	482
Triphenylene	nd	nd	349	nd	nd	200
Benzo[<i>c</i>]phenanthrene	nd	2	576	nd	2	440
chrysene	242	335	1060	160	399	917
Benzo(a)anthracene	202	612	1613	172	751	1412
Benzo(b)fluoranthene	39	nd	150	27	nd	89
Benzo(k)fluoranthene	37	176	201	32	173	123
Benzo(a)pyrene	47	116	432	40	110	416
Indeno(1,2,3-<i>cd</i>)pyrene	30	30	249	24	35	267
Dibenzo(a,h)anthracene	28	12	193	23	15	115
Benzo(g,h,i)perylene	41	11	230	33	14	201

Conesa et al. (2009) compared the emissions of PCDD/Fs (pg I-TEQ/g) during the combustion at 850 °C in fuel-rich conditions with the same horizontal reactor used in the present work for different wastes. Combustion of waste oil generates similar PCDD/F amounts as combustion of EC and EW. In the case of MC, the level of PCDD/Fs found is closer to that obtained for paper or textile wastes. In the combustion of polyvinyl chloride (PVC) and some samples of sewage sludge, much higher amounts of PCDD/Fs were obtained.

The results obtained in this work show the importance of avoiding the open burning of these types of waste, usually carried out in some countries to recover the valuable parts of the mobile phones. The main effect of an increase in combustion temperature (from

500 to 850 °C) is the increase of the amounts of chlorinated species evolved (including PCDD/Fs) with all the studied materials. The major PCDD/Fs congeners produced from mobile phone are hepta and octachlorinated. Brominated hazardous compounds can be evolved from the decomposition of e-wastes.

Comparisons of pollutant emissions have been carried out with the thermal treatment of the mobile phone components at 850 °C, observing the different results and the possible incidence of the flame-retardants and presence of copper. The toxicity of the PCDD/Fs congeners obtained in the combustion of MC is much less than from the other two wastes. Although they are not much greater, this indicates the formation of PCDD/Fs, and consequently the thermal treatment in the industrial process must be more

Table 6
Emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs.

Compound	Toxicity factor I-TEF	Toxicity factor WHO-TEF 2005	Pyrolysis (pg/g sample) 850 °C			Combustion (pg/g sample) 850 °C		
			EC	MC	EW	EC	MC	EW
2378-TCDF	0.1	0.1	0.81	6.44	1.61	7.67	2.40	26.15
12378-PeCDF	0.05	0.03	0.81	nd	18.52	41.67	1.60	66.92
23478-PeCDF	0.5	0.3	20.13	nd	27.02	88.33	4.80	nd
123478-HxCDF	0.1	0.1	7.25	nd	12.05	95.33	5.60	nd
123678-HxCDF	0.1	0.1	11.27	1.61	21.74	82.33	7.20	nd
234678-HxCDF	0.1	0.1	23.35	nd	3.22	168.00	6.40	56.15
123789-HxCDF	0.1	0.1	18.52	4.03	29.79	168.00	2.40	136.92
1234678-HpCDF	0.01	0.01	16.10	149.76	5.18	232.33	304.80	nd
1234789-HpCDF	0.01	0.01	12.08	12.88	16.10	173.33	5.60	37.69
OCDF	0.001	0.0003	31.40	nd	12.15	1868.00	228.00	300.77
2378-TCDD	1	1	0.81	1.61	3.22	2.67	2.40	7.69
12378-PeCDD	0.5	1	1.61	nd	4.03	65.33	4.80	41.54
123478-HxCDD	0.1	0.1	14.49	16.10	18.10	72.00	7.20	nd
123678-HxCDD	0.1	0.1	14.49	nd	11.83	99.00	12.80	28.46
123789-HxCDD	0.1	0.1	20.13	nd	16.91	16.00	11.20	158.46
1234678-HpCDD	0.01	0.01	35.43	nd	6.00	406.33	94.40	295.38
OCDD	0.001	0.0003	118.36	58.78	125.60	2360.00	643.20	348.46
Sum PCDD/Fs			347.02	251.21	333.05	5946.33	1344.80	1504.62
Total I-TEQ PCDD/Fs			23.53	6.11	31.6	164.76	17.72	76.4
Total WHO-TEQ PCDD/Fs			20.19	6.07	27.75	175.97	18.52	95.38
PCB-81		0.0003	5.28	4.83	nd	7.06	8.00	1.10
PCB-77		0.0001	7.88	nd	nd	5.50	60.00	nd
PCB-123		0.00003	1.34	0.16	16.10	13.60	14.40	34.40
PCB-118		0.00003	18.79	97.42	183.57	35.20	283.20	630.40
PCB-114		0.00003	0.34	2.42	0.81	25.60	0.80	9.60
PCB-105		0.00003	7.05	45.09	63.61	53.60	116.00	8.80
PCB-126		0.1	7.63	nd	nd	6.28	109.60	74.40
PCB-167		0.00003	16.44	37.04	53.95	311.20	8.80	64.00
PCB-156		0.00003	17.45	4.03	80.52	160.80	26.40	47.20
PCB-157		0.00003	3.07	0.81	11.27	20.80	18.02	83.20
PCB-169		0.03	5.45	2.42	nd	13.76	49.60	72.80
PCB-189		0.00003	6.08	57.97	309.98	137.60	72.80	729.60
Sum PCBs			96.80	252.01	719.81	790.99	767.62	1755.50
Total WHO-TEQ PCBs			0.93	0.081	0.02	1.07	12.47	9.67
Total WHO-TEQ (PCDD/Fs + PCBs)			21.12	6.15	27.77	177.04	30.99	105.05

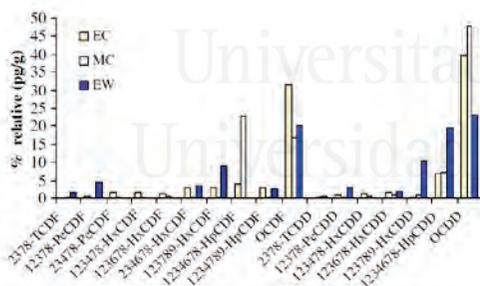


Fig. 2. 2,3,7,8-Cl-Substituted PCDD/F congener patterns for emissions from EC, MC and EW combustion at 850 °C in the laboratory reactor.

controlled than when burning only MC. Details on the possible organic compounds that can be formed under fuel-rich conditions can be also useful to analyze the performance of industrial processes treating these wastes.

Acknowledgments

Support for this work was provided by the Generalitat Valenciana (Spain) with projects Prometeo/2009/043/FEDER and ACOM2009/135, and by the Spanish MCT CTQ2008-05520.

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. *Environ. Int.* 29, 683–689.
- Altarawneh, M., Długogorski, 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.
- Balart, K., Sánchez, L., López, J., Jiménez, A., 2006. Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene mixtures from waste electric and electronic equipment. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 527–534.
- Ballschmiter, K., Braunmiller, I., Niemczyk, R., Swerev, M., 1988. 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, 995–1005.
- Barontini, E., Cozzani, V., 2006. Formation of hydrogen bromide and organobrominated compounds in the thermal degradation of electronic boards. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 77, 41–55.
- Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal. 2006. Available from: <http://www.basel.int/text/documents.html>.
- Born, J.G.P., Louw, K., Mulder, P., 1989. Formation of dibenzodioxins and dibenzofurans in homogenous gas-phase reactions of phenols. *Chemosphere* 19, 401–406.
- Cobbing, M., 2008. Toxic Tech: Not in Our Backyard. Uncovering the Hidden Flows of e-Waste. Report from Greenpeace International. <http://www.greenpeace.org/international/en/publications/reports/not-in-our-backyard-summary/>.
- 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. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 84, 95–102.
- Christmann, W., Kasiske, D., Klöppel, K.D., Partschi, H., Rotard, W., 1989. Combustion of polyvinylchloride – an important source for the formation of PCDD/PCDF. *Chemosphere* 19, 387–392.

- de Marco, I., Caballero, B.M., Chomón, M.J., Laregoiti, M.F., Torres, A., Fernández, G., Arnaiz, S., 2008. Pyrolysis of electrical and electronic wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82, 179–183.
- Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on Waste Electrical and Electronic Equipment, Official Journal of the European Commission, Brussels.
- Fiedler, H., Lau, C., Eduljee, G., 2000. Statistical analysis of patterns of PCDDs and PCDFs in stack emission samples and identification of a marker congener. *Waste Manage. Res.* 18, 283–292.
- Font, R., Moltó, J., Egea, S., Conesa, J. A., 2011. Pyrolysis and combustion of mobile phone case. *Chemosphere*. Accepted with minor revision 14-06-2011.
- Grause, G., Furusawa, M., Okuwaki, A., Yoshioka, T., 2008. Pyrolysis of tetrabromobisphenol-A containing paper laminated printed circuit boards. *Chemosphere* 71, 872–878.
- 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.
- Hall, W.J., Williams, P.T., 2007. Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling* 51, 691–709.
- Kim, K.S., Hong, K.H., Ho, Y.H., Kim, M.G., 2004. Emission characteristics of PCDD/Fs, PCBs, chlorobenzenes, chlorophenols, and pails from polyvinylchloride combustion at various temperatures. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 54, 555–562.
- Li, Y., Jiang, G., Wang, Y., Wang, P., Zhang, Q., 2008. Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in the ambient air of an E-waste dismantling area, southeast China. *Chin. Sci. Bull.* 53, 521–528.
- Moltó, J., Font, R., Conesa, J.A., 2006. Study of the organic compounds produced in the pyrolysis and combustion of used polyester fabrics. *Energy & Fuels* 20, 1951–1958.
- Moltó, J., Font, R., Gálvez, A., Conesa, J.A., 2009. Pyrolysis and combustion of electronic wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 84, 68–78.
- Ryu, J.-Y., 2008. Formation of chlorinated phenols, dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, benzenes, benzoquinones and perchloroethylenes from phenols in oxidative and copper (II) chloride-catalyzed thermal process. *Chemosphere* 71, 1100–1109.
- Ryu, J.-Y., Mulholland, J.A., Takeuchi, M., Kim, D.-H., Hatanaka, T., 2005. CuCl₂-catalyzed PCDD/F formation and congener patterns from phenols. *Chemosphere* 61, 1312–1326.
- Sidhu, S.S., Magsud, 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.
- Stannore, B.R., 2004. The formation of dioxins in combustion systems. *Combust. Flame* 136, 398–427.
- Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical/Chemical Methods. Integrated Manual. United States Environmental Protection Agency. Office of Solid Waste and Emergency Response: Washington DC, 1986.
- Tuppurainen, K.A., Ruokojärvi, P.H., Asikainen, A.H., Aatamila, M., Ruuskanen, J., 2000. Chlorophenols as precursors of PCDD/Fs in incineration processes: correlations, pls modeling, and reaction mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4958–4962.
- 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. *Toxicol. Sci.* 93, 223–241.
- Williams, P., 2010. Valorization of printed circuit boards from waste electrical and electronic equipment by pyrolysis. *Waste Biomass Valor.* 1, 107–120.
- Yu, X.Z., Gao, Y., Wu, S.C., Zhang, H.B., Cheung, K.C., Wong, M.H., 2006. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at Guiyu area of China, affected by recycling of electronic waste using primitive technologies. *Chemosphere* 65, 1500–1509.



