



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN DE ÉTERES BIFENÍLICOS  
POLIBROMADOS EN PRODUCTOS ELECTRÓNICOS

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICO**

PRESENTA

**Erik Beristain Montiel**



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## JURADO ASIGNADO

Presidente.	Profesor: Liliana Virginia Raquel Saldivar y Osorio
Vocal.	Profesor: Irma Cruz Gavilán García
Secretario.	Profesor: José de Jesús García Valdés
1er. Suplente.	Profesor: Silvia Citlalli Gama González
2o. Suplente.	Profesor: Adrián de Santiago Zárate

*Este trabajo fue realizado en el laboratorio de la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química, edificio A, laboratorio 2-D en la Universidad Nacional Autónoma de México.*

---

Dra. Irma Cruz Gavilán García  
Asesor.

---

Dra. Elvira Santos Santos  
Supervisor técnico.

---

Erik Beristain Montiel  
Sustentante.

*No hay conocimiento más valioso que el que te ha costado esfuerzo  
Mi padre Salvador Beristain*

## **Agradecimientos**

Principalmente a la Dra. Irma Gavilán por incluirme dentro de su grupo de trabajo, por sus enseñanzas, asesoría, confianza y paciencia; además de su completo apoyo en lo académico y lo personal.

A la Dra. Elvira Santos por su asesoría, visión y ayuda para la culminación de este trabajo.

Al Dr. Omar Amador Muñoz del grupo de Mutagénesis Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, por su apoyo en los análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas de mis muestras.

A la Commission for Environmental Cooperation of North America (CEC) por el financiamiento del proyecto.

A la Dirección de Investigación sobre Sustancias Químicas y Riesgos Ecotoxicológicos del Instituto Nacional de Ecología de la SEMARNAT por su apoyo técnico en las actividades de muestreo.

A los profesores de la Facultad de Química porque han compartido sus conocimientos para que tenga mi formación como Químico.

A mis compañeros de la UGA por su amistad, complicidad y ánimo.

A mis amigos y compañeros que han compartido experiencias durante la carrera y que me han ayudado o acompañado en momentos difíciles o alegres.

Un agradecimiento especial a mi madre, Carolina Montiel, porque gracias a sus esfuerzos, cariño, educación y apoyo, he logrado salir adelante. Gracias Mamá.

*“Por mi raza hablará el espíritu”*

## Índice

1	Introducción	1
1.1	Planteamiento del problema	1
1.2	Objetivos	1
1.3	Hipótesis	2
2	Marco teórico.	3
2.1	Retardantes de flama	3
2.2	Éteres difenílicos polibromados	4
2.3	Propiedades fisicoquímicas de los PBDEs	6
2.4	Forma de acción y síntesis de PBDEs	6
2.5	Las mezclas comerciales de los PBDEs	7
2.6	Composición de las mezclas comerciales de PBDEs	8
2.7	Aplicaciones e impacto ambiental de PBDEs	9
2.8	Efectos a la salud	11
2.9	Métodos de extracción de PBDEs	12
3	Metodología	13
3.1	Selección y método de muestra	13
3.2	Pre tratamiento de la muestra	14
3.3	Purificación de los disolventes de extracción	15
3.4	Extracción con soxhlet	15
3.5	Extracción asistida por ultrasonido	16
3.6	Purificación de extractos	16
3.7	Análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas	17
3.8	Control de calidad	18
4	Resultados	20
4.1	Cambios físicos	20
4.2	Análisis de estándares de PBDEs	20
4.3	Cromatograma y espectros de masas de PBDEs en modo de ionización por IE	22
4.4	Cromatograma y espectros de masas de PBDEs en modo de ionización por NCI/SIM	28
4.5	Curvas de calibración	34
4.6	Análisis de muestras	35
4.7	Concentración de PBDEs en la muestra	36
4.8	Cromatogramas de extracción de PBDEs en muestra con Tolueno	38
4.9	Cromatogramas de extracción de PBDEs en muestra con mezcla isopropanol y metanol	40
4.10	Cromatogramas de extracción de PBDEs en muestra con Acetato de etilo	42
5	Discusión de resultados	44
6	Conclusiones	46
7	Bibliografía	47

## 1 INTRODUCCIÓN

### 1.1 Planteamiento del problema

Los éteres difenílicos polibromados (PBDEs por sus siglas en inglés) son los compuestos más ampliamente empleados como retardantes de flama en gran diversidad de materiales, principalmente polímeros, los cuales son usados en la manufactura de partes plásticas de productos electrónicos, textiles, tarjetas electrónicas, recubrimiento de cables eléctricos, componentes de automóviles, entre otros. Los PBDEs forman parte de los llamados contaminantes emergentes, ya que el estudio del impacto de estos compuestos en la salud y el ambiente es reciente, además existen pocos estudios sobre la caracterización de retardantes de flama en productos electrónicos de desecho [1]. En nuestro país no han sido evaluados y sólo existe un estudio a la fecha sobre la presencia de estos compuestos en sangre de niños que viven cerca de zonas manufactureras de Chihuahua [8], dado que los PBDEs causan afectaciones en la tiroides y son precursores de dioxinas y furanos que son sustancias altamente tóxicas.

Pocos son los estudios de PBDEs en productos electrónicos a pesar de que en la manufactura de éstos se tiene la mayor aplicación y uso, que probablemente es la principal fuente de contaminación al ambiente. [1]

Existen diversos métodos de extracción de PBDEs; sin embargo, la extracción con soxhlet es el método sugerido por estudios en países desarrollados, aun cuando requiera de un gran consumo de energía, tiempo y disolventes orgánicos [2]. Recientemente se estudian métodos alternativos, que tengan una eficiencia comparable a la extracción con soxhlet y que además consuman menos energía, cantidad de disolvente y reduzcan el tiempo de análisis de PBDEs, tal como lo es la extracción asistida por ultrasonido (UAE). Finalmente aunque en nuestro país existe la capacidad analítica no se ha desarrollado el método de extracción y caracterización de PBDEs en productos comerciales.

### 1.2 Objetivos

#### *Objetivo general*

Realizar el estudio de la extracción de éteres difenílicos polibromados (PBDEs) en muestras de productos electrónicos comerciales en México.

#### *Objetivos específicos*

Realizar la extracción de éteres difenílicos polibromados en componentes plásticos de equipos electrónicos, empleando extracción con soxhlet y extracción asistida con ultrasonido.

Evaluar la eficiencia de extracción de tres disolventes orgánicos: tolueno, acetato de etilo y una mezcla en proporción 1:1 de isopropanol-metanol.

Identificar, cuantificar y caracterizar los principales congéneres de PBDEs usados como retardantes de flama mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG/MS), comparando técnicas de ionización tales como ionización química negativa con monitoreo de iones seleccionados (NCI/SIM) e impacto electrónico (EI).

### *1.3 Hipótesis*

Es posible encontrar los principales congéneres de PBDEs mediante extracción con soxhlet y extracción asistida por ultrasonido (UAE).

Es factible la caracterización, cuantificación e identificación de los PBDEs mediante CG/MS.

Los disolventes de carácter no polar mayor deberán presentar la mejor eficiencia de extracción de PBDEs.

Los productos electrónicos que se comercializan en México deberán contener PBDEs de acuerdo con los antecedentes que indican el uso de retardantes de flama en su manufactura.

## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 Retardantes de flama

Actualmente la producción de aparatos electrónicos constituye uno de los sectores de mayor crecimiento de la industria manufacturera. Paralelamente, la innovación tecnológica, la globalización y la cultura de consumo como base del mercado contribuyen al proceso vertiginoso de sustitución o desecho de estos productos, lo que genera cada año toneladas de residuos electrónicos en el mundo, incluido México. Simultáneamente, se ha incrementado la percepción pública de riesgo en relación al manejo inadecuado y la posible toxicidad de los desechos electrónicos [1, 8].

Entre los componentes de los dispositivos electrónicos existen sustancias tóxicas, como Plomo, Mercurio, Cadmio, Bifenilos Policlorados (BPCs) y Éteres difenílicos polibromados (PBDEs), entre otros. Varios de estos materiales al incinerarse en condiciones inadecuadas (ya sea accidental o en su disposición final como residuo) son precursores de la formación de otras sustancias tóxicas como las dioxinas y los furanos [42]. Estas sustancias orgánicas son regulados por el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) con el objeto de lograr su eliminación y prevenir su generación [5].

Los retardantes de flama, también llamados ignífugos, se aplican a una diversidad de compuestos o mezclas de compuestos químicos incorporados en plásticos, textiles, circuitos electrónicos, etc. Esto para reducir la inflamabilidad de un material o para demorar la propagación de las flamas a lo largo y a través de su superficie. Por esta razón, los retardantes de flama han sido utilizados extensivamente en la protección pasiva de madera y otros materiales de construcción, estructuras metálicas; textiles y fibras sintéticas, aplicaciones de plásticos, industria electrónica, oficinas y centros de trabajo; teatros, cines, y otros centros recreativos; así como en aeropuertos, hoteles, hospitales, escuelas, etcétera [27, 30].

Debido a sus propiedades que ofrecen la ventaja de reducir la combustión, los retardantes de flama bromados han sido usados por varias décadas como aditivos o componentes de mercancías producidas por sectores industriales, principalmente la de productos electrónicos y de plásticos de todo tipo [27].

Los cinco principales retardantes de flama polibromados son: tetrabromobisfenol A (TBBPA), hexabromociclododecano (HBCD), y mezclas comerciales de éteres difenílicos polibromados (PBDEs). La estructura general de este tipo de compuestos se muestra en la figura 1.