ANEXO III

Artículo III. Polyvinyl Chloride and Halogen-free Electric Wires Thermal Decomposition.

CONESA, J.A.; MOLTÓ, J.; FONT, R.; EGEA, S.

Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, volume 49, issue 22, pages 11841-11847.

Polyvinyl Chloride and Halogen-free Electric Wires Thermal Decomposition

Juan A. Conesa,* Julia Moltó, Rafael Font, and Silvia Egea

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

A kinetic model for the pyrolysis and combustion of PVC and halogen-free electric wires has been obtained. One set of parameters can explain all the experiments at the different atmospheres and at the three different heating rates used. Thermal analysis of different parts of the cable, cover, insulation and conductive metal, both separately and combined, has allowed for understanding of the interaction between the different materials.

1. Introduction

Many types of electric wire are produced for requirements of measurement, regulation, data transmission, electrical drives, high voltage applications, etc. Those electric wires consist of one or several metal circuit lines and layers of plastic insulation. The most commonly used conductors are copper and aluminum, while the preferred insulating material is polyvinyl chloride (PVC), polyethylene (PE), rubber, and paper.¹

Electric wires are designed and manufactured for many years of problem-free operation, normally in the range of 10–30 years. However, it is clear that, for a variety of reasons, these electric wires will reach a point at which they can no longer operate—the “end of life” or EOL.² Considering the large global production of wires, it is necessary to consider measures, actions, and decisions that need to be taken on the fate of these electric wires to avoid an unceasingly negative environmental impact of this product.

To this regard, the latest Electrical and Electronic Equipment Waste Directive³ promotes the reuse, recycling, and recovery of these wastes as well as the collection of electrical and electronic wastes as a separate waste stream, which enhances the prospects for economic recycling.⁴

Today, electric wire is recovered because of the high value of the metal, and the remaining polymer is generally regarded as waste. Thermal disposal and especially incineration is a desired and a viable alternative for plastic waste and is often used in industrialized countries but is on the back foot of a more popular option, landfilling, which is at present the most common disposal method, although contrary to the guidelines of the new rules.⁵

The most problematic component in the cable plastic waste is the PVC fraction. When PVC burns, hydrogen chloride is formed and the heat of combustion is low. This is the reason why PVC has been used in applications in which fire protection is required. Nevertheless, pyrolysis and combustion of PVC produce benzene, hydrocarbons, and chlorinated hydrocarbons, such as chlorobenzenes, precursors of polychlorinated dibenzodioxins, dibenzofurans, and biphenyls which are very toxic emissions. PVC decomposition releases about 58% HCl in an autocatalytic dehydrochlorination step occurring in the 210–360 °C temperature range, so this could be an important problem of corrosion to consider.⁶

Thermal decomposition of pure PVC has been widely studied by many researchers. Some works are found concerning analysis of PVC by thermogravimetric techniques, since they provide very useful information about kinetic reaction parameters like

activation energies, pre-exponential factors, reaction orders, number of processes involved, etc. Aracil et al.⁷ proposed a simplified kinetic model to describe both pyrolysis and combustion of pure PVC at different atmospheres and heating rates. Other authors^{8–12} based their models on chemical decomposition mechanisms and analysis of the evolved products, but, as will be pointed out later, the model presented in the present work is concerned with the total weight loss and is a correlation model.

Brebu et al.⁶ studied the natural aging of PVC insulation for electrical cables to determine their further use as feed in reprocessing or energy recovery. An interesting kinetic analysis of PVC (waste and virgin material) decomposition in a helium atmosphere was made using a model constituted by several competitive (parallel) and/or consecutive reactions. The kinetic parameters and the yield coefficients of each apparent reaction were determined.

Benes et al.¹³ determined the thermal behavior of PVC cable insulation in forms as supplied and as chemically treated with organic solvents to remove plasticizers. Oxidative decomposition was carried out and nonisothermal kinetic parameters were obtained.

2. Experimental Section

2.1. Materials. Two kinds of commercial electrical wires (supplied by General Cable Co.) have been used in this study: A PVC electric wire (designated as P) and a special fire-resistant and halogen-free electric wire (designated as H). For the halogen-free electric wire the material used in the cover (or jacket) is a mixture of polyethylene, a thermoplastic elastomer, and aluminum trihydroxide (PE-TPE-ATH), and for the insulation the material used is a silicone rubber. In the PVC cable the cover represents 41% of the total weight and the conductor represents 50%. The insulation of the PVC electric wire is a reticulated polyethylene. In halogen free cable the cover represents 36% of the total weight and the conductor represents 44%. For both types of wires the conductor is copper.

Elemental analysis of the major components was carried out in a Perkin-Elmer 2400. The concentration of the rest of the elements was measured using a model TW 1480 automatic sequential spectrometer X-ray fluorescence that gives semi-quantitative results. Table 1 shows the results of these analyses. Prior to the analyses, the different parts of the electric wires were shredded to a particle size of 3–6 mm. The two types of materials use the same metal for conducting (copper); because of that a mixture of the metal of the two wires was analyzed.

To obtain information about functional groups, and therefore of the polymers present in the different parts of the cables, FTIR analyses were carried out in a BRUKER IFS 66 FT-IR

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: ja.conesa@ua.es. Tel.; +(34) 96 590 38 67. Fax; +(34) 96 590 38 26.

Table 1. Analysis of the Different Parts of the Electrical Wires (P1 and H1 = Covers; P2 and H2 = Insulating Materials; P3 and H3 = Conductor, Values Given in wt %)^a

	ultimate analysis					
	P1	P2	H1	H2		
C	44.55	85.08	29.81	15.29		
H	5.75	14.35	7.13	3.74		
S	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
N	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
O and ash (by difference) (wt %)	49.70	0.57	63.06	80.97		

	fluorescence analysis					
	P1	P2	H1	H2		
MgO (wt %)	0.08	nd	2.63	0.19	Mg (wt %)	0.73
Al ₂ O ₃ (wt %)	0.92	nd	50.96	1.81	Al (wt %)	0.14
SiO ₂ (wt %)	0.47	0.53	6.11	72.02	Si (wt %)	1.93
CaO (wt %)	17.80	nd	0.15	0.24	P (wt %)	0.82
Fe ₂ O ₃ (wt %)	nd	nd	0.13	0.22	S (wt %)	0.06
Zn	nd	nd	2.54	3.39	Ca (wt %)	0.24
As	nd	nd	0.05	nd	Cu (wt %)	96.00
Pb	nd	nd	0.49	nd		
SO ₃	0.10	nd	nd	0.14		
K ₂ O	nd	nd	nd	0.74		
TiO ₂	nd	nd	nd	1.76		
Cu	1.06	nd	nd	0.06		
Rb	nd	nd	nd	0.01		
Ce	nd	nd	nd	0.40		
Cl	29.04	nd	nd	nd		
Zn	0.04	0.03	nd	nd		
Bi	nd	nd	nd	0.18		

^a nd = Not detected.

spectrometer equipped with platinum ATR (attenuated total reflectance) cell that simplifies the infrared analysis of solid samples. Because of the complexity of some samples (complex mixture of different polymers and other materials), it was rather difficult to identify individual polymers, and it was not possible

to extract quantitative information. The FTIR-ATR spectra of the different materials are present in Figure 1a–d.

For the samples P1 (PVC wire cover) and P2 (insulating material in the PVC wire) the obtained spectra match with the spectra of polyvinyl chloride and polyethylene included in the National Institute of Standards and Technology FTIR database.

Figure 2c shows the PE band (around 3000 cm⁻¹) of the material used in the cover of halogen-free electric wire. Other bands reveal the complex mixture present in this material.

Figure 2d shows that the Si–O–Si backbone produces a broad band with two maxima around 1004 cm⁻¹. The methyl deformation band at 1258 cm⁻¹ is strong and sharp, and the methyl rock with contribution from the Si–C stretch at 786 cm⁻¹ is also strong.

Runs for the TG analysis were carried out on a Mettler Toledo thermobalance model TGA/SDTA851c/LF/1600. This apparatus has a horizontal furnace and a parallel-guided balance. In this way, positioning of the sample has no influence in the measurement, and flow gas perturbation and thermal buoyancy are minimized.

The atmosphere used was helium with a flow rate of 100 mL min⁻¹ for the pyrolysis runs. Mixtures of helium and oxygen 9:1 and 4:1 were used in the combustion experiments, while the total flow rate was kept constant at 100 mL min⁻¹. The sample temperature was measured with a thermocouple directly attached to the sample holder. Dynamic experiments were carried out at heating rates of 5, 10, and 20 K min⁻¹, from the room temperature up to 1000 K.

Table 2 shows a scheme of the different TG runs carried out and the different conditions used. In the experiments where only one material was used the sample was shredded to a particle size of 3–6 mm and the amount of sample used was around 5 mg. These types of samples were spread on a platinum sample holder of 6 mm Ø. For the other TG runs, the cables were cut

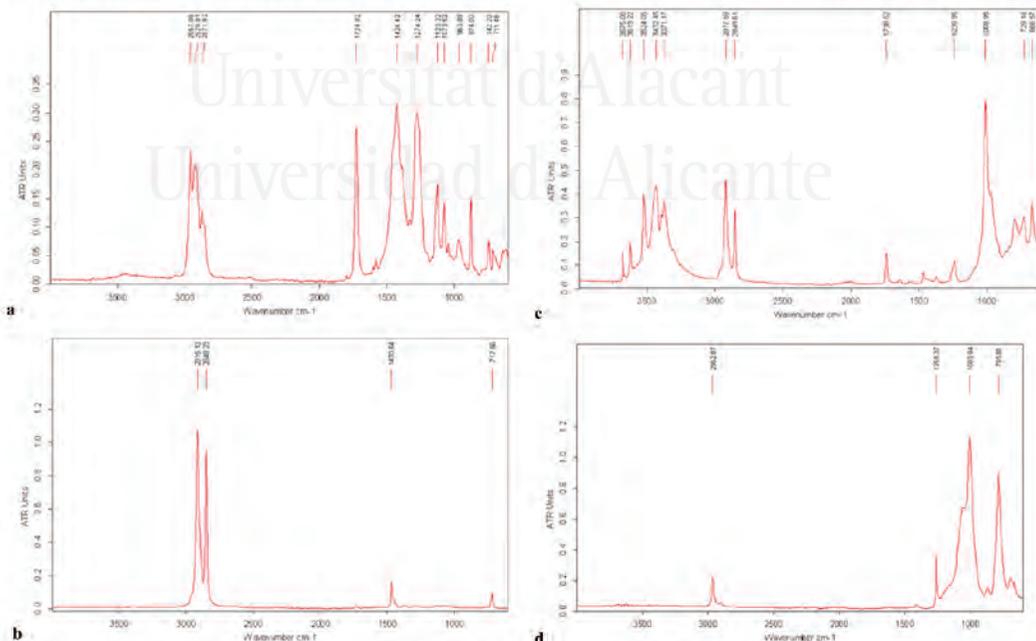


Figure 1. FTIR-ATR spectra of the different parts of the cables: (a) P1 PVC; (b) P2 PE; (c) H1 PE-TPE-ATH; (d) H2 silicone rubber.

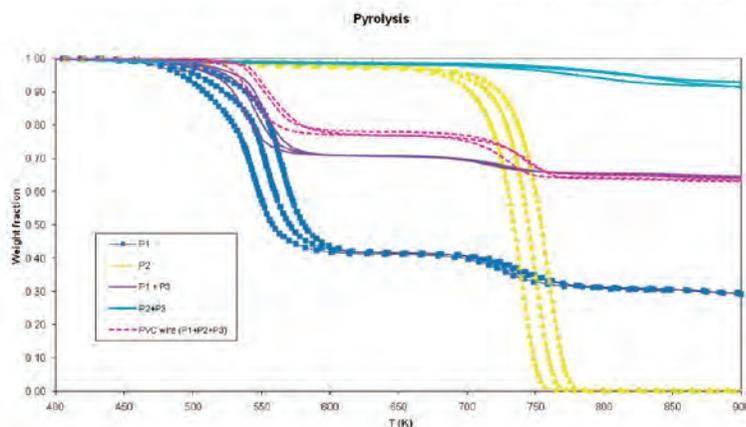


Figure 2. Decomposition of the different parts of the PVC electric wire and of the complete cable in the presence of helium (pyrolysis runs).

Table 2. Different TG Runs Performed^a

heating rates (K min ⁻¹)	atmospheres	PVC cable	halogen-free cable
5, 10, 20	He	P1	H1
	He/O ₂ = 4:1		
	He/O ₂ = 9:1		
5, 10, 20	He	P2	H2
	He/O ₂ = 4:1		
	He/O ₂ = 9:1		
5, 10, 20	He	P1 + P2 + P3	H1 + H2 + H3
	He/O ₂ = 4:1		
	He/O ₂ = 9:1		
5, 10, 20	He	P1 + P3	H1 + H3
	He/O ₂ = 4:1		
	He/O ₂ = 9:1		
5, 10, 20	He	P2 + P3	H2 + H3
	He/O ₂ = 4:1		
	He/O ₂ = 9:1		

^a Total number of TG runs performed = 5 materials × 2 wires × 3 heating rates × 3 atm = 90. P1 and H1 = covers; P2 and H2 = insulating materials; P3 and H3 = conductor.

in slices including cover, insulation, and conductor or only including two parts (cover and conductor, or insulation and conductor), and around 280 mg of sample was spread on a platinum sample holder of 12 mm Ø.

3. Results and Discussion

Figures 2 and 3 present the decomposition of different isolated parts of the PVC electric wire, in helium atmosphere and 20% He/O₂ atm and 3 heating rates used in the present study, compared to the decomposition of the complete electric wire (all three parts). Figures 4 and 5 show the same in the case of halogen-free (HF) wire.

Note that in the runs performed in the presence of oxygen, part of the copper could be oxidized to CuO, and that the weight loss/gain curve for this process logically is part of the total weight loss curve.

In the case of PVC cable (Figures 2 and 3) it should be noted that the decomposition of the complete wire is given in three different processes, more or less marked. We can also observe that the decomposition in the presence of oxygen is an "oxidative pyrolysis" type,¹⁴ since the first stages of decomposition are coincident with those observed in the pyrolysis runs. Further-

more, not great differences between the decompositions at 10 and 20% oxygen atmospheres were obtained.

If curves P1 + P3 (PVC cover and conductor) and P1 (only PVC cover) are compared, it is observed that in the absence of oxygen, the temperature of decomposition in both cases is similar, so the presence of the metal does not considerably affect the decomposition. Of course there are differences in the total weight loss, because the copper is not oxidized at these temperatures. Also, it is observed that in the presence of oxygen, the metal action is much more important, specifically in the stages occurring at higher temperatures (it does not appear to affect the first stages).

If curves P1 + P2 + P3 (complete PVC wire) and P1 + P3 (with no insulating material) are compared, it is observed that both decompositions take place in three stages (or fractions), but the third process is given at a much higher temperature than that of the insulating material. Indeed, the decomposition of the insulating material (P2) and PVC cover (P1) takes place simultaneously. Also, the other two processes are not affected; that is, the presence of the insulating material does not modify the behavior of the other materials during the thermal decomposition.

The thermal decomposition of polyethylene (part of P2 in Figures 2–3) has been previously studied.^{15–17} When a material that melts before its decomposition is oxidized, a complex variety of reactions are produced, and the decomposition curves could present unusual shapes. Comparing the decomposition of this part P2 with the one obtained in the presence of metal (P2 + P3) it is remarkable that no significant differences are observed, showing no interaction at least at the proportions present in the cable.

If we examine the behavior of halogen-free (HF) electric wire (Figures 4–5) it is remarkable that the decomposition of the complete wire is also given in three different processes, more or less marked. Furthermore, the decomposition in the presence of oxygen is an "oxidative pyrolysis" type, and that there are no notable differences between the decompositions in 10 and 20% oxygen atmospheres, as has been detected for the PVC wire.

If curves H1 + H3 (HF cover and metal) and H1 (only HF cover) are compared, it is observed that in the absence of oxygen, the presence of the metal slightly accelerates the decomposition. Moreover, in the presence of oxygen the

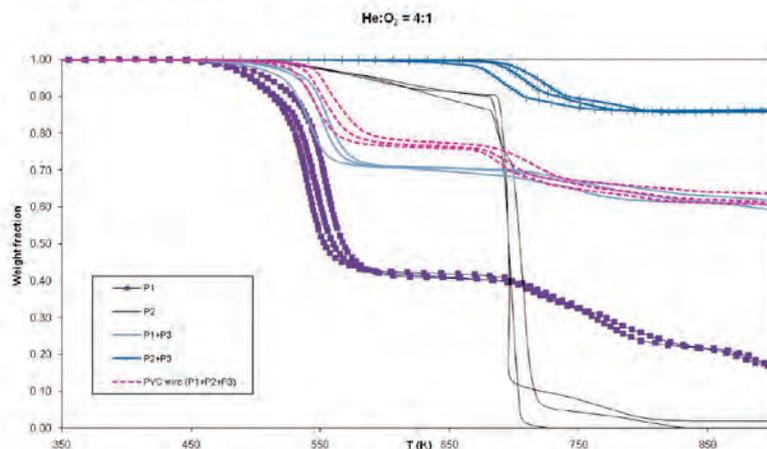


Figure 3. Decomposition of the different parts of the PVC electric wire and of the complete cable in the presence of He/O₂ = 4:1.

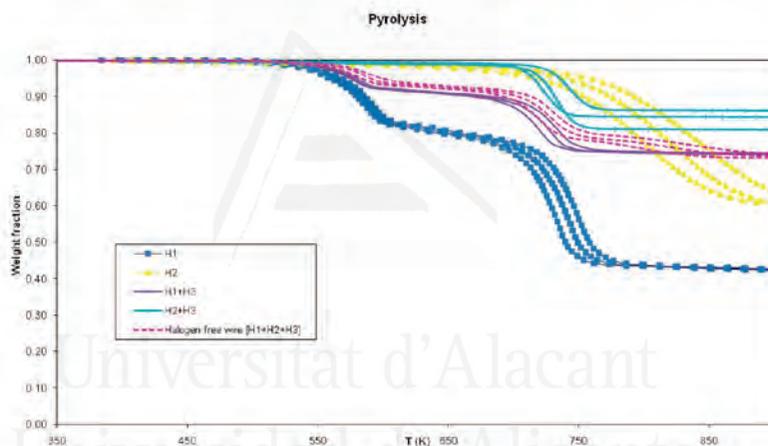


Figure 4. Decomposition of the different parts of the halogen-free electric wire and of the complete cable in the presence of helium (pyrolysis runs).

behavior is similar to that of PVC electric wire, presenting a more important effect of the metal.

If curves H1 + H2 + H3 (complete HF wire) and H1 + H3 (with no isolating material) are compared, it is observed that for or the H1 + H3 run the third process (attributable to the decomposition of the isolating material) is not observed, and that the other two processes are not affected; that is, the presence of the isolating material does not modify the behavior of the other materials during the thermal decomposition.

Finally, when comparing the pyrolysis curves obtained with the insulating materials (P2 and H2) with the ones obtained in the presence of the metal (P2+P3 and H2+H3) it is remarkable that the interaction between both materials is stronger in the case of halogen-free electric wire (silicone rubber and copper), where the temperature of decomposition is advanced ca. 100 °C in the presence of conducting copper. In the case of PVC wire the interaction P2–P3 (reticulated polyethylene–copper) is much less, and the temperature of decomposition scarcely varies.

Figure 6 presents a comparison of the runs performed with the complete electric wires at 5 K min⁻¹, for discussion. Comparing the decomposition of PVC and HF electric wires, it is remarkable that HF decomposes at a higher temperature than the PVC. This is probably because the HF is impregnated with flame retardant components in order to avoid a rapid propagation in case of fire. The material used for the fabrication of HF wire is a fire proof thermoplastic olefin, as stated in the experimental section, presenting a beneficial protection against increasing temperatures.

3.1. Kinetic Study. Mathematical Treatment of the Data. Different kinetic models were applied in order to simultaneously fit all TG curves under dynamic conditions at heating rates of 5, 10, and 20 K min⁻¹. The range of temperatures used for the kinetic calculation was the complete range of decomposition, that is, 350–900 K. Above this temperature, there are no other processes.

The data in each data file have been selected in such a way that the distance between the points in the $w-T$ space are

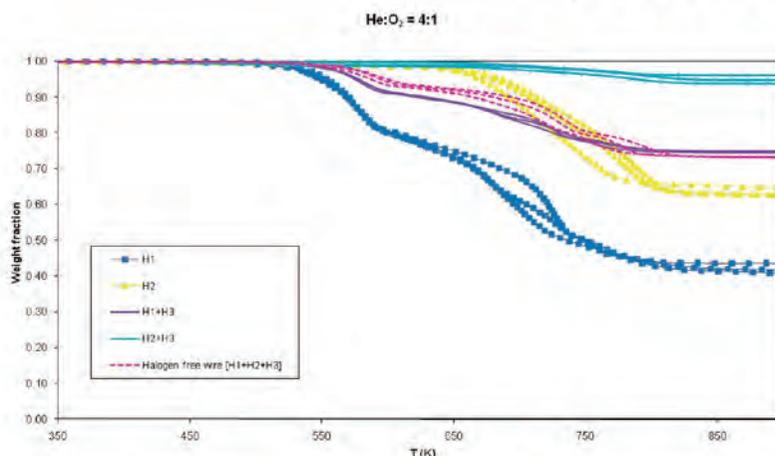


Figure 5. Decomposition of the different parts of the halogen-free electric wire and of the complete cable in the presence of $\text{He}/\text{O}_2 = 4:1$.