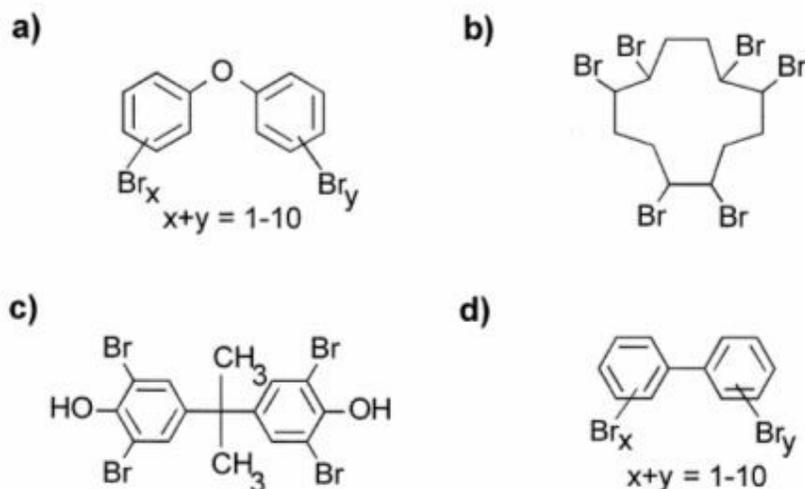


Figura 1. Estructura general de los principales retardantes de flama, a) Éteres difenólicos polibromados, b) Hexabromociclodecano, c) Tetrabromobisfenol, d) Bifenilos polibromados. [6]

## 2.2 Éteres difenólicos polibromados (PBDEs por sus siglas en inglés)

Los PBDEs son los compuestos más ampliamente usados como retardantes de flama, de ahí la importancia de su estudio. La introducción de estos compuestos en el ambiente es relevante puesto que tienen gran persistencia, bioacumulación y pueden sufrir reacciones en ciertas condiciones que propician su transformación en dibenzofuranos polibromados (PBDF) y dioxinas difenólicas polibromadas (PBDD), sustancias que son altamente tóxicas y cancerígenas. El esquema de la formación de estos compuestos se muestra en la figura 2.

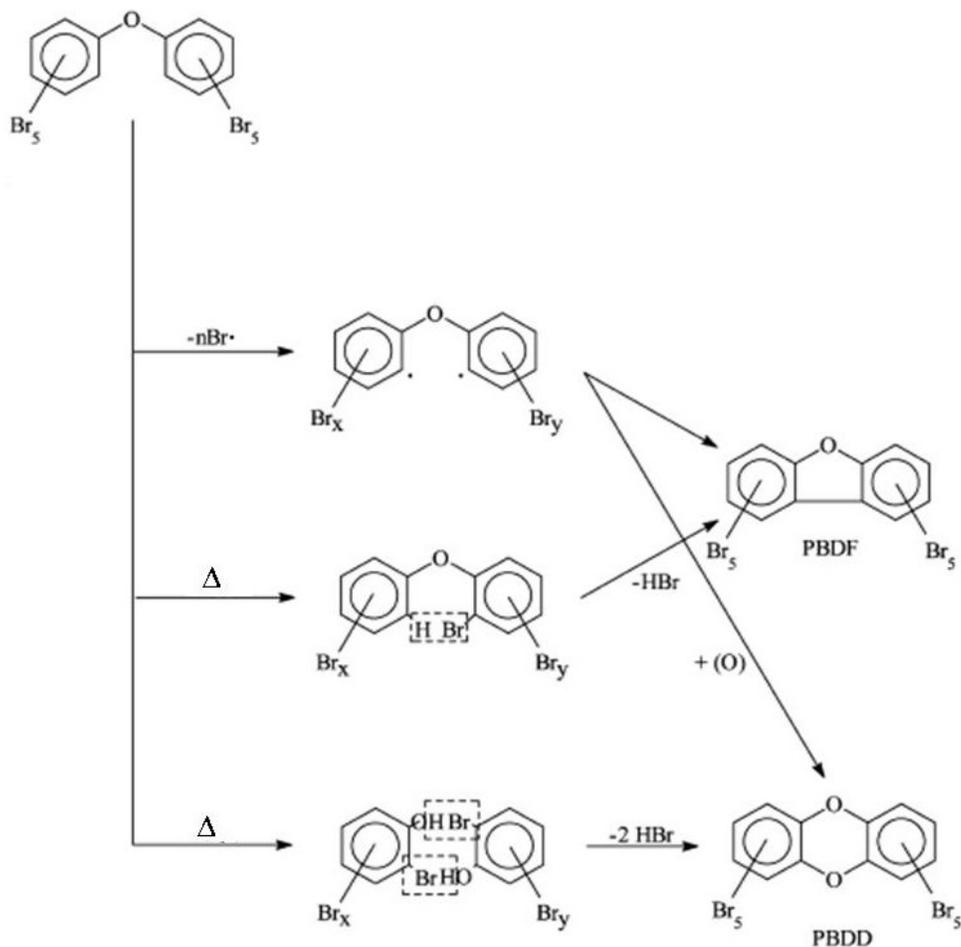


Figura 2. Posible mecanismo de formación de PBDF y PBDD a partir de deca-BDE. [27]

En México, la presencia, volumen, efectos a la salud y al ambiente de retardantes de flama bromados aún no ha sido evaluada. Debido principalmente a que se carece de información detallada sobre la cantidad de estas sustancias que se utiliza en el país tanto para la fabricación de diversos artículos de consumo, como por la entrada de productos terminados. Algunos tienen un alto contenido de ignífugos, como lo son los equipos eléctricos y electrónicos, de ahí la importancia de estudiar la presencia de este tipo de compuestos.

Los retardantes de flama pueden ser de dos tipos, reactivos o aditivos. Los ignífugos de tipo reactivo son aquellos que están formando parte en la composición química del polímero o material comercial que se trate; es decir, están unidos covalentemente con el polímero. Por otro lado los retardantes de flama de tipo aditivo consisten en un recubrimiento de estas sustancias, en forma de una película fina sobre el material que se quiera proteger contra combustión o en forma de disolución con el polímero. Los retardantes de flama tienden a ser

volátiles y pueden desprenderse del material y la propiedad ignífuga se va perdiendo gradualmente, propiciando además la entrada de estas sustancias en el ambiente. Esto es esencialmente importante en el caso de equipo eléctrico y electrónico que con el empleo cotidiano se calientan y pueden favorecer la liberación de los retardantes de flama en el ambiente [2, 5, 6].

### 2.3 Propiedades fisicoquímicas de los PBDEs

Los PBDEs son compuestos de carácter no polar, su estructura de éter difenílico no es plana debido a la repulsión electrónica de los átomos de bromo, sobre todo cuando éstos se encuentran en las posiciones orto al grupo funcional éter. Ahora bien ya que los productos comerciales de PBDEs son mezclas de distintos compuestos, no existen datos puntuales sobre las propiedades fisicoquímicas de cada compuesto, en su lugar se han estudiado algunas propiedades de las mezclas comerciales, estas propiedades se pueden observar en la tabla 1.

Propiedad	Pentabromodifenil éter	Octabromodifenil éter	Decabromodifenil éter
Peso molecular	564.69 uma	801.38 uma	959.22 uma
Color	Ámbar	Blanco	Blanco
Apariencia	Líquido muy viscoso	Polvo	Polvo
Punto de fusión	-7 a -3 °C	170 a 220 °C	290 a 306 °C
Punto de ebullición	>300 °C	>330 °C	>400 °C
Densidad (g/mL) a 25 °C	2.28	2.76	3.25
Solubilidad en agua	2.4 µg/L	1.98 µg/L	<0.1 µg/L
Solubilidad en disolventes orgánicos	10 g/kg en metanol y miscible en tolueno	acetona (20 g/L); benceno (200 g/L); metanol (2 g/L)	acetona (0.5 g/kg), benceno (4.8 g/kg), bromuro de metileno (4.2 g/kg), xileno (8.7g/Kg), y tolueno (2g/kg).
Coefficiente de partición log kow	6.57	6.29	6.265
Coefficiente de partición log koc	4.89-5.10	5.92-6.22	6.80
Presión de vapor	$2.2 \times 10^{-7}$ – $5.5 \times 10^{-7}$ mm Hg at 25 °C	$9.0 \times 10^{-10}$ – $1.7 \times 10^{-9}$ mmHg at 25 °C	$3.2 \times 10^{-8}$ mm Hg <sup>9</sup>
Constante de la ley de Henry (atm·m <sup>3</sup> /mole)	$1.2 \times 10^{-5}$	$7.5 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-8}$
Temperatura de ignición	Se descompone arriba de 200 °C	Se descompone arriba de 330 °C	No hay datos

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de las mezclas comerciales de PBDEs. [30]

### 2.4 Forma de acción y síntesis de PBDEs

El mecanismo por el que funcionan los retardantes de flama es básicamente el mismo para todos los compuestos. Con la aplicación de calor los ignífugos tienden a descomponerse antes que la matriz polimérica y previenen la formación de

gases o sustancias inflamables. Los compuestos de tipo polibromados como los éteres difenílicos polibromados (PBDEs), actúan a través de interferencia química, es decir interactúan con los radicales que propagan la combustión antes que lo hagan con el polímero. De esta manera consumen la energía de activación que se requiere para que el polímero se quemé. Esta estabilidad térmica que tienen los PBDEs es el principal factor que contribuye a su función como retardante de flama, pues los altamente energéticos radicales  $H\cdot$  y  $OH\cdot$  que son liberados en una combustión son atacados por los radicales de bromo de los PBDEs y evitan la combustión del polímero [5, 6, 16].

Según el número de átomos de bromo y la posición que ocupen en los anillos aromáticos de los PBDEs, se derivan un total de 209 nueve diferentes compuestos isoméricos, los cuales son denominados congéneres. Así el número de isómeros llamados grupos homólogos son mono-BDEs (3), di-BDEs (12), tri-BDEs (24), tetra-BDEs (42), penta-BDEs (46), hexa-BDEs (42), hepta-BDEs (24), octa-BDEs (12), nona-BDEs (3) y deca-BDE (1). [27]

La preparación de PBDEs se realiza mediante la bromación (con  $Br_2$ ) catalítica de difenil éter. Algunos autores reportan la síntesis de estos compuestos en laboratorio, por el acoplamiento de fenol con bromobenceno. Después del acoplamiento el compuesto es bromado por medio de reflujo con tribromuro de aluminio o tribromuro de hierro III a través de una reacción típica de Friedel-Kraft. [36].