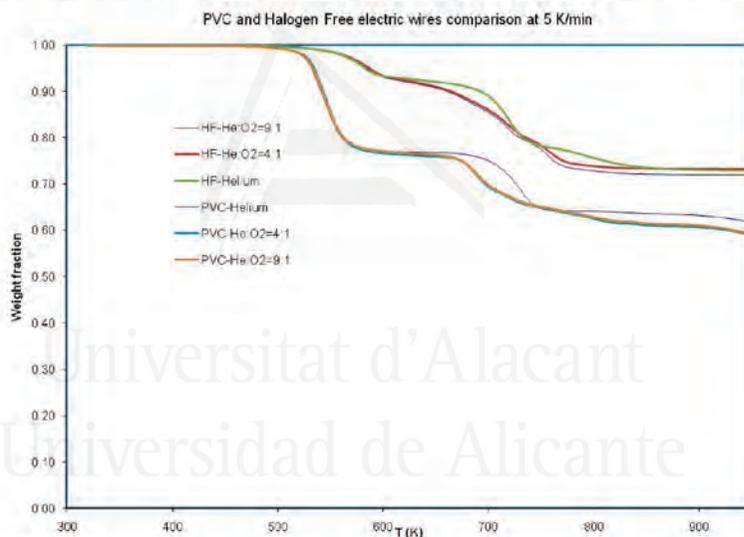


Figure 6. Comparison of the decomposition at 5 K/min of the different electric wires (PVC and HF-halogen-free) at the different atmospheres studied.

constant, in order to avoid erroneous kinetic parameters. Other considerations were taken into account when selecting experimental points according to previous work.¹⁸

To obtain a single set of parameters for the pyrolysis of each material all the runs were correlated to the same set of parameters. The calculated values were obtained by integration of the differential equations presented in the kinetic model, by the explicit Euler method, but considering and testing that the intervals of time are small enough so the errors introduced are negligible. The optimization method of the function Solver in a Microsoft Excel spreadsheet was used to minimize the differences between experimental and calculated weight loss and their derivatives. The objective function (OF) to minimize was the sum of the square differences between experimental and calculated weight loss values or, in some cases, their derivatives with respect to temperature. As it has been shown,¹⁹

the use of dw/dT instead of dw/dt in the optimizations allows a better comparison of the runs performed at different heating rates.

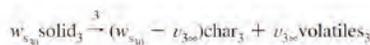
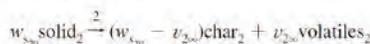
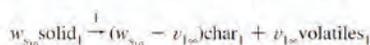
$$\text{OF} = \sum_j \sum_t [X_{\text{exp},t_j} - X_{\text{calcd},t_j}]^2 \quad (1)$$

where i represents the experimental data at time t in the experiment with a heating rate j .

The value of X_{exp,t_j} or X_{calcd,t_j} represents the weight loss fraction (w) or its derivative (dw/dT) in the experimental and calculated data, respectively.

Pyrolysis Model. The kinetic model proposed for the pyrolysis of each electric wire could be interpreted considering each material formed by three independent parts, each one following an independent reaction, as follows:

11846 Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 49, No. 22, 2010



In the previous reactions, solid₁, solid₂ and solid₃ refer to different fractions or components of the original material, "volatiles_{*i*}" are the gases and condensable volatiles evolved in the corresponding reactions (*i* = 1–3), and "char_{*i*}" is the char formed in the decomposition of each solid_{*i*} (*i* = 1–3). On the other hand, the small letters represent the yield coefficients representative of each reaction, and consequently it is considered not to be changing with time and 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_{1s_i}* is the yield coefficient for the volatiles_{*i*} and *v_{2s_i}* is the mass fraction of volatiles. The different initial mass fraction of the components (*w_{s₀}*) are related so the following must be fulfilled:

$$\sum_{i=1}^3 w_{s_{i0}} = 1 \tag{2}$$

Considering a *n*th order kinetic decomposition, the kinetic equations for the pyrolysis runs can be expressed as follows:

$$-\frac{dw_{s_i}}{dt} = k_i w_{s_i}^n \quad \text{or} \quad \frac{dV_i}{dt} = k_i (V_{i\infty} - V_i)^n \tag{3}$$

with the kinetic constants following the Arrhenius equation:

$$k_i = k_{a0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad i = 1 \text{ to } 3 \tag{4}$$

In the equations, *V_i* and *V_{i∞}* represent the volatiles evolved from the decomposition of each fraction, and the maximum yield of volatiles that can be obtained, respectively.

Table 3. Kinetic Parameters for the Decomposition of PVC Electric Wire in Different Atmospheres (Helium, He/O₂ = 4:1 and He/O₂ = 9:1), and Ratios between Pre-Exponential Factors. All Heating Rates Are Fitted Using the Same Kinetic Parameters

	fraction 1	fraction 2	fraction 3
<i>k_{a0}</i> , pyrolysis (min ⁻¹)	0.4068	5.93 × 10 ⁹	1.196 × 10 ¹²
<i>k_{a0}</i> , comb 4:1 (min ⁻¹)	0.3564	5.05 × 10 ⁹	4.13757 × 10 ¹²
<i>k_{a0}</i> , comb 9:1 (min ⁻¹)	0.2648	5.47 × 10 ⁹	3.9749 × 10 ¹²
<i>E</i> (kJ mol ⁻¹)	40.23	126.39	199.43
<i>n</i>	1	1	1
<i>w_{s₀}</i>	0.227	by difference	0.220
ratio (<i>k_{a0}</i> , pyrolysis)/(<i>k_{a0}</i> , comb 4:1)	1.141	1.175	0.289
ratio (<i>k_{a0}</i> , pyrolysis)/(<i>k_{a0}</i> , comb 9:1)	1.536	1.085	0.300

For the optimization of 9 TG runs (approximately 900 experimental points), 11 parameters were obtained (3 × *E_i*, 3 × *k_{a0}*, 3 × *n_i* and 2 × *w_{s₀}*). In most cases it was reduced to 8 because a first order reaction scheme was enough to fit the data, as will be demonstrated later.

Combustion Model. The model proposed to explain the thermal decomposition of both materials in the presence of oxygen is the same that has been considered in the case of pyrolysis runs, but with different values of the kinetic constants.

To obtain a single set of parameters for the combustion of each material, all the runs were correlated to the same set of parameters by a similar procedure explained with the correlation of the pyrolysis data. For all the fractions (1–3), the same values of apparent activation energy and reaction order obtained under a helium atmosphere have been considered, but the pre-exponential factor could change due the presence of the oxygen. With all these considerations, acceptable correlations of the data are obtained.

Results of the Kinetic Study. Figure 7 presents the results of the fitting of the decomposition of the PVC electric wire at three heating rates in the three atmospheres used in the present study. The model used for the fitting is explained above, considering only first order reactions. The corresponding kinetic parameters are presented in Table 3. These results reflect that during the decomposition of the PVC wire, a first decomposition stage is produced contributing 22.7% to the total weight loss. Also, the second stage is contributing 55.3%, and the third one contributes 22.0%. This last curve should mainly correspond to the most fire-resistant part of the cable that is the insulating material (reticulated polyethylene in this case).

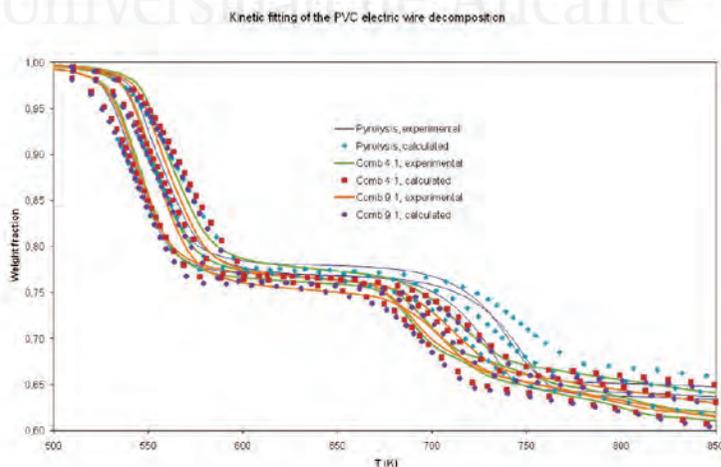


Figure 7. Kinetic fitting of the PVC electric wire decomposition in the three atmospheres used and at the three heating rates (detailed).

Table 4. Kinetic Parameters for the Decomposition of Halogen-Free Electric Wire in Different Atmospheres (Helium, He/O₂ = 4:1 and He/O₂ = 9:1), and Ratios Between Pre-Exponential Factors. All Heating Rates Are Fitted Using the Same Kinetic Parameters

	fraction 1	fraction 2	fraction 3
k_p , pyrolysis (min ⁻¹)	3.378×10^{15}	2.430×10^6	1.973×10^9
k_b , comb 4:1 (min ⁻¹)	5.117×10^{11}	8.319×10^5	2.526×10^9
k_b , comb 9:1 (min ⁻¹)	7.074×10^{10}	3.833×10^6	5.100×10^{14}
E (kJ mol ⁻¹)	243.92	97.72	127.06
n	1	1	1
w_{90}	0.431	by difference 0.270	
ratio (k_b , pyrolysis)/(k_b , comb 4:1)	6.601×10^3	2.921	7.814×10^{-5}
ratio (k_b , pyrolysis)/(k_b , comb 9:1)	4.775×10^6	0.634	3.870×10^{-10}

The corresponding data for halogen-free wire is shown in Table 4. From this data, this cable decomposes 27.0% in the first stage, 43.1% in the second, and the rest in the third stage. This last decomposition should mainly correspond to the decomposition of the insulating material (silicone rubber) that contributes 20% of the weight of the cable.

For both materials we have tried to perform a fitting of the reaction order as well. Results are omitted but it was concluded that the first order kinetics is describing the process well. In both cases, orders on the range of 0.9–1.3 were obtained at the minimum of the objective function, with similar constants to those presented above.

4. Conclusions

A kinetic model for the pyrolysis and combustion of PVC and halogen-free electric wires has been obtained. One set of parameters can explain all the experiments at the different atmospheres and at the three different heating rates used. Thermal analysis of different parts of the cable, cover, insulation, and conductive metal, both separately and combined, has allowed for understanding of the interaction between the different materials.

5. Acknowledgments

Support for this work was provided by Generalitat Valenciana, Spain, with projects Prometeo/2009/043 and ACOM2010/043, and by the Spanish MCT CTQ2008-05520.

Literature Cited

- (1) Sheih, S. W.; Tsai, M. S. Hot water separation process for copper and insulating material recovery from electric cable waste. *Waste Manage. Res.* **2000**, *18* (5), 478–484.
- (2) Hagstrom, B.; Hampton, R. N.; Helmesjol, B.; Hjertberg, T. Disposal of cables at the "end of life": some of the environmental considerations. *IEEE Electr. Insulat. Mag.* **2006**, *22* (2), 21–30.

Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 49, No. 22, 2010 11847

- (3) Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on waste electrical and electronic equipment. *Official J. Eur. Parliament Comm.* **2003**; L37, 24.
- (4) Molto, J.; Font, R.; Galvez, A.; Conesa, J. A. Pyrolysis and combustion of electronic wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *84* (1), 68–78.
- (5) Kantarelis, E.; Donaj, P.; Yang, W.; Zabanitoutou, A. Sustainable valorization of plastic wastes for energy with environmental safety via high-temperature pyrolysis (HTP) and high-temperature steam gasification (HTSG). *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167* (1–3), 675–684.
- (6) Brebu, M.; Vasile, C.; Rovana Antonie, S.; Chiriac, M.; Precup, M.; Yang, J.; Roy, C. Study of the natural ageing of PVC insulation for electrical cables. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *67* (2), 209–221.
- (7) Aracil, I.; Font, R.; Conesa, J. A. Thermo-oxidative decomposition of polyvinyl chloride. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *74* (1–2), 215–223.
- (8) Wu, C.-H.; Chang, C.-Y.; Hor, J.-L.; Shih, S.-M.; Chen, L.-W.; Chang, F.-W. Two-stage pyrolysis model of PVC. *Can. J. Chem. Eng.* **1994**, *72* (4), 644–650.
- (9) Starnes Jr, W. H. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Prog. Polym. Sci. (Oxford)* **2002**, *27* (10), 2133–2170.
- (10) Marongiu, A.; Faravelli, T.; Bozzano, G.; Dente, M.; Ranzi, E. Thermal degradation of poly(vinyl chloride). *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2003**, *70* (2), 519–553.
- (11) Lattimer, R. P.; Kroenke, W. J. mechanisms of formation of volatile aromatic pyrolyzates from poly(vinyl chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27* (4), 1355–1366.
- (12) Marongiu, A.; Faravelli, T.; Ranzi, E. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of vinyl polymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78* (2), 343–362.
- (13) Bene, M.; Plaek, V.; Matuschek, G.; Ketrup, A. A.; Gyryov, K.; Emmerich, W. D.; Balek, V. Lifetime simulation and thermal characterization of PVC cable insulation materials. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *82* (3), 761–768.
- (14) Font, R.; Fullana, A.; Conesa, J. A.; Llavador, F. Analysis of the pyrolysis and combustion of different sewage sludges by TG. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58–59*, 927–941.
- (15) Conesa, J. A.; Marcilla, A.; Font, R.; Caballero, J. A. Thermo-gravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1996**, *36* (1), 1–15.
- (16) Conesa, J. A.; Font, R.; Fullana, A.; Martin-Gullon, I.; Aracil, I.; Galvez, A.; Molto, J.; Gomez-Rico, M. F. Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *84* (1), 95–102.
- (17) Font, R.; Aracil, I.; Fullana, A.; Conesa, J. A. Semivolatile and volatile compounds in combustion of polyethylene. *Chemosphere* **2004**, *57* (7), 615–627.
- (18) Caballero, J. A.; Conesa, J. A. Mathematical considerations for nonisothermal kinetics in thermal decomposition. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *73* (1), 85–100.
- (19) Reyes, J. A.; Conesa, J. A.; Marcilla, A. Pyrolysis and combustion of polycoated cartons: Kinetic model and MS-analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58–59*, 747–763.

Received for review June 11, 2010

Revised manuscript received September 6, 2010

Accepted September 15, 2010

IE101265E



ANEXO IV

Artículo IV. Decomposition of two types of electric wires considering the effect of the metal in the production of pollutants.

CONESA, J.A.; EGEA, S.; MOLTÓ, J.; ORTUÑO, N.; FONT, R.

Chemosphere, 2013, volume 91, issue 2, pages 118-123.



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Decomposition of two types of electric wires considering the effect of the metal in the production of pollutants

Juan A. Conesa^{*}, Silvia Egea, Julia Moltó, Nuria Ortuño, Rafael Font

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

HIGHLIGHTS

- ▶ Halogen-free and PVC wires are studied at different decomposition conditions.
- ▶ Runs are performed in the presence and in the absence of the metal conductor.
- ▶ Analysis of the pollutants emitted is done.
- ▶ Important differences were found at the different experimental conditions.
- ▶ Metal enhances chlorinated compounds emission while decreases aromatics.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 July 2012

Received in revised form 22 October 2012

Accepted 4 November 2012

Available online 8 December 2012

Keywords:

WEEE
Cables
Dioxins
PAHs
PCBs
Combustion

ABSTRACT

Combustion runs at 700 °C in a horizontal laboratory furnace were carried out on two different electric wires (PVC and halogen-free wire). Tests were performed in the presence and in the absence of the metal conductor of the wires. The analyses of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), chlorobenzenes (CBzs), chlorophenols (CPhs), mono- to octa-chlorodibenzo-p-dioxin and dibenzofurans (PCDD/Fs), and dioxin-like PCBs are shown. Regarding semivolatile compounds, PAHs production decreases in the presence of metal, while a higher amount of chlorinated compounds are emitted. Respect to the PCDD/Fs, the PVC wire in the presence of metal presents the highest emission, with a much more emission of furans than dioxins. The maximum emission is with 2 or 3 chlorine atom PCDD/Fs. PCBs emission correlates with PCDD/F production and represents 3–4% of total toxicity, determined by using WHO2005 factors. © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The wire and cable industry manufactures a wide range of products that support a multitude of applications. Some of the major markets are communication cables, power and cable wire, automotive wiring, control and signal cables, and building wiring. Generally wires differ in conducting and isolation materials. The classic conductor material has been copper but aluminum is also used frequently today.

Many wire insulation and covering compositions contain materials, such as lead, halogenated compounds, and other compounds, that impart electrical insulation and fire performance properties. Specifically, fire retardants are used to avoid the propagation of fire. One of the most frequently used types of fire retardant, Halogenated Flame Retardants (HFRs), have been proven to be a hazard

to human life and environment, which has led to regulations on their use with the ultimate goal of removing from the market.

Recently, The European Parliament has considerate to review the Restriction of Hazardous Substances (RoHS) Directive to include compounds not previously covered by the legislation such as PVC and some HFRs in electronic equipment. The former directive is closely related to the directive on Waste Electrical and Electronic Equipment also known as WEEE directive (2003). WEEE directive promotes the reuse, recycling, and recovery of these wastes as well as the collection of electrical and electronic wastes as a separate waste stream, which enhances the prospects for economic recycling. In this sense, End-Of-Life (EOL) communications and low-voltage cables are valuable because these consist of approximately 50% copper by weight. The high price of copper ensures that an estimated 95% of EOL cable and wire is recycled.

In traditional metal recycling, physical techniques are used to separate metals and plastics. The result of this operation is a waste formed by a single mixed fraction of different polymers (PVC, PE, LLDPE, HDPE, PP, etc.). Until now plastic fractions of EOL cables

^{*} Corresponding author. Tel.: +34 96 590 38 67; fax: +34 96 590 38 26.
E-mail address: ja.conesa@ua.es (J.A. Conesa).

have been landfilled because it was considered as a waste product with low value; however, today it is known that this waste has a great value and it is suitable for recycling, by material, chemical or energy recovery. In all cases previous polymer separation is advisable. Material recovery is an attractive option for PVC; whereas either material or energy recovery are equally attractive for polyolefin waste (Hagstrom et al., 2006).

Thermal treatment of PVC wastes it is a problematic way of recovery. Besides hydrogen chloride, chlorinated aromatic compounds are evolved during pyrolysis or combustion of PVC, such as chlorobenzenes (CBzs), chlorophenols (CPhs), chlorobiphenyls (PCBs) and, polychlorodibenzo-p-dioxins and polychlorodibenzofurans (PCDD/Fs) (Aracil et al., 2005). This could be especially alarming when the process is uncontrolled. Illegal recycling, open burning at landfills or accidental fires involves a serious damage to health and to environment. Moreover, when copper is present during combustion process, a catalytic formation of chlorinated compounds and dioxins, both in gas and solid phases, from phenols have been observed (Stannmore, 2004; Ryu et al., 2005; Ryu, 2008; Altarawneh et al., 2009).

Behavior of cables and wires considering their heat release has been previously studied (Hirschler, 1994), showing that cables with excellent fire performance can be made by using a variety of materials, so that it would seem to follow that it is important to specify fire performance and leave material choice to manufacturers.

There is not extensive information of the emissions from thermal degradation processes of electric wires in oxidative atmosphere, and less in the presence of conductive metal (Chaalal et al., 1997; Thibert and Gautier, 1999; Gullett et al., 2007; Kantarelis et al., 2009). The present work aims to extend the information in this issue providing the basis for the analysis of environment impact and development of new products, taking special interest on the effect of the metal on the decomposition and the previsible differences between PVC and halogen-free wires.

2. Material and methods

2.1. Electrical wires

Supplied by General Cable, Co., two kinds of commercial cables have been employed in this work. The first one is a common wire (designed as P), with PVC cover and reticulated polyethylene as insulation. The second one is a special fire-resistant and halogen-free wire (designed as H). Fig. 1 shows the scheme of electrical wire, the composition of the two materials used and the weight percentage of each part. As we can see in Fig. 1, the material used in the cover (or jacket) of the halogen free wire is a mixture of polyethylene, a thermoplastic elastomer, and aluminum trihydroxide (PE-TPE-ATH). Elemental analysis of the wires and some more details can be found in a previous work (Conesa et al., 2010). To ensure the homogeneity, the samples were crushed (1–3 mm) using a laboratory blender by DINKO, 8010 model (DINKO, Barcelona, Spain).

In order to study the effect of the presence of copper during the decomposition, for each kind of wire two different samples were prepared: one consisting of the plastic parts, named P1 + P2 and

H1 + H2, and the other one representing the entire wire named P1 + P2 + P3 and H1 + H2 + H3, where P3 and H3 refers to the metal (see Fig. 1).

2.2. Experimental system

Experiments were performed in a moving tubular reactor which consists in a quartz tube (10 mm wide), where the material is introduced uniformly along. This tube is introduced in a horizontal furnace, maintained at the desired temperature, at constant velocity using a horizontal actuator. Fig. SM-1 (Supplementary information) shows a scheme of the experimental system. More details of the equipment can be found elsewhere (Barneto et al., 2009; Conesa et al., 2011). In all runs the temperature of the oven was 700 °C. Synthetic air was introduced parallel to the sample, with gas flowing at 300 mL min⁻¹ (measured at 1 atm and 20 °C). All runs were performed under fuel-rich atmosphere, with a oxygen ratio of 0.5 (ratio between actual and stoichiometric oxygen (Conesa et al., 2007, 2009)).

The outlet gas stream was sampled to analyze semivolatile compounds such as PAHs, CPhs and CBzs, PCDD/Fs, and dioxin-like PCBs. Emitted gases were collected using a polaromatic Amberlite® XAD-2 resin as sorbent (Supelco, Bellefonte, USA) placed at the outlet of the furnace during the whole experiment. Before the decomposition runs, a control containing no sample was carried out using the same experimental conditions (blank).

Amberlite® XAD-2 resin was extracted in toluene by Accelerated Solvent Extraction (ASE-100, Dionex-Thermo Fisher Scientific Inc., California, USA) and the extracted solution was divided as follows: approximately 30 wt.% was employed to analyze PAHs (US-EPA 8270D method), CPhs and CBzs; the rest (over 70 wt.%) was used for the analysis of PCDD/Fs and “dioxin-like” PCBs (EPA 1613 and 1668A methods).