### *2.5 Las mezclas comerciales de PBDEs*

La mayoría de los PBDEs manufacturados industrialmente se componen de mezcla de isómeros y homólogos, principalmente de los congéneres de penta-BDE, octa-BDE y deca-BDE. El producto comercial llamado pentaBDE es una mezcla compuesta principalmente de los congéneres tetra-BDE. Los productos comerciales de PBDEs son compuestos estables con puntos de ebullición entre  $310^{\circ}C$  y  $425^{\circ}C$ , son hidrofóbicos y altamente lipofílicos [22].

De acuerdo al IPCS (International Program for Chemical Safety) publicado por la Organización Mundial de la Salud (OMS). Hay ocho principales productores de PBDEs en Europa, Estados Unidos y Japón. La OMS estima el consumo total mundial de estas sustancias en más de 40000 toneladas anuales (30000 t del decaBDE, 6000 t del octaBDE y 4000 t del pentaBDE) [16, 30].

Existen en el ambiente organismos que producen naturalmente estas sustancias. Algunas esponjas marinas poseen enzimas homoperoxidasas que producen pequeñas cantidades de compuestos bromados, entre ellos algunos congéneres de PBDEs [27].

Hay dos productores principales de PBDEs en el mundo: Great Lakes Chemical en los Estados Unidos y el Dead Sea Bromine en Israel. Otros productores menores son Riedel de Haen (Alemania), Casa de la Moneda (Francia), Potasse Et Produit Chimiques (Francia), Warwick Chemicals (Inglaterra), Albemarle SA (Bélgica) y en Japón, Nippon & Tosoh y Matsunaga . Los PBDEs también se producen en China y la India [5, 27].

## 2.6 Composición de las mezclas comerciales de PBDEs

Un aspecto importante es la producción de estos compuestos a nivel mundial. Los mayores productores son Estados Unidos, Israel Japón y Alemania coincidiendo en la producción de mezclas de congéneres. Las principales mezclas comerciales de PBDEs son las del penta-BDE (Bromkal 70-5, Saytex 115, Tardex 50), octa-BDE (Bromkal 70-80DE, saytex 111, Tardex80) y deca-BDE (Bromkal 82DE, Saytex 102, Tardex 100). Actualmente las mezclas pentaBDE y octaBDE están siendo vetadas para su uso en varios países, sobre todo en Europa debido a que son mezclas muy variadas y que poseen gran cantidad de varios homólogos de PBDEs. No se ha prohibido el uso de Deca-BDE como retardante de flama; sin embargo, algunas organizaciones indican que su empleo debe detenerse a más tardar en el año 2012 [5]. La composición de las mezclas comerciales de PBDEs se muestra en la tabla 2.

Producto comercial	Porcentaje del congénere							
	Tri-BDE	Tetra-BDE	Penta-BDE	Hexa-BDE	Hepta-BDE	Octa-BDE	Nona-BDE	Deca-BDE
Penta-BDE	<1	24-38	50-60	4-8				
Octa-BDE				10-12	43-44	31-35	10-11	<1
Deca-BDE							<3	97-98

Tabla 2. Composición de mezclas comerciales de PBDEs. [30]

## 2.7 Aplicaciones e impacto ambiental de los PBDEs

El estudio de los PBDEs como compuestos contaminantes del ambiente también tiene impacto en el aspecto social, pues existen múltiples publicaciones que indican la presencia de estos compuestos en sangre de animales y humanos. También se ha encontrado evidencia de PBDEs en leche materna de mujeres en lactancia. En México el único trabajo relacionado con PBDEs es el estudio de la presencia de estos compuestos en sangre de niños que residen cerca de la zona manufacturera de nuestro país [8]. Gran parte de la persistencia de estos compuestos se debe a la alta resistencia al calor, a condiciones ácidas o básicas, además de resistir la acción de sustancias oxidantes o reductoras. Sin embargo es evidente que los enlaces C – Br son relativamente débiles y además se ha observado que estos compuestos son degradables a otros congéneres inferiores, por lo que aún se discute su estabilidad en el ambiente [27].

La alta bioacumulación de PBDEs, sobre todo en matrices lipídicas como en el tejido graso de seres vivos han sido objeto de análisis para observar los efectos a la salud. Dentro de los resultados encontrados, y que son concluyentes, se encuentran los que afirman que causan defectos en la tiroides y por ende en la regulación de hormonas. La mayoría de los estudios de extracción y caracterización de PBDEs han mostrado evidencia en seres vivos, sobre todo de la fauna marina, como lo son atún, ballenas, delfines y otras especies, donde los resultados han mostrado altos contenidos de PBDEs en el tejido graso, que indica que son lipofílicos. También se ha estudiado en matrices como suelo y agua[11, 17, 18, 20,43, 44].

El uso de PBDEs como retardantes de flama se ha incrementado notoriamente en los últimos años a pesar de la reciente normatividad en países desarrollados que restringe el uso de productos comerciales Penta-BDE y Octa-BDE. Por ello es importante conocer en donde se usan y cuál es su disposición como residuos; sin embargo, la mezcla comercial Deca-BDE al ser la más pura se seguirá empleando hasta 2012. Algunas de las muy variadas aplicaciones en las que se emplean los PBDEs se muestran en la tabla 3. Es de resaltar el amplio uso de PBDEs en todo tipo de aplicaciones, debido en gran parte al uso de materiales de tipo polimérico, el cual se ha extendido en todos los ámbitos de la vida cotidiana.

Resina o polímero	Principales aplicaciones	Producto final
Acrilonitrilo-butadieno-estireno	Partes moldeadas.	Equipos de televisión, carcasas de computadora, secadoras de cabello, partes de automóvil.
Epóxidos	Circuitos integrados, recubrimientos protectores.	Computadoras, partes electrónicas, interior de barcos.
Pinturas, lacas.	Recubrimientos.	Industria marina y lacas para protección de contenedores.
Fenoles	Pintura de circuitos integrados.	Láminas de papel, lentes para circuitos.
Poliacrilonitrilo	Paneles y componentes eléctricos.	Paneles solares y aplicaciones eléctricas.
Poliamidas	Conectores eléctricos e interiores de automóviles.	Computadoras y conectores en la industria automotriz.
Polibutileno tereftalato	Componentes eléctricos y conectores.	Fusibles, interruptores y estéreos.
Poliétileno	Cable cruzado, tubos de espuma, ropa de protección.	Cables de corriente, tubos térmicos, instrumentos para el control de construcciones.
Poliétilentereftalato y polipropileno	Componentes eléctricos, conductores, dispositivos electrónicos.	Cajas, rollos, bobinas y partes electromecánicas.
Poliestireno de alto impacto	Gabinetes de TV, computadoras y coberturas traseras.	Detectores de humo, máquinas de oficina y aplicaciones eléctricas.
Cloruro de polivinilo, poliuretano	Láminas de cable, materiales amortiguadores.	Protección de sonido, madera de imitación.
Goma	Transporte	Cintas transportadoras
Textiles	Recubrimientos	Carpetas, asientos de automóvil, ropa militar.
Polímeros insaturados	Circuitos integrados, recubrimientos	Equipo eléctrico, equipo militar y aplicaciones marítimas.

Tabla 3. Algunas aplicaciones de los PBDEs en resinas y polímeros.[5]

Existen diversas opiniones respecto a la introducción de estos compuestos al ambiente y en seres vivos. La mayoría de los estudios afirman que la disposición de residuos domésticos e industriales de tipo eléctrico, electrónico, resinas, textiles y polímeros en general, tras su posterior incineración o confinamiento en basureros llega al ambiente por volatilización o lixiviación. Otros coinciden en que no se debe descartar el efecto que tiene el creciente consumo de aparatos

tecnológicos, que en su mayoría están hechos con polímeros que requieren de acción ignífuga, ya que su uso constante produce calor. Es el caso de celulares, equipos de cómputo, reproductores portátiles, así como los aparatos de uso común como las televisiones, radios, etc. Esto refiere a que el uso extenso de estos equipos ha propiciado que con el calor producido por los mismos liberen ciertas cantidades de PBDEs al ambiente, que aunque pequeñas, en su conjunto puedan contribuir a una mayor contaminación y exposición a estas sustancias. Por otra parte se han hecho estudios que han demostrado que estas sustancias son fotodegradables, y puede ser ésta otra de las causas de la introducción de subproductos de PBDEs al ambiente. [25, 28, 32, 34]

### 2.8 Efectos a la salud

Existen pocos trabajos sobre los efectos a la salud de los retardantes de flama. Uno de ellos fue realizado por la OMS, en el que se ha hecho exponer a dosis de 20mg diarios de PBDEs a ratones de laboratorio, monitoreando su estado de salud y conducta. Algunos de los efectos de los PBDEs en ratones se muestran en la tabla 4.

Clasificación genérica de PBDEs	Congénere o producto de PBDEs	Afección	Tiempo de exposición
Penta-BDE	BDE-47	Desarrollo de neurotoxicidad	1 día (rata)
	Producto PentaBDE	Falla de la tiroides y desorden hormonal	15 días (rata)
	BDE-99	Desarrollo de defectos reproductivos	6 días (rata)
Octa-BDE	Saytex 111	Fetotoxicidad	13 días (rata)
	Producto Octa-BDE	Cambio de conducta habitual	28 días (rata)
Deca-BDE	BDE-209	Desarrollo de neurotoxicidad	1 día (rata)
	Producto Deca-BDE	Falla en la tiroides y muerte fetal	30 días (rata)
	Deca-BDE	Cancer	103 semanas (rata)

Tabla 4. Algunas afecciones a la salud de ratones al exponerse a congéneres de PBDEs. [19, 37]

## 2.9 Métodos de extracción de PBDEs

Se han propuesto diferentes métodos para la extracción de PBDEs y la mayoría se usan en muestras biológicas, de suelo y agua. Los estudios reportados en la literatura sugieren la extracción con soxhlet, a pesar del gran consumo de energía, tiempo y cantidad de disolventes orgánicos. Existen métodos de extracción recientes en los que se incluyen la extracción asistida por ultrasonido, extracción asistida con microondas y extracción líquida presurizada, que según algunos autores ofrecen buenos resultados [4, 6, 9, 12, 15]. Aún se continúa estudiando la eficiencia de éstos. En la tabla 5 es posible observar un resumen sobre algunos estudios realizados en la extracción de PBDEs a través de diversos métodos y en distintas matrices.