PAHs, CPhs and CBzs were analyzed by GC-MS in SIM mode (Agilent GC 6890N/Agilent MS 5973N, Agilent Technologies, USA) using the isotope dilution method. CPhs and CBzs were also specifically analyzed in SIM mode with mixture standards containing all isomers, following an analogous procedure to that of the 16 PAHs. Additionally, the identification of each isomer was confirmed by checking the ratio between the areas of the primary and the secondary ions, since they are known due to presence of ³⁵Cl and ³⁷Cl.

For the analysis of PCDD/Fs and “dioxin-like” PCBs, cleanup was performed using the Power Prep system (FMS, Inc., Boston, MA) with three different columns: silica, alumina, and activated carbon (FMS, Inc., Boston, MA). The analysis was completed by HRGC/HRMS. For HRGC, an Agilent HP5890 gas chromatograph equipped with programmable temperature vaporization (PTV) inlet with a septumless head was used. For HRMS, a Micromass Autospec UUltimaNT mass spectrometer (Micromass, Waters, UK) with a positive electron impact (EI+) source was employed. All congeners of dioxins and furans were determined, from mono- to octachlorinated species.

The standards used for the analysis of 16 PAH were supplied by Dr. Ehrenstorfer-Schäfers (Augsburg, Germany) and the standards of CPhs, CBzs, PCDD/Fs and “dioxin-like” PCBs were obtained from Wellington Laboratories (Ontario, Canada). All the solvents for organic trace analysis were purchased from Merck (Germany).

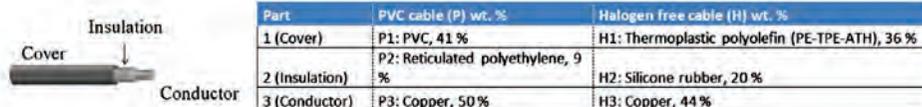


Fig. 1. Scheme of the electrical cables, their composition [supplied by manufacturer] and % weight of each part.

3. Results and discussion

Table 1 shows the results on the emission of PAHs for the four runs done in the laboratory reactor. Note that these results are expressed in mg/(kg of consumed material), i.e., considering only the plastic fractions in the basis; if the whole weight is considered in the weight base, emission of runs P1 + P2 + P3 and H1 + H2 + H3 will be approximately halved (composition is shown in Fig. 1). In the first column (Table 1) we can see the results for the combustion of the halogen free wire with no metal, the second column is in the presence of metal, and third and fourth columns are the ones obtained with the PVC wire.

The main PAHs emitted in all cases are naphthalene and acenaphthylene. It seems in both cases that the presence of metal reduces the production of this kind of pollutants, probably due to the catalysis of cracking reactions that produces low molecular weight compounds. Also it is possible that the presence of metal catalyzes chlorination reactions as will be presented later. The emission of each of the species shown in Table 1 is decreased almost in the same proportion for each one of the wires, being approximately a 80% of the emission in the absence of the metal in the case of halogen-free wire, and a 6% in the case of PVC wire.

Previous works (Andersson et al., 2004) analyzed the pollutants derived from combustion of electric wires under well-ventilated and vitiated conditions, at small and large scale, but unfortunately the experimental conditions of the runs performed were not well controlled and a clear conclusion was not found. The authors find emissions of total PAHs equivalent to approximately 50–250 mg kg⁻¹ for PVC and halogen-free wires, finding an increase in PAHs production for vitiated atmosphere (poor oxygen availability) using the PVC wire but not in the case of halogens-free wire.

The total emission of CBzs and CPhs is presented in Table 2. The emission of each isomer analyzed is presented in Tables SM-1 and SM-2 (Supplementary information), for CBzs and CPhs respectively. For both kind of compounds the formation is much more important for the PVC wire, and is enhanced in the presence of metal. This would explain, at least partly, the decrease in PAHs shown before. Transformation of PAHs to chlorinated species has been already reported at temperatures between 300 and 1000 °C (Zhang et al., 2011). Both wires present a much more emission of CPhs than CBzs. Furthermore, the highest chlorobenzene emission is in the mono-chlorobenzene species, and 3,4-dichlorophenol in the

Table 2

Total emission of chlorobenzenes (CBzs) and chlorophenols (CPhs) in the four runs performed (emission kg⁻¹ plastic fraction).

	H1 + H2	H1 + H2 + H3	P1 + P2	P1 + P2 + P3
	mg _{compound} kg _{consumed material} ⁻¹		mg _{compound} kg _{consumed material} ⁻¹	
CBzs	0.051	0.044	0.444	20.8
CPhs	12.1	13.5	43.0	141.9

case of chlorophenols. Chlorinated phenols are known to be the most direct precursors of the formation of PCDD/Fs congeners (Ballschmiter et al., 1988; Born et al., 1989; Sidhu et al., 1995), and these are among the most abundant aromatic compounds found in municipal solid waste incineration emissions (Tuppurainen et al., 2000). On the other hand, many authors have confirmed the formation of chlorinated compounds and dioxins, both in gas and solid phases, from phenols when there is an oxidative atmosphere and in the presence of copper chloride (Stammore, 2004; Ryu et al., 2005; Ryu, 2008; Altarawneh et al., 2009).

Fig. 2 presents the distribution of the congeners contributing to the toxicity of the PCDD/Fs emission in the four experiments, with H and P wires in the presence or absence of metal. Data in Fig. 2 has been calculated by using I-TEQ factors (f_i) and normalizing the contribution of each congener to the total toxicity:

$$\% \text{PCDD/Fs toxicity congener } i = \frac{f_i C_i}{\sum_{\text{all } 17 \text{ congeners}} f_i C_i} \times 100$$

where C_i represents emission of toxic congener i .

Some points should be noted. On the one hand, the distribution of congeners depends on the material but rarely on the presence of metal. In this sense, the major contribution to the total toxicity is from 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran in the case of H wire and 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran in the combustion of PVC. On the other hand, it is important to note that in the runs performed, furans contribute much more to the toxicity than dioxins. Specifically, congener 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran has been found to be the most represented in industrial incinerators emissions (Fiedler et al., 2000). Another work (Li et al., 2008) determined the concentrations and profiles of PCDD/Fs, PCBs and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the ambient air of an e-waste dismantling area, in the southeast of China; and they found that

Table 1

Emission of 16 EPA priority PAHs in the four runs performed (emission kg⁻¹ plastic fraction).

Compound	H1 + H2	H1 + H2 + H3	P1 + P2	P1 + P2 + P3
	mg _{compound} kg _{consumed material} ⁻¹		mg _{compound} kg _{consumed material} ⁻¹	
Naphthalene	142.6	102.8	410.0	39.8
Acenaphthylene	54.8	42.4	113.3	3.83
Acenaphthene	2.26	2.35	6.61	nd
Fluorene	nd	4.86	34.1	0.71
Phenanthrene	19.1	13.7	89.1	3.37
Anthracene	2.29	1.25	13.0	nd
Fluoranthene	6.01	4.86	28.8	0.93
Pyrene	12.7	10.8	36.2	0.67
Benzo(a)anthracene	1.19	0.90	5.48	0.20
Chrysene	3.50	3.07	10.6	0.73
Benzo(b)fluoranthene	nd	nd	nd	nd
Benzo(k)fluoranthene	4.69	5.80	13.0	nd
Benzo(a)pyrene	1.94	2.85	1.39	nd
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	1.14	1.09	0.43	nd
Dibenz(a,h)anthracene	nd	nd	nd	nd
Benzo(g,h,i)perylene	2.69	3.13	2.08	nd
Total	255.14	199.9	764.37	50.2

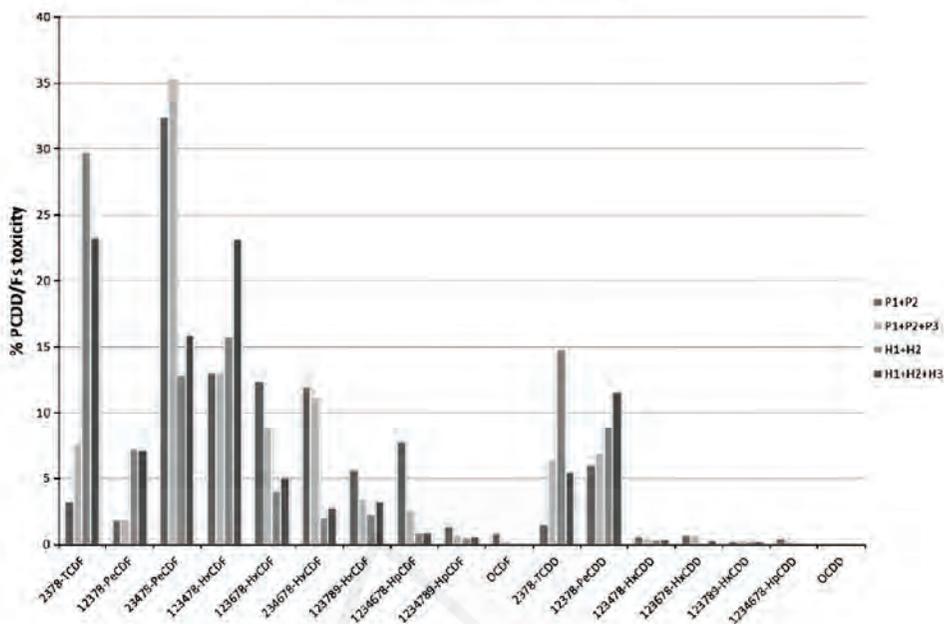


Fig. 2. Toxic congener profiles in the emission of PCDD/Fs for H (halogen-free) and P (PVC) wires.

congener 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran contributed dominantly to the total I-TEQs in all the samples analyzed.

Concerning the total toxicity, not the congener distribution, the values obtained for halogen free wire were 65 pg WHO g^{-1} in the case of no metal (sample H1 + H2) and 61 pg WHO g^{-1} in the presence of the metal (sample H1 + H2 + H3); for PVC wire the emission was $5690 \text{ pg WHO g}^{-1}$ in the run performed with no metal (P1 + P2), and $33,840 \text{ pg WHO g}^{-1}$ in the presence of the metal (P1 + P2 + P3). In this way, it is clear that halogen-free wire does not produce a high amount of these pollutants, independent of the presence or absence of metal. On the other hand, PVC wire emission is almost 100 times the one observed in H wire, and there is a great increase in the presence of the copper metal. Note that the level of PCDD/Fs emission is expressed in pg g^{-1} that is one million times lower than the results presented for PAHs and CBzs and CPhs.