Congéneres de PBDEs analizados.	Concentración total determinada.	Tipo de extracción	Tipo de matriz y disolventes de extracción	Referencia
47, 99, 100, 153, 154 y 209	43.3 ng g <sup>-1</sup>	Extracción en fase sólida (SPE)	Sangre (propanol, hexano y metil-terbutil éter)	Pérez Maldonado Iván et all. México 2009
47, 85, 99, 100, 153 y 154	0.55 ng g <sup>-1</sup>	Extracción asistida por microondas (MAE)	Basura doméstica (hexano)	Jorge Regueiro et all. España 2006
17, 47, 66, 100, 153, 183 y 209	100 µg g <sup>-1</sup>	Extracción asistida por ultrasonido (UAE)	Suelo (acetato de etilo)	Consuelo Sánchez Brunete et all. España 2006
47, 99, 100 y 153	150 pg mL <sup>-1</sup>	Extracción asistida por ultrasonido (UAE)	Agua y suelo (agua y tensoactivos)	Ariel R. Fontana et all. Argentina 2009
209	400 ng g <sup>-1</sup>	Extracción líquida presurizada (PLE)	Polímeros (metanol:isopropanol 1:1)	Francisco Vilaplana et all. España 2008
47, 99, 100, 153, 154, 183 y 209	194 ng g <sup>-1</sup>	Extracción asistida por microondas (MAE)	Equipo electrónico (hexano y tolueno)	Ying Li et all. China 2009
28, 47, 49, 66, 99, 100, 153, 154, 183, 196, 197, 203 y 209	520 µg g <sup>-1</sup>	Extracción líquida presurizada (PLE)	Basura doméstica (dimetil sulfóxido)	Stuart Harrad et all. Inglaterra 2007
No específica, sólo de mono a deca.	10.3 % masa/masa	Extracción sólido - líquido	Carcasas de televisores (tolueno:hexano 6:1)	Tomohiro Tasaki et all. Japón 2004
1, 2, 3, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 17, 25, 28, 30, 32, 33, 35, 37, 47, 49, 66, 71, 75, 77, 85, 99, 100, 116, 118, 119, 126, 138, 153, 154, 155, 166, 181, 183, 190 y 209	2000 ng g <sup>-1</sup>	Extracción con soxhlet	Suelo (hexano:diclorometano 1:1)	Z. Z. Yang et all. China 2010
17, 28, 47, 66, 71, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183 y 190	133 pg g <sup>-1</sup>	Extracción con soxhlet y MAE	Pescado (acetona, hexano y diclorometano)	Pu Wang et all. China 2010

Tabla 5. Algunos estudios de la extracción de PBDEs en distintas matrices. [8,10, 12, 13, 14, 15, 29, 38, 39, 40]

### 3 METODOLOGÍA

#### 3.1 Selección del método y muestra

Se recolectaron diversos aparatos, como planchas, televisiones, computadoras, celulares, reproductores portátiles, entre otros. Se eligió una computadora portátil marca compaq (manufacturada en 1990) como muestra para realizar el estudio de PBDEs, debido a que su consumo se ha incrementado en los últimos años. Además sus componentes internos generan gran cantidad de calor, que hace necesario que la carcasa que los recubre tenga protección ignífuga.

Los principales congéneres de PBDEs empleados como ignífugos son objeto de este estudio y se observan en la tabla 6.

Tipo de congénere	Número de congénere	Nombre IUPAC
TetraBDE	BDE-47	2,2',4,4'-tetraBDE
PentaBDE	BDE-99	2,2',4,4',5-pentaBDE
PentaBDE	BDE-100	2,2',4,4',6-pentaBDE
HexaBDE	BDE-153	2,2',4,4',6,6'-hexaBDE
DecaBDE	BDE-209	DecaBDE

Tabla 6. PBDEs más usados como retardantes de flama que son objeto de este estudio.

Se eligió desarrollar y optimizar dos métodos de extracción: soxhlet y ultrasonido. De esta manera es posible inferir las ventajas y desventajas entre un método convencional y uno de uso reciente.

Se emplearon tres distintos disolventes orgánicos para llevar a cabo la extracción. Fueron seleccionados de acuerdo a datos reportados en la literatura que indican una gran eficiencia en la extracción de PBDEs. Estos disolventes son tolueno, acetato de etilo y una mezcla de isopropanol con metanol en proporción 1:1.

#### 3.2 Pre tratamiento de la muestra

La computadora portátil se desarmó y cada parte se limpió con agua para eliminar polvo y grasa, posteriormente se pesó empleando una balanza granataria de triple brazo marca Ohaus series 700/500. La figura 3 muestra la imagen fotográfica de la pieza trabajada. La masa de los componentes de la computadora se pueden observar en la tabla 7.



Figura 3. Computadora marca compaq, elegida como muestra para el estudio de PBDEs.

Parte de la computadora	Masa (g)
Carcasa inferior	222,3
Carcasa superior trasera	96,9
Carcasa superior delantera	89,7
Tarjeta madre	277,2
Tarjetas electrónicas interiores	75,7
Batería	460,3

Tabla 7. Masa de partes de computadora portátil marca compaq.

Una vez que se registró la masa de cada parte del equipo, se tomaron las partes plásticas correspondientes a la carcasa y se trituraron manualmente empleando una lima para metal marca Nicholson 8", la imagen de este procedimiento se puede observar en la figura 4.

Posteriormente el polvo de plástico triturado se tamizó con una cibra marca Cole Parmer de 8" para obtener muestras homogéneas de tamaño de partícula de 850 $\mu$ m.

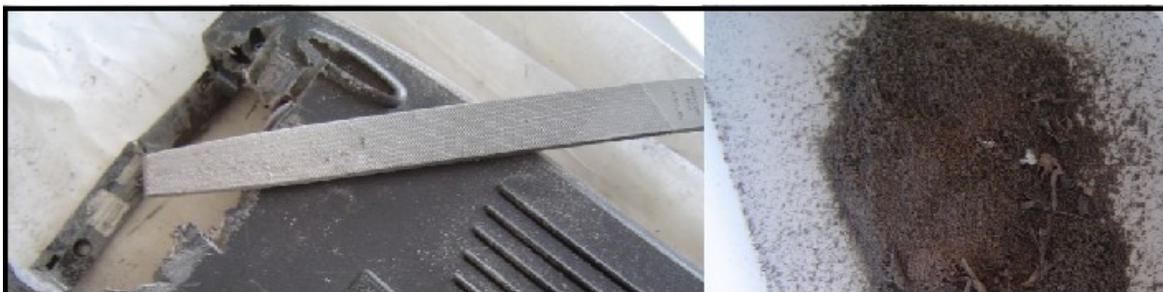


Figura 4. Trituración de las partes plásticas de una computadora portátil.

### 3.3 Purificación de disolventes para extracción [41]

Para realizar la extracción de PBDEs en cualquier tipo de matriz, es necesario contar con disolventes libres de impurezas. Se compraron tolueno, acetato de etilo, metanol e isopropanol de grado Q.P. y se purificaron como se indica a continuación.

Tolueno. La mayoría de las impurezas son tiofenos que fueron removidos al lavar con ácido sulfúrico frío. Posteriormente se lavó con una solución al 5% de bicarbonato de sodio para quitar la acidez y después se lavó con agua destilada para quitar cualquier residuo soluble en agua. Finalmente el tolueno se destiló fraccionadamente. Para secar el tolueno se colocó 1g de malla molecular de 3Å por cada litro de disolvente.

Metanol e isopropanol. Estos alcoholes pueden contener impurezas como los aldehídos análogos a cada uno, además de agua. Estos disolventes se purificaron colocándolos a reflujo durante 5 horas con 100g de óxido de calcio por cada litro de alcohol, posteriormente se destilaron del CaO. Para secar los posibles residuos de agua se agregó malla molecular.

Acetato de etilo. Este disolvente orgánico puede contener impurezas como cetonas, aldehídos y ácido acético, que fueron removidos por adsorción con cloruro de calcio que a su vez sirve como desecante, por ello el acetato de etilo se destiló de CaCl<sub>2</sub>.

Hexano. La mayoría de sus impurezas son otros disolventes orgánicos y compuestos azufrados, que se quitaron al lavar con una solución de ácido sulfúrico al 35%, posteriormente con una solución saturada de NaCl y finalmente con agua destilada, por último se destiló fraccionadamente y se agregó malla molecular para secar.

### 3.4 Extracción con soxhlet

La extracción con soxhlet es el método más usado para determinar PBDEs de casi cualquier matriz, y consiste en colocar a reflujo con algún disolvente orgánico, una cantidad conocida de muestra, durante varias horas. 1.5g de la muestra en polvo se colocó en un cartucho de celulosa, éste fue introducido en el soxhlet que se conectó a un matraz de bola que contenía 150mL de disolvente orgánico. El sistema se colocó a reflujo durante 8 horas continuas. Posteriormente se colecta todo el disolvente y se concentra hasta 2mL con un rotavapor Büchi B-480. En adelante se realiza el procedimiento de purificación de extractos (ver sección 3.6). [31, 33]

### 3.5 Extracción asistida con ultrasonido

La extracción asistida con ultrasonido es un método reciente que de acuerdo a la literatura tiene una eficiencia similar al soxhlet y ofrece ventajas en cuanto a consumo de energía, tiempo y cantidad de disolvente. Se colocaron 0.5g de muestra de polvo plástico en un tubo cerrado junto con 10mL de disolvente. El tubo con la muestra se colocó en un baño ultrasónico Cole-Parmer 8851 de frecuencia de 47kHz. Los tubos fueron expuestos a las ondas ultrasónicas durante 1 hora a una temperatura de 65°C en baño de agua. Posteriormente el extracto se filtró al vacío, el líquido se concentró en un baño de agua hasta 2mL y se procedió con su purificación (ver sección 6.3).

### 3.6 Purificación de extractos

Los extractos concentrados de PBDEs fueron purificados mediante una micro columna cromatográfica de silica gel. Para prepararla se colocaron 0.5g de sulfato de sodio anhidro en el fondo y en la parte superior de la columna, en medio se colocaron 2.5g de silica gel bien compactada.

La micro columna se acondicionó con 10mL de hexano, posteriormente se añadió el extracto de PBDEs y se eluyó con hexano. Se monitorearon fracciones de 2mL mediante cromatografía en capa fina para observar la presencia de compuestos orgánicos. De esta manera, después de varias repeticiones, se optimizó el procedimiento de purificación. Así cada extracto se eluyó sólo con 25mL de hexano, se colectó el eluato y después se concentró en baño de agua hasta menos de 1mL. Finalmente este volumen se transfirió a un matraz volumétrico de 1mL y se aforó con hexano para su análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

Un diagrama general del procedimiento de extracción de PBDEs se muestra en la figura 5.

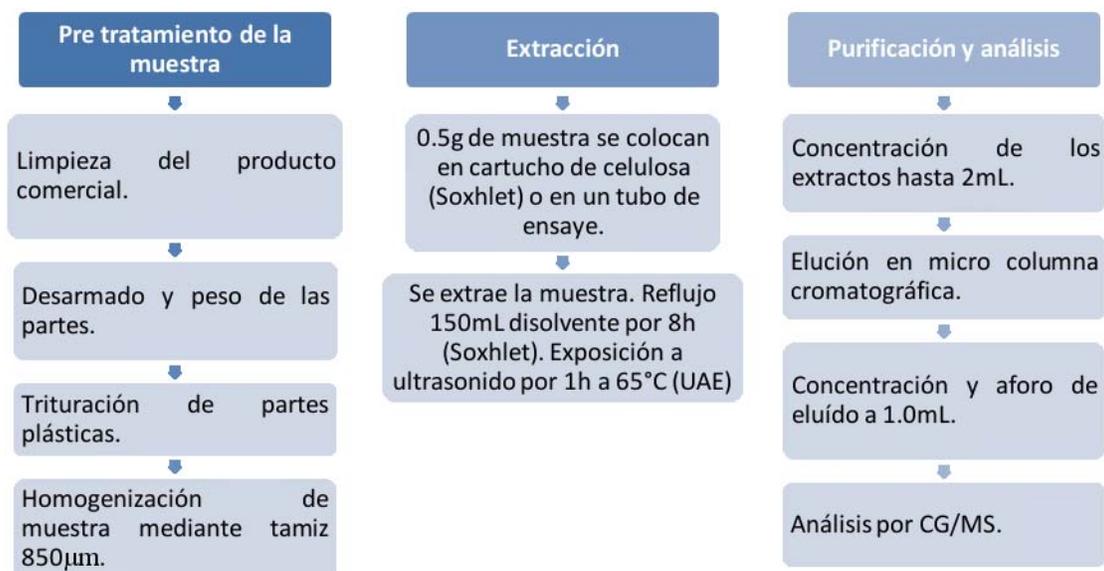


Figura 5. Procedimiento de extracción de PBDEs de una matriz polimérica.

### 3.7 Análisis por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas

Se realizó el estudio de cinco estándares certificados de PBDEs: BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 y BDE-209 (comprados a Cambridge Isotope Laboratories) en solución con nonano y concentración de 50µg/mL.

Se inyectó un microlitro de cada solución en modo splitless (se detuvo el flujo de muestra por 1 minuto) a 310 °C en un cromatógrafo acoplado a un espectrómetro de masas marca Agilent Technologies modelo 6890/5973N. Se utilizó una columna capilar DB1-MS (J & W) de 30m de largo, 0.25mm de diámetro y 0.25µm de espesor. Se usó el siguiente programa de temperatura (ver figura 6): calentamiento a 80 °C durante 1 min, seguido de una primera rampa de temperatura de 50 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar 150 °C, posteriormente se continuó con una segunda rampa de 15 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar 250 °C, después una tercera rampa de temperatura a 10 °C min<sup>-1</sup> hasta llegar a 320 °C, finalmente se continúa con una rampa de 20 °C min<sup>-1</sup> hasta llegar a 330 °C y esta temperatura se mantiene durante 11 min [9, 10, 13, 14, 21]. Este programa de temperatura sirvió para mejorar la resolución de picos en el Cromatograma y evitar la interferencia con compuestos clorados (PCDEs). El tiempo total de operación para el análisis fue de 31,57 min. Se empleó helio de alta pureza (Infra México) como gas acarreador con una velocidad de flujo de 1.2 mL min<sup>-1</sup>.

El espectrómetro de masas se operó en dos modos de ionización: impacto electrónico a 70eV (IE) e ionización química negativa con monitoreo de iones seleccionados (NCI / SIM) [7]. Se realizó un barrido completo de masa desde 50 hasta 800 Daltons. Para NCI/SIM se utilizó gas metano como gas reactivo.

Los tiempos de retención absolutos de los PBDEs y los iones secundarios se utilizaron en la identificación, mientras que el área de pico se utilizó en la cuantificación analítica. Se realizaron tres curvas de calibración. En primer lugar una curva de calibración (concentraciones altas) que incluye seis puntos: 1,2,4,6,8 y 10 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ . En segundo lugar una curva de calibración (concentraciones bajas), la cual incluye siete puntos: 1, 5, 11, 18, 30, 54 y 78 pg  $\mu\text{L}^{-1}$ . La tercera curva de calibración (concentraciones medias) cubre el intervalo de 102 a 2000 pg  $\mu\text{L}^{-1}$ . Cada solución se inyectó por triplicado.

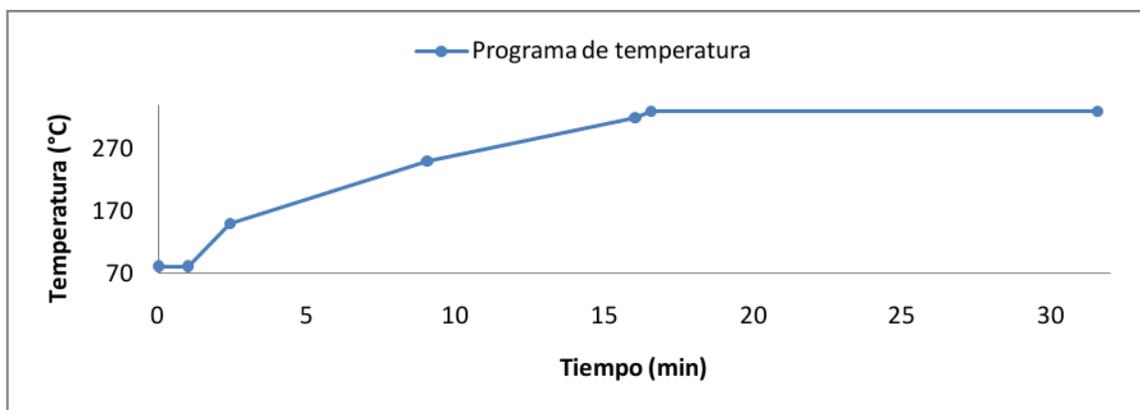


Figura 6. Programa de temperatura empleado para el análisis de PBDEs en el horno del cromatógrafo de gases.

Para el análisis de PBDEs de las muestras se transfirieron los extractos purificados en viales y se colocaron en el sistema de inyección automático del cromatógrafo. Se utilizó el mismo programa de temperatura que para el análisis de estándares de PBDEs descrito anteriormente.

### 3.8 Control de calidad

Todo el material y equipo de vidrio se lavó, algunos como el equipo soxhlet y tubos de vidrio se lavaron también con acetona y se secaron en una estufa. El equipo soxhlet se acondicionó antes de cualquier extracción, colocándolo a reflujo por 5 horas con hexano. Todo material para contener volúmenes se lavó y se limpió en un baño ultrasónico por 30 minutos, como es el caso de viales, micro columnas y pipetas volumétricas. Todo esto con el fin de evitar contaminación de los analitos durante el estudio.

Se elaboraron tres blancos que se extrajeron, purificaron y analizaron de acuerdo a la metodología empleada en las muestras reales. Para elaborar cada blanco se empleó poliestireno de alto impacto sin algún tipo de aditivos (HIPS STYRON 484/105809/VJ1701RZ89). Se verificó que en el análisis de extractos de cada

blanco no hubiera presencia de PBDEs, esta determinación es muy importante para asociar las muestras a un blanco sin contaminación.

Las muestras fueron trabajadas por duplicado para cada disolvente de extracción empleado y cada una fue inyectada por duplicado al equipo de CG/MS, se determina el promedio, los valores de desviación estándar (DE) y coeficientes de variación (CV).

Los valores de límite de detección (LOD) para el método propuesto fue determinado considerando un valor de 3 veces el ruido de fondo obtenido en los blancos. El límite de cuantificación (LOQ) fue considerado como 10 veces el ruido de fondo de los blancos.

La incertidumbre se considera con un 95% de confianza, como  $\pm 2$  veces el valor obtenido de desviación estándar.

Antes de realizar los análisis en el equipo de CG/MS se verificó la columna para observar que no había presencia alguna de sustancias. Todos los disolventes empleados en el estudio fueron analizados por CG para verificar que no estaban contaminados.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Cambios físicos

Después de realizar las extracciones, la mezcla en los tubos de ensayo y en el soxhlet contenían inicialmente una fase sólida (muestra polimérica) y una fase líquida (disolvente de extracción). La apariencia era igual independientemente del disolvente empleado para la extracción. Transcurrido el tiempo de extracción, la apariencia cambió. En la tabla 8 se observan los cambios percibidos después de la extracción.