In their study (Andersson et al., 2004) find a emission of dioxins equivalent to approximately $70\text{--}1400 \text{ pg WHO g}^{-1}$, with a clear increase in the case of PVC wires. Conesa et al. (2009) compared the emissions of PCDD/Fs (pg I-TEQ/g) during the combustion at 850°C in fuel-rich conditions with a similar horizontal reactor to that used in the present work for different wastes. Combustion of waste oil and electronic circuits (Moltó et al., 2011) generates similar PCDD/F amount than combustion of halogen-free wire. In the case of PVC wire, the level of PCDD/Fs found is closer to that obtained for PVC wastes or some types of sewage sludges. It must be emphasized that PVC wire in the presence of the metal presents a worrying huge emission of these dangerous pollutants.

The data of the production of PCDD/Fs in the laboratory horizontal reactor cannot, obviously, be directly extrapolated to a real scale fire, bearing in mind that the results would differ depending on the temperature and oxygen availability. In this sense, it is

difficult to estimate the actual pollutant production in an open fire; the paper by (Andersson et al., 2004) presents a very interesting research with real fires that, as mentioned, is in accordance with results presented here. Also the work of (Hull et al., 2008; Blomqvist et al., 2012) presents a number of large-scale fire experiments comparing the emission found with that of open burning fires.

As has been already commented, not only toxic congeners were determined, but all congeners from mono to octachlorinated PCDD/Fs. Fig. 3 shows the total emission of dioxins and furans in all four runs. In this Figure, 1F makes reference to monochlorofurans, 1D to monochlorodioxins, 2F represents dichlorofurans, etc. It is clear that the emission with PVC in the presence of metal is much more important than the other three runs. It is also important to note that there are much more furans than dioxins. This is due to the major thermal stability of the furans (Xhrouet et al., 2001; Conesa et al., 2002), considering that the runs were performed at 700°C . Note that, although it is not shown in the tables, in all the runs, the sum of toxic dioxins and furans represents less than 0.8% of the total emission of dioxins and furans.

Also note that the maximum is at 2 or 3 chlorine atoms PCDD/Fs in the case of PVC wire decomposition in the presence of metal. This can be explained by the presence of copper and calcium in the composition of the sample (Conesa et al., 2010). Some studies showed that high calcium and copper levels, together with elevated temperatures, promote degradation of high chlorinated PCDD/Fs (Weber et al., 2002; Lundin et al., 2011).

In the PVC combustion with no metallic part, we can again find much more furans than dioxins, but the maximum is displaced to more chlorinated species. This is expected because, at high temperature and in presence of abundant chlorine, the most chlorinated isomers are usually the most stable compounds (Christmann et al., 1989; Kim et al., 2004; Conesa et al., 2005).

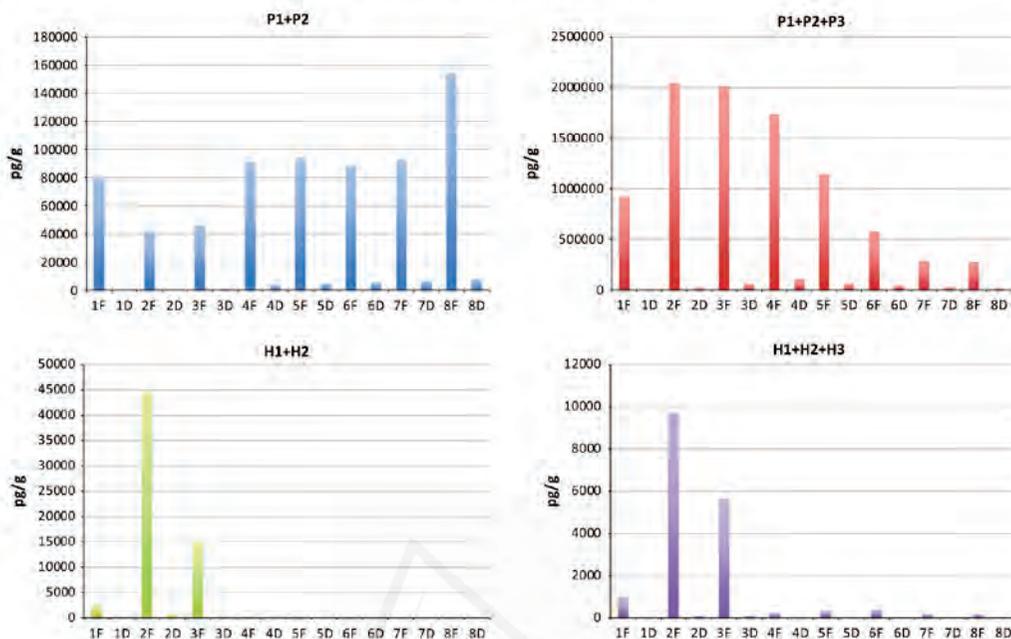


Fig. 3. Mono to octachloro dioxins and furans in the emission for H (halogen-free) and P (PVC) wires.

Fig. 3 also shows that during the halogen-free wire decomposition it is almost not produced congeners of more than 3 chlorine atoms, and also that there are much more emission of furans than dioxins.

From the data presented, we can calculate the average number of chlorines in the emission both for dioxins and furans. Calculation results indicate that both dioxins and furans behave in a similar way, with average chlorination degree of dioxins slightly higher than that of furans.

Finally Fig. SM-2 (Supplementary information) shows the emission of PCBs. This time the y-axis in figure is done in logarithmic scale because again there is much higher emission in the case of PVC wire. The number of chlorines of these molecules goes from 4 to 6 so a conclusion on the chlorination degree is difficult. It is interesting to point out that the formation of PCBs is completely correlated with the formation of dioxins and furans, in such a way that PVC wire emission is almost 100 times the one observed in H wire, and there is a magnification in the presence of the copper metal. The contribution of PCBs to total toxicity is in all cases between 3% and 4%, considering the toxicity calculated according to WHO-TEF-2005 values (Van den Berg et al., 2006), this is because the I-TEQ does not consider the dioxin-like PCBs.

In previous studies (Moltó et al., 2011) there were performed combustion runs of electronic circuits. In this study the emission of PCDD/Fs was much higher at 850 °C than at 500 °C. This behavior was studied in detail (Conesa et al., 2005) with a different material, meat and bone meal, where it was found that the maximum PCDD/Fs production is at intermediate temperatures of approx. 700 °C.

The results obtained in this work show the importance of avoiding the open burning of this kind of wastes, usually carried out in developing countries to recover the valuable parts of the electric wires.

4. Conclusions

Combustion runs of two different wires, one of them halogen-free and another PVC based, have been performed in order to study the pollutant production in different conditions. PAHs, CBs, CPhs, mono to octa-chlorinated dioxins and furans and PCBs were determined for each run.

PAHs emission decreases in the presence of the metal conductor, whereas the emission of chlorinated species dramatically increases, by using both kinds of wires.

PVC wire presents very much higher emissions than halogen-free wire, and, as expected, the emission of chlorinated species is also much higher. In this sense, total dioxin equivalent toxic emissions where approx. 60 pg g^{-1} in the case of halogen-free wire, regardless of the presence of metal. For PVC wire the emission was 5690 pg g^{-1} with no metal and 6 times higher in the presence of copper.

PCDD/Fs maximum emissions is of species with a high chlorination degree, except for samples with a high copper and calcium content, where the maximum is displaced to lower chlorine content (2 or 3 chlorine atoms).

Acknowledgments

Support for this work was provided by the Generalitat Valenciana (Spain) with Projects PROMETEO/2009/043/FEDER, and by the Spanish MCT CTQ2008-05520.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.014>.

References

- 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.
- Andersson, P., Rosell, L., Simonson, M., Emanuelsson, V., 2004. Small and large scale fire experiments with electric cables under well-ventilated and vitiated conditions. *Fire Technol.* 40, 247–262.
- Aracil, I., Font, R., Conesa, J.A., 2005. Semivolatile and volatile compounds from the pyrolysis and combustion of polyvinyl chloride. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, 465–478.
- Balschmirer, K., Braunmiller, I., Niemczyk, R., Swere, M., 1988. 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, 995–1005.
- Barneto, A.G., Carmona, J.A., Gálvez, A., Conesa, J.A., 2009. Effects of the composting and the heating rate on biomass gasification. *Energy Fuels* 23, 951–957.
- Blomqvist, P., McNamee, M.S., Andersson, P., Lönnemark, A., 2012. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) quantified in large-scale fire experiments. *Fire Technol.* 48, 513–528.
- Born, J.G.P., Louw, R., Mulder, P., 1989. Formation of dibenzodioxins and dibenzofurans in homogenous gas-phase reactions of phenols. *Chemosphere* 19, 401–406.
- Chaala, A., Darmstadt, H., Roy, C., 1997. Vacuum pyrolysis of electric cable wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 39, 79–96.
- Christmann, W., Kasiske, D., Kloppel, K.D., Partsch, H., Rotard, W., 1989. Combustion of polyvinylchloride – an important source for the formation of PCDD/PCDF. *Chemosphere* 19, 387–392.
- Conesa, J.A., Fullana, A., Font, R., 2002. De novo synthesis of PCDD/F by thermogravimetry. *Environ. Sci. Technol.* 36, 263–269.
- Conesa, J.A., Fullana, A., Font, R., 2005. Dioxin production during the thermal treatment of meat and bone meal residues. *Chemosphere* 59, 85–90.
- Conesa, J.A., Gálvez, A., Font, R., Fullana, A., 2007. Formation of pollutants at intermediate oxygen level in sewage sludge combustion. *Organohalogen Compd.* 69, 1317–1320.
- Conesa, J.A., Font, R., Fullana, A., Martín-Guillon, I., Aracil, I., Gálvez, 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., Moltó, J., Font, R., Egea, S., 2010. Polyvinyl chloride and halogen-free electric wires thermal decomposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 11841–11847.
- Conesa, J.A., Gálvez, A., Martín-Guillon, I., Font, R., 2011. Formation and elimination of pollutant during sludge decomposition in the presence of cement raw material and other catalysis. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 1, 183–190.
- Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment. Official Journal of the European Commission, Brussels, 2003.
- Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on Waste Electrical and Electronic Equipment. Official Journal of the European Commission, Brussels, 2003.
- Fiedler, H., Lau, C., Eduljee, G., 2000. Statistical analysis of patterns of PCDDs and PCDFs in stack emission samples and identification of a marker congener. *Waste Manage Res* 18, 283–292.
- 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.
- Hagstrom, B., Hampton, R.N., Helmesjo, B., Hjertberg, T., 2006. Disposal of cables at the "end of life": some of the environmental considerations. *Electr. Insul. Mag., IEEE* 22, 21–30.
- Hirschler, M.M., 1994. Comparison of large- and small-scale heat release tests with electrical cables. *Fire Mater.* 18, 61–76.
- Hull, T.R., Lebek, K., Pezzani, M., Messa, S., 2008. Comparison of toxic product yields of burning cables in bench and large-scale experiments. *Fire Saf. J.* 43, 140–150.
- Kantarelis, E., Donaj, P., Yang, W., Zabaniotou, A., 2009. Sustainable valorization of plastic wastes for energy with environmental safety via High-Temperature Pyrolysis (HTP) and High-Temperature Steam Gasification (HTSG). *J. Hazard. Mater.* 167, 675–684.
- Kim, K.S., Hong, K.H., Ho, Y.H., Kim, M.G., 2004. Emission characteristics of PCDD/Fs, PCBs, chlorobenzenes, chlorophenols, and PAHs from polyvinylchloride combustion at various temperatures. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 54, 555–562.
- Li, Y., Jiang, G., Wang, Y., Wang, P., Zhang, Q., 2008. Concentrations, profiles and gas-particle partitioning of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in the ambient air of an E-waste dismantling area, Southeast China. *Chin. Sci. Bull.* 53, 521–528.
- Lundin, L., Aurell, J., Marklund, S., 2011. The behavior of PCDD and PCDF during thermal treatment of waste incineration ash. *Chemosphere* 84, 305–310.
- Moltó, J., Egea, S., Conesa, J.A., Font, R., 2011. Thermal decomposition of electronic wastes: mobile phone case and other parts. *Waste Manage. (Oxford)* 31, 2546–2552.
- Ryu, J.-Y., 2008. Formation of chlorinated phenols, dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, benzenes, benzoquinones and perchloroethylenes from phenols in oxidative and copper (II) chloride-catalyzed thermal process. *Chemosphere* 71, 1100–1109.
- Ryu, J.-Y., Mulholland, J.A., Takeuchi, M., Kim, D.-H., Hatanaka, T., 2005. CuCl₂-catalyzed PCDD/F formation and congener patterns from phenols. *Chemosphere* 61, 1312–1326.
- 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.
- Stannmore, B.R., 2004. The formation of dioxins in combustion systems. *Combust. Flame* 136, 398–427.
- Thibert, E., Gautier, B., 1999. Combustion of an electrical cable insulation: thermal study and modelling at EDF. *Polym. Degrad. Stab.* 64, 585–593.
- Tuppurainen, K.A., Ruokojärvi, P.H., Asikainen, A.H., Aatamila, M., Ruuskanen, J., 2000. Chlorophenols as precursors of PCDD/Fs in incineration processes: correlations, PLS modeling, and reaction mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4958–4962.
- 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. *Toxicol. Sci.* 93, 223–241.
- Weber, R., Nagai, K., Nishino, J., Shiraishi, H., Ishida, M., Takasuga, T., Konndo, K., Hiraoka, M., 2002. Effects of selected metal oxides on the dechlorination and destruction of PCDD and PCDF. *Chemosphere* 46, 1247–1253.
- Xhrouet, C., Pirard, C., De Pauw, E., 2001. De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on fly ash from a sintering process. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1616–1623.
- Zhang, Y.F., Zhang, H., Xu, M.Z., 2011. Transfer behavior of PAHs and PCBs from sewage sludge in the thermal treatment process. *Zhongguo Huanjing Kexue/China Environ. Sci.* 31, 933–937.