Clave de la muestra	Disolvente de extracción	Apariencia antes de extracción UAE	Apariencia después de extracción UAE
PC-IM-S	Isopropanol: metanol 1:1	Líquido incoloro y sólido azul marino.	Líquido color violeta y sólido azul marino.
PC-IM-UAE	Isopropanol: metanol 1:1	Líquido incoloro y sólido azul marino.	Líquido color violeta y sólido azul marino.
PC-AcOEt-S	Acetato de etilo	Líquido incoloro y sólido azul marino.	Suspensión líquida color violeta y sólido color gris.
PC-AcOEt-UAE	Acetato de etilo	Líquido incoloro y sólido azul marino.	Suspensión líquida color violeta y sólido color gris.
PC-T-S	Tolueno	Líquido incoloro y sólido azul marino.	Suspensión líquida blanca y sólido color gris.
PC-T-UAE	Tolueno	Líquido incoloro y sólido azul marino.	Suspensión líquida blanca y sólido color gris.

Tabla 8. Cambio de apariencia de las muestras después de la extracción.

Después de purificar los extractos con micro columnas de sílica gel, la coloración desapareció y de esta manera se concentraron los eluatos y se aforaron a 1mL para su análisis por CG/MS.

### 4.2 Análisis de estándares de PBDEs

Después de realizar el análisis por CG/MS de los estándares certificados se obtuvieron los cromatogramas correspondientes a diferentes concentraciones de PBDEs. En la figura 7 se observa el cromatograma de una solución de mezcla de estándares de PBDEs de concentración  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ . En las figuras 8 a 12 se observan los espectros de masas en modo IE para cada uno de los PBDEs analizados.

En las figuras 13 a 18 es posible observar el cromatograma y los espectros de masas en modo NCI/SIM para cada uno de los congéneres analizados.

En la tabla 9 se observan los tiempos de retención obtenidos de cada PBDE que se estudió en este trabajo.

Compuesto	Congénera	Tiempo de retención (min)
2,2',4,4'-tetraBDE	BDE-47	12.08
2,2',4,4',6-pentaBDE	BDE-100	13.41
2,2,4,4',5-pentaBDE	BDE-99	13.77
2,2',4,4',5,5'-hexaBDE	BDE-153	15.46
DecaBDE	BDE-209	29.9

Tabla 9. Tiempos de retención de PBDEs analizados por CG/MS.

Es necesario aclarar que la manipulación del equipo de cromatografía de gases acoplado al espectrómetro de masas, así como del software requerido para la obtención de cromatogramas, espectros, curvas de calibración y determinación de la concentración fue realizada por el Dr. Omar Amador Muñoz del grupo de Mutagénesis Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM. Mi participación consistió en la manipulación de la muestra hasta antes del análisis por CG/MS y en recibir la asesoría necesaria para la interpretación de los resultados obtenidos, así como del manejo teórico del equipo.

4.3 Cromatograma y espectros de masas de PBDEs en modo de ionización por IE

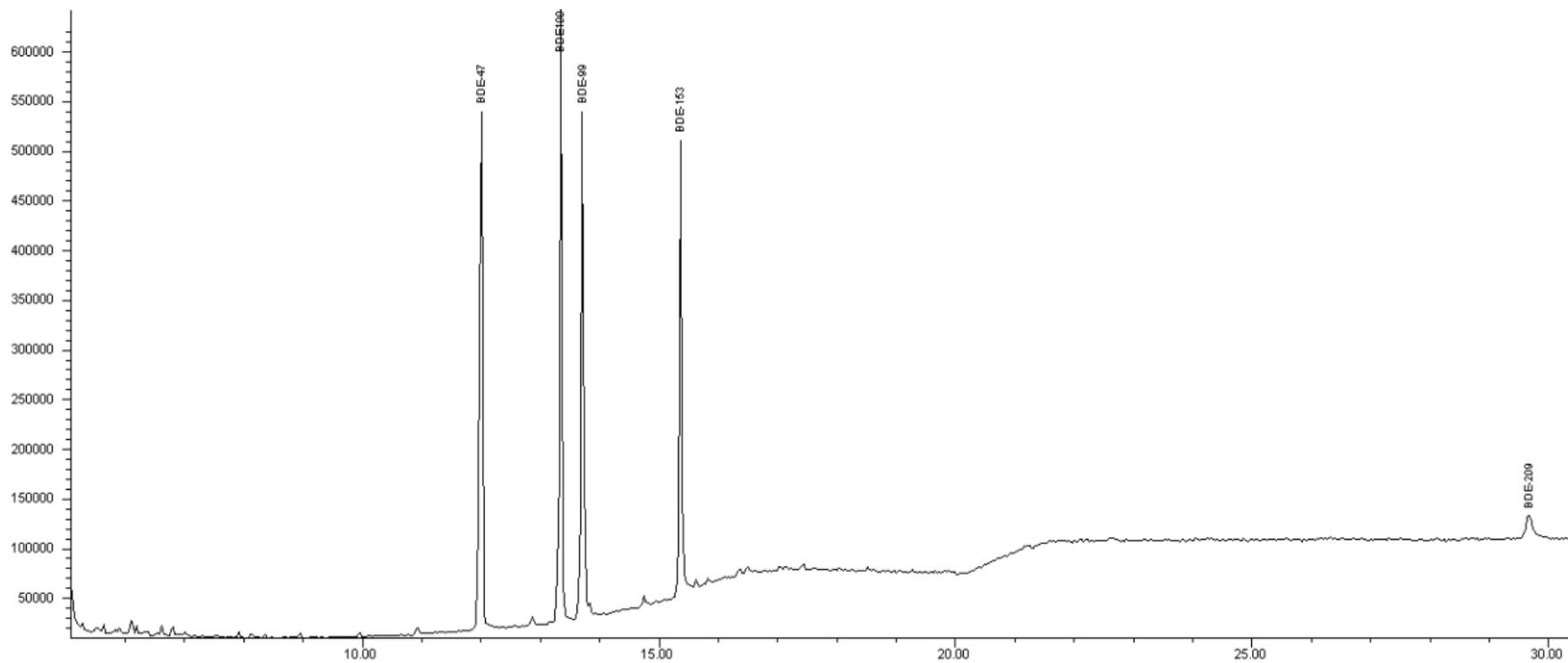


Figura 7. Cromatograma del análisis de PBDEs en concentración 10µg/mL.

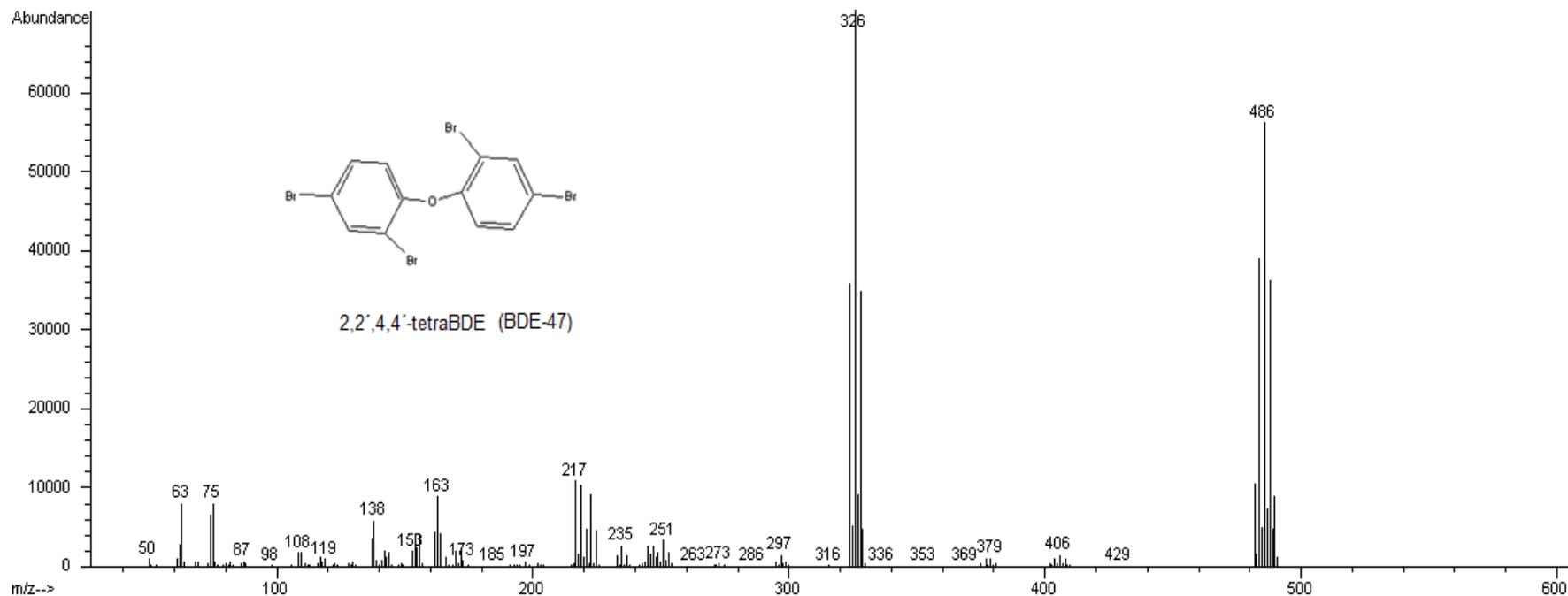


Figura 8. Espectro de masas en modo de ionización con IE del compuesto 2,2',4,4'-tetraBDE (BDE-47).

Es apreciable el ion molecular ( $m/z=486$ ) con una buena abundancia y la isotopía típica de la molécula con 4 bromos; también se observan los iones con la isotopía típica y masa de la pérdida de 1 y 2 bromos,  $m/z=406$  y  $m/z=326$ , respectivamente. El pico base corresponde a la molécula que ha perdido 2 bromos, con masa  $m/z=326$ .

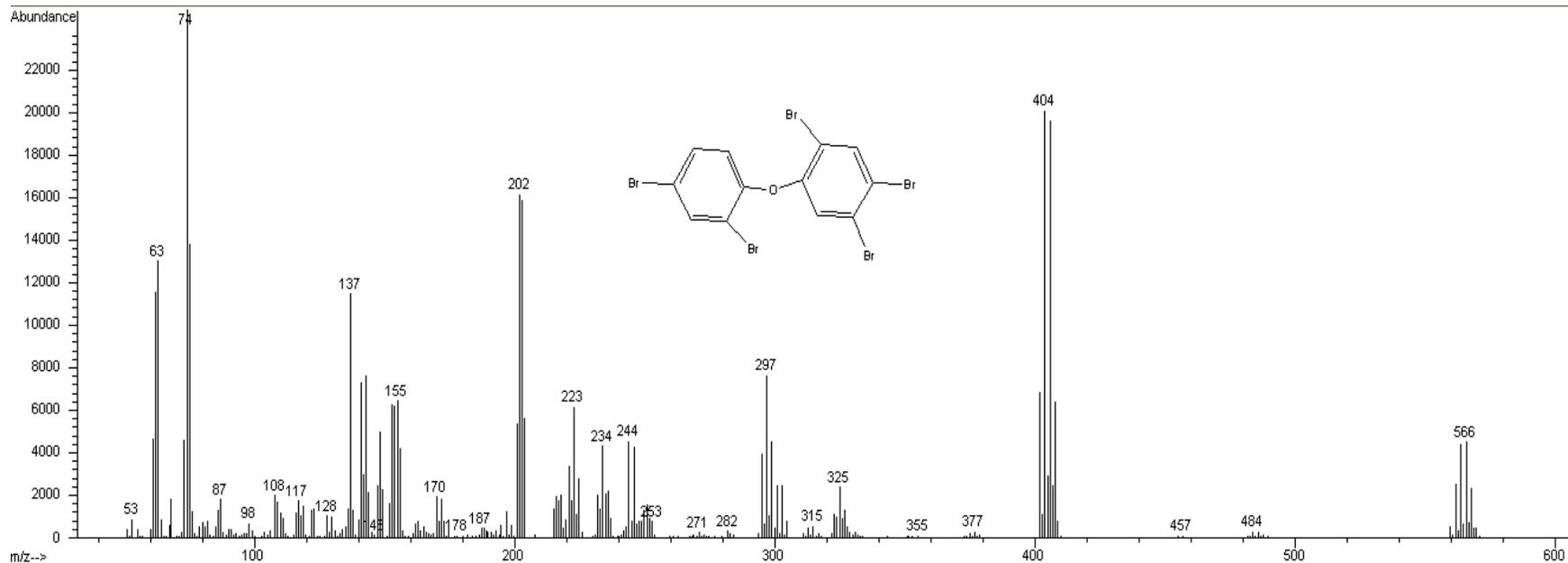


Figura 9. Espectro de masas en modo de ionización por IE del compuesto 2,2',4,4',5-pentaBDE (BDE-99).

Es apreciable el ion molecular ( $m/z=566$ ); también se observan los iones con la isotopía típica y masa para los fragmentos que pierden 1, 2 y 3 bromos,  $m/z=484$ ,  $m/z=404$  y  $m/z=325$ , respectivamente. Todos los fragmentos tienen la isotopía correspondiente al número de bromos que contienen.

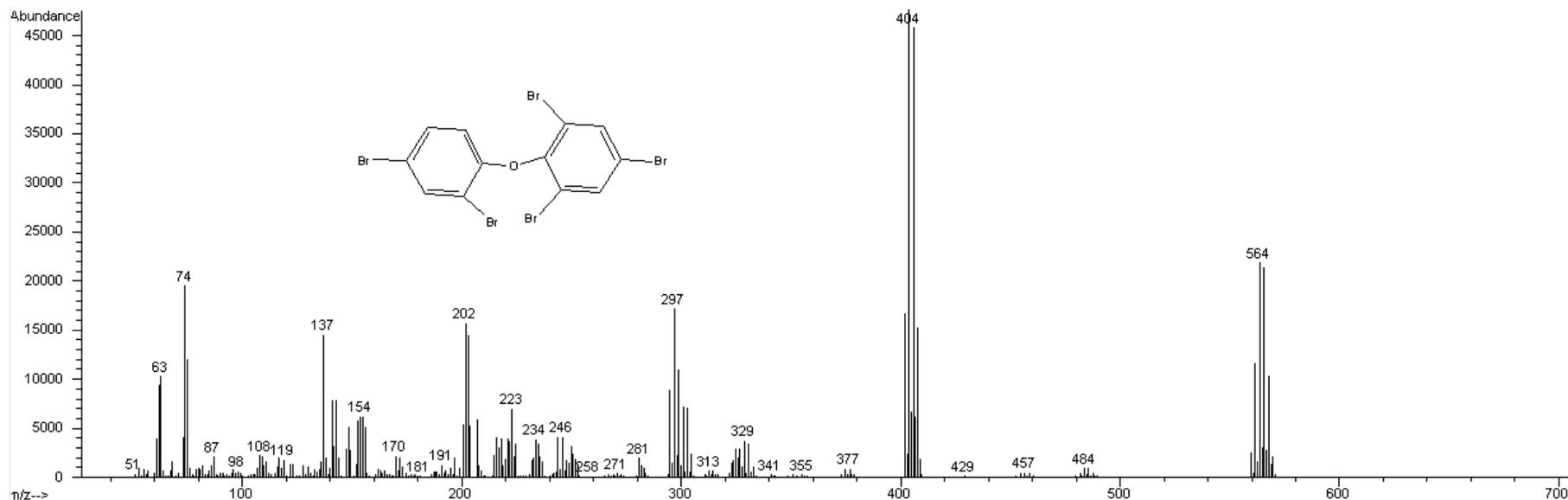


Figura 10. Espectro de masas en modo de ionización por IE del compuesto 2,2',4,4',6-pentaBDE (BDE-100).

Es apreciable el ion molecular ( $m/z=564$ ); también se observan los iones con la isotopía típica y masa para los fragmentos que pierden 1, 2 y 3 bromos,  $m/z=484$ ,  $m/z=404$  (pico base) y  $m/z=325$ , respectivamente. Todos los fragmentos tienen la isotopía correspondiente al número de bromos que contienen.

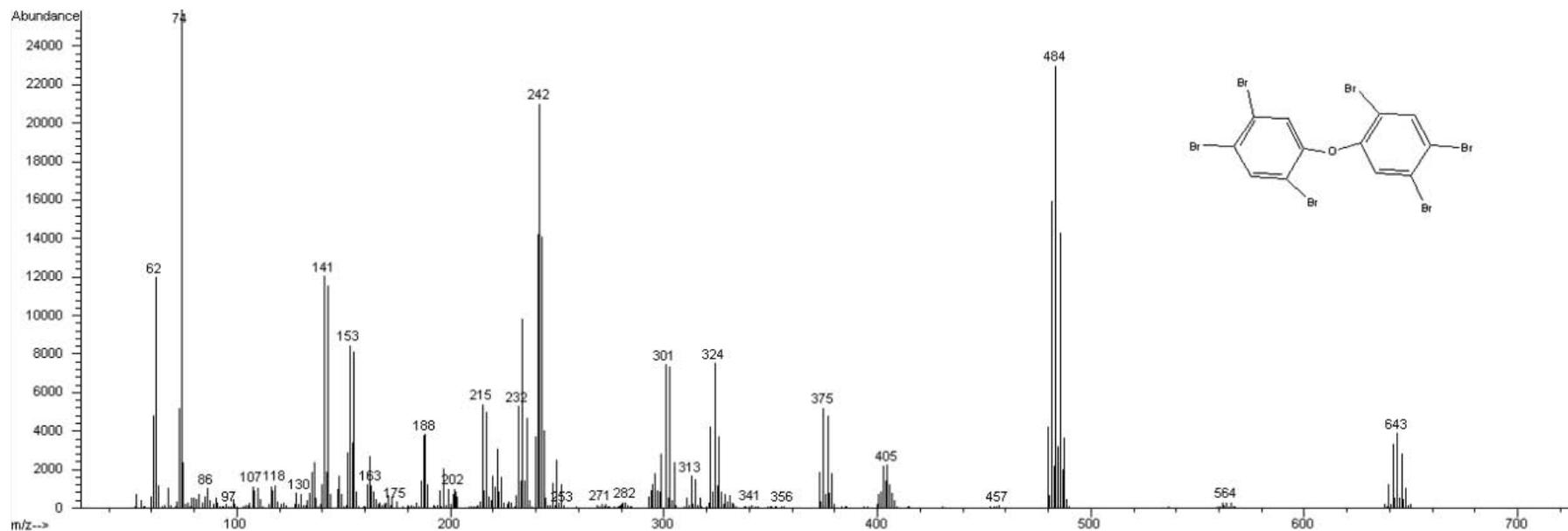


Figura 11. Espectro de masas en modo de ionización por IE del compuesto 2,2',4,4',5,5'-hexaBDE (BDE-153).

Se observa el ion molecular con  $m/z=643$ ; también se observan los iones con la isotopía típica y masa para los fragmentos que pierden 1, 2, 3 y 4 bromos,  $m/z=564$ ,  $m/z=484$  (pico base),  $m/z=405$  y  $m/z=324$  respectivamente.