Universitat d'Alicante
Universidad de Alicante

BIBLIOGRAFÍA



BIBLIOGRAFÍA

ABAD, E.; RIVERA, J., 2002. Dioxinas en los tratamientos térmicos de residuos. Ingeniería química, 34 (386), 204-208.

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.

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.

ALLSOPP, M.; COSTNER, P.; JOHNSTON, P., 2001. Incineration and human health. *Environmental Science and Pollution Research*, 8 (2), 141-145.

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). *Progress in Energy and Combustion Science* 35, 245-274.

ANTUNES, P., VIANA, P., VINHAS, T., CAPELO, J. L., RIVERA, J., GASPAS, E. M. S. M., 2008. Optimization of pressurized liquid extraction (PLE) of dioxin-furans and dioxin-like PCBs from environmental samples. *Talanta* 75 (2008) 916-925,

ARACIL, I., FONT, R., CONESA, J.A., 2005. Thermo-oxidative decomposition of polyvinyl chloride. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74(1-2): 215-223.

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. *Combust. Flame*, 110 (4), 462-478.

BALLSCHMITER, K., BRAUNMILLER, I., NIEMCZYK, R., SWEREV, M., 1988. 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, 995-1005.

BORN, J.G.P., LOUW, R., MULDER, P., 1989. Formation of dibenzodioxins and dibenzofurans in homogenous gas-phase reactions of phenols. *Chemosphere* 19, 401-406.

CHATKITTIKUNWONG, W.; CREASER, C.S., 1994. Bromo-, bromochloro- and chloro- dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in incinerator flyash. *Chemosphere*, 29 (3), 559-566.

CHRISTMANN, W., KASISKE, D., KLOPPEL, K.D., PARTSCHT, H., ROTARD, W., 1989. Combustion of polyvinylchloride - an important source for the formation of PCDD/PCDF. *Chemosphere* 19, 387-392.

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, 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, 2004. Corrección de errores del Reglamento (CE) nº 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, 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 AEE. 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. DOUE L197-38

CONESA, J.A., 2000. Curso básico de análisis térmico. Editorial Club Universitario, Alicante.

CONESA, J.A., FULLANA, A., FONT, R., 2002. De novo synthesis of PCDD/F by thermogravimetry. *Environmental Science Technology* 36, 263-269.

CONESA, J.A., FULLANA, A., FONT, R., 2005. Dioxin production during the thermal treatment of meat and bone meal residues. *Chemosphere* 59, 85-90.

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.

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.

DELLINGER, B., TAYLOR, P.H., 1998. Chemical aspects of combustion of hazardous wastes. *Central European Journal of Public Health*, 6, 79-87.

ECOTIC, 2014. Fundación. Gestión de Residuos Eléctricos y electrónicos. <http://www.ecotic.es/es/246571/Documentos.htm>.

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.

ESPAÑA 2002, Real Decreto 842/2002, de 2 de agosto, por el que se aprueba el Reglamento electrotécnico para baja tensión. BOE número 224 de 18/9/2002.

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, 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, Pág. 22935 a 22954.

ESPAÑA, 2015. Real Decreto 110/2015, de 20 de febrero, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. BOE 45, Pág. 14211 a 14312.

EUROSTAT, 2015. Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). <http://ec.europa.eu/eurostat/web/waste/key-waste-streams/weee>

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., CONESA, J.A., FULLANA, A., MARTÍN-GULLÓN, I., 2007. Formación de productos clorados en los procesos de combustión de residuos urbanos. Infoenviro, 24,1-5.

FONT, R., GÁLVEZ, A., MOLTÓ, J., FULLANA, A., ARACIL, I., 2010. Formation of polychlorinated compounds in the combustion of PVC with iron nanoparticles. Chemosphere 78(2): 152-159.

FUJIMORI, T., TAKAOKA, M., 2009. Direct Chlorination of Carbon by Copper Chloride in a Thermal Process. Environ. Sci. Technol. 43 (7), 2241-2246.

FULLANA A., CONESA, J. A., FONT, R., SIDHU, S., 2004. Formation and Destruction of Chlorinated Pollutants during Sewage Sludge Incineration. *Environ. Sci. Technol.*, 38 (10), 2953-2958.

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.

GÁLVEZ, A., 2009 Formación y eliminación de contaminantes procedentes de la combustión de lodos de depuradora. Tesis Doctoral de la Universidad de Alicante.

GOOSEY, M.; KELLNER, R., 2002. A scoping study: End-of-Life printed circuit boards. Department of Trade and Industry, Intellect & Shipley Europe Limited. London.

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.

HAGSTRÖM, B., HAMPTON, R. N., HELMESJÖ, B., HJERTBERG, T., 2006. Disposal of Cables at the “End of Life”; Some of the Environmental Considerations. IEEE Electrical Insulation Magazine, vol. 22, nº2.

HALL, W.J. AND WILLIAMS, P.T., 2007 Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. Resources, Conservation and Recycling, 51 (3), 691-709. ISSN 0921-3449.

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.

HESTER, R.E.; HARRISON, R.M.; CHEMISTRY, R.S.O., 1994. Waste Incineration and the Environment. Royal Society of Chemistry.

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.

KIM, K.S., HONG, K.H., HO, Y.H., KIM, M.G., 2004. Emission characteristics of PCDD/Fs, PCBs, chlorobenzenes, chlorophenols, and PAHs from polyvinylchloride combustion at various temperatures. Air and Waste Management Association 54, 555-562.

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.

LUNDIN, L., AURELL, J., MARKLUND, S., 2011. The behavior of PCDD and PCDF during thermal treatment of waste incineration ash. Chemosphere 84, 305-310.

MÄTZING, H., 2001. A simple kinetic model of PCDD/F formation by de novo synthesis. *Chemosphere*, 44 (6), 1497-1503.

MJC, 2004. Screening level human health and ecological risk assessment for generic e-waste processing facility. Prepared by MJC & Associates for Environment Canada.

MOLTÓ, J. FONT, R., GÁLVEZ, A., CONESA, J. A., 2009. Pyrolysis and combustion of electronic wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 84 (2009) 68-78.

NATO/CCMS, 1988. 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.

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.

ONTSI, 2016. Observatorio Nacional de las Telecomunicaciones y de la SI. <http://www.ontsi.red.es/ontsi/es/indicador/evolución-del-número-de-clientes-de-telefonía-móvil-en-españa>

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.

RYU, J.-Y., MULHOLLAND, J.A., TAKEUCHI, M., KIM, D.-H., HATANAKA, T., 2005. CuCl₂- catalyzed PCDD/F formation and congener patterns from phenols. *Chemosphere* 61, 1312-1326.

RYU, J.-Y., 2008. Formation of chlorinated phenols, dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, benzenes, benzoquinones and perchloroethylenes from phenols in oxidative and copper (II) chloride-catalyzed thermal process. *Chemosphere* 71, 1100-1109.

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.

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 Flame* 100, 11-20.

STANMORE, B.R., 2004. The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame*, 136 (3), 398-427.

STEP, 2014. StEP E-waste World Map. StEP (Solving the E-Waste Problem). <http://www.step-initiative.org/>

THOMA, H.; HAUSCHULZ, G.; KNORR, E.; HUTZINGER, O., 1987. 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.

TSYDENOVA, O.; BENGTSSON, 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).

UNEP CHEMICALS, 1999. Dioxin and Furan inventories - National and regional emissions of PCDD/PCDF. United Nations Environment Programme (UNEP). Geneva, Switzerland.

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, 2000. Method 3545A. Pressurized fluid extraction (PFE). SW-846. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington, D.C.

US EPA, 2007. 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 byphenil 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. *Toxicology Science* 93, 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*.

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.

WEBER, R., NAGAI, K., NISHINO, J., SHIRAISHI, H., ISHIDA, M., TAKASUGA, T., KONNDO, K., HIRAOKA, M., 2002. Effects of selected metal oxides on the dechlorination and destruction of PCDD and PCDF. *Chemosphere* 46, 1247-1253.

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.

WHO, 1993. Environmental health criteria 140: Polychlorinated biphenyls and terphenyls. 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.

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, 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.

XHROUET, C., PIRARD, C., DE PAUW, E., 2001. De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on fly ash from a sintering process. *Environmental Science Technology* 35, 1616-1623.

ZHANG, Y.F., ZHANG, H., XU, M.Z., 2011. Transfer behavior of PAHs and PCBs from sewage sludge in the thermal treatment process. *Zhongguo Huanjing Kexue/China Environmental Science* 31, 933-937.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