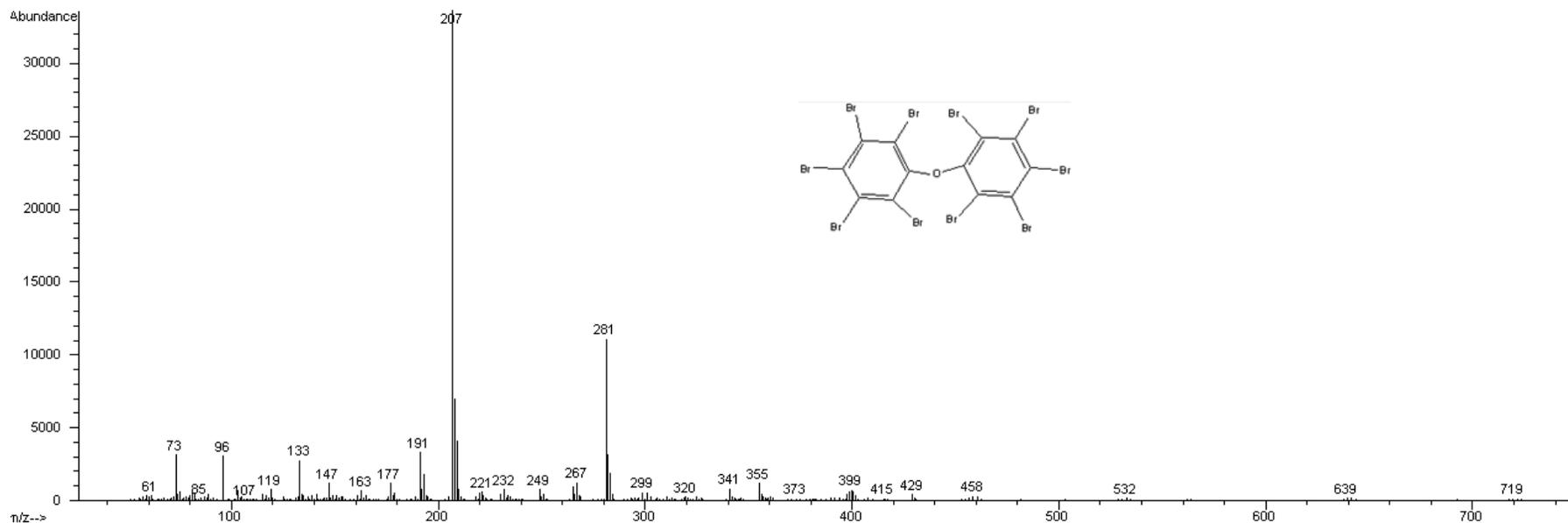


Figura 12. Espectro de masas en modo de ionización por IE del compuesto Deca-BDE (BDE-209).

La identificación del compuesto DecaBDE es indirecta, puesto que el equipo no tiene la capacidad de detectar el ion molecular ( $m/z=959$ ); sin embargo es posible apreciar señales de los iones para los fragmentos que pierden 2 y 3 bromos,  $m/z=719$  y  $m/z=639$ , respectivamente.

A continuación (Figuras 13 a 18) se exponen los espectros de masas y el cromatograma correspondiente al análisis de PBDEs cuando el espectrómetro de masas se trabajó en modo de ionización química negativa con monitoreo de iones seleccionados (NCI/SIM), se notarán las diferencias entre métodos de caracterización (NCI/SIM contra IE) y entre ambas se conjunta un buen estudio, identificación y son referencia para la cuantificación de estos compuestos en las muestras reales.

#### 4.4 Cromatograma y espectros de masas de PBDEs en modo NCI/SIM

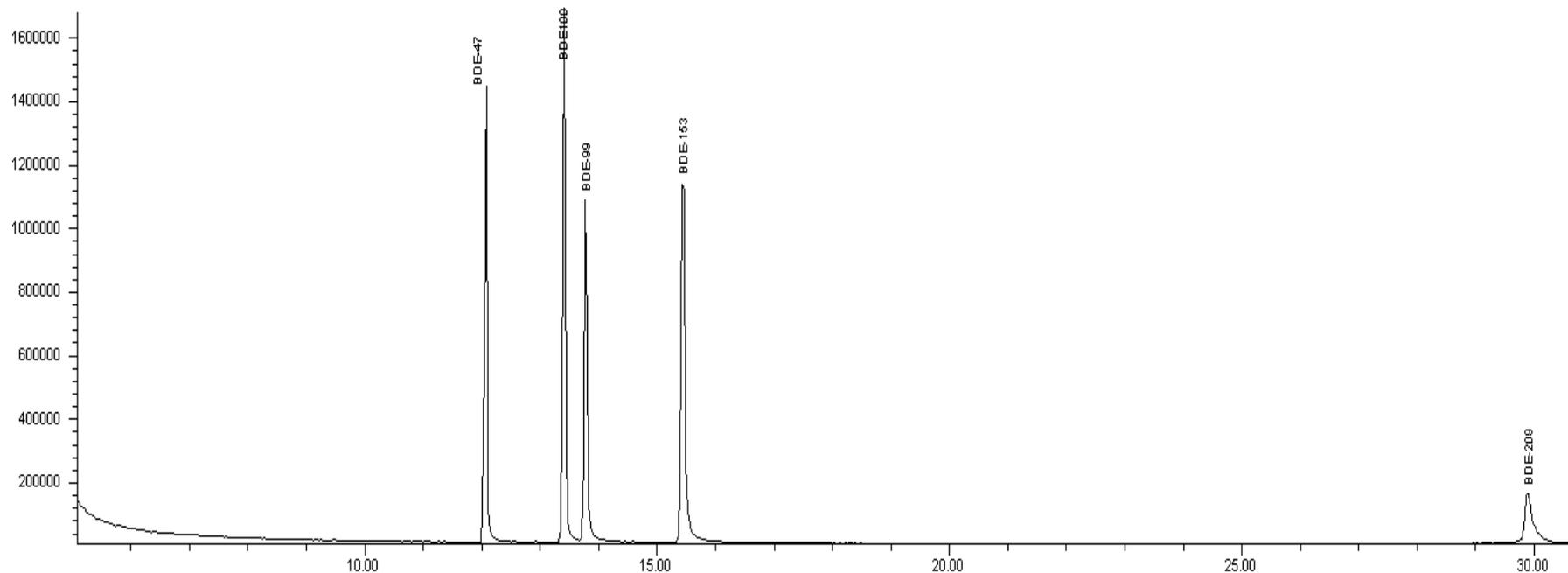


Figura 13. Cromatograma del análisis de PBDEs en solución de concentración 10 µg/mL con espectrómetro de masas operado en modo NCI/SIM.

En este caso el análisis de PBDEs es más controlado, dado que el equipo de CG/MS es operado mediante una función en la que se especifica qué compuesto se quiere analizar, introduciendo datos conocidos sobre los PBDEs como la masa de los iones particulares que se deben monitorear, descartando aquellos que no correspondan al analito o que no proporcionen información relevante o de cierto valor para el estudio; de esta manera se obtienen espectros con mínimo ruido de fondo y una identificación precisa que elimina interferencias o posibles falsos positivos.

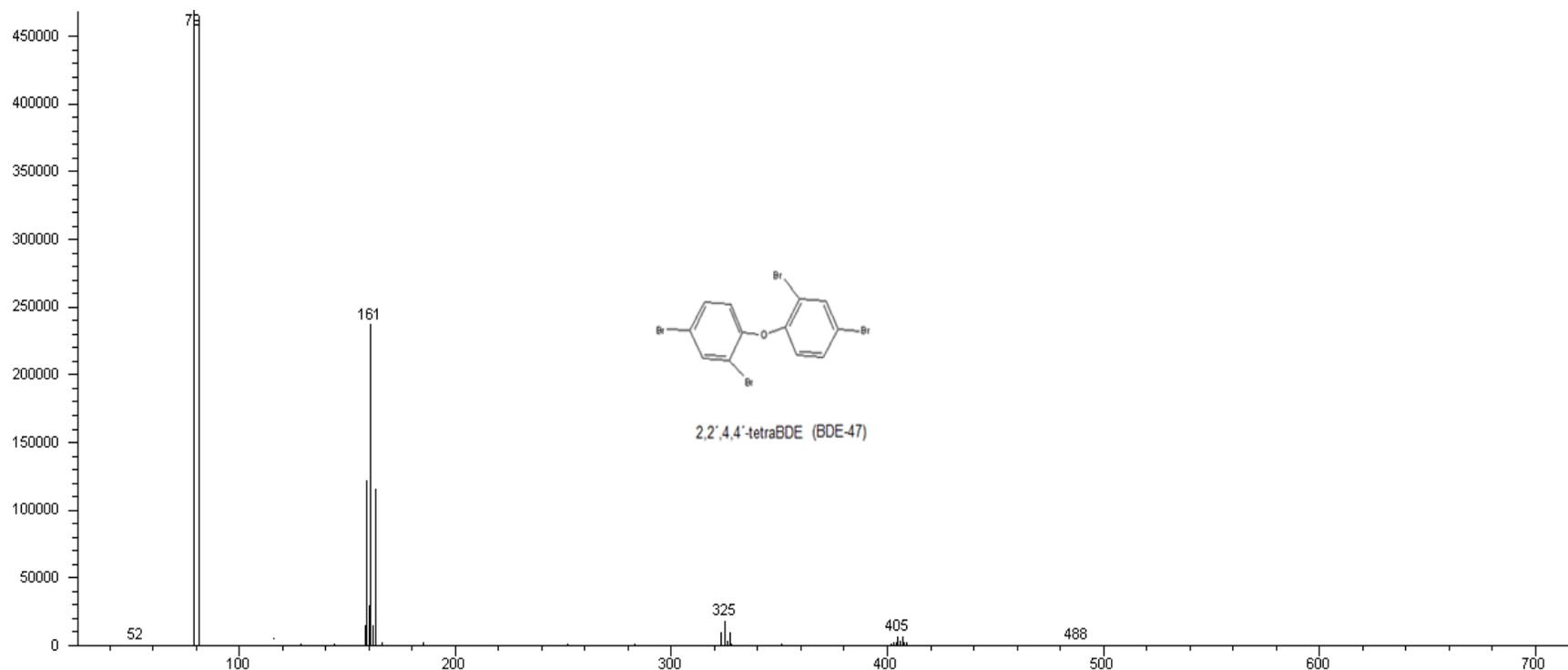


Figura 14. Espectro de masas en modo NCI/SIM del compuesto 2,2',4,4'-tetraBDE (BDE-47)

En este espectro es posible observar iones particulares del compuesto BDE-47, no es apreciable de manera clara el ión molecular ( $m/z = 488$ ), pero son claros los iones de los fragmentos que han perdido 1 y 2 bromos, con  $m/z=405$  y  $m/z=325$ , respectivamente. También se observan los iones correspondientes a los iones bromuro y dibromuro con  $m/z=79$  y  $m/z=161$ , respectivamente. Cabe destacar que la técnica de NCI/SIM permite monitorear iones con carga negativa, que para el caso de PBDEs permite una identificación inequívoca del compuesto en cuestión.

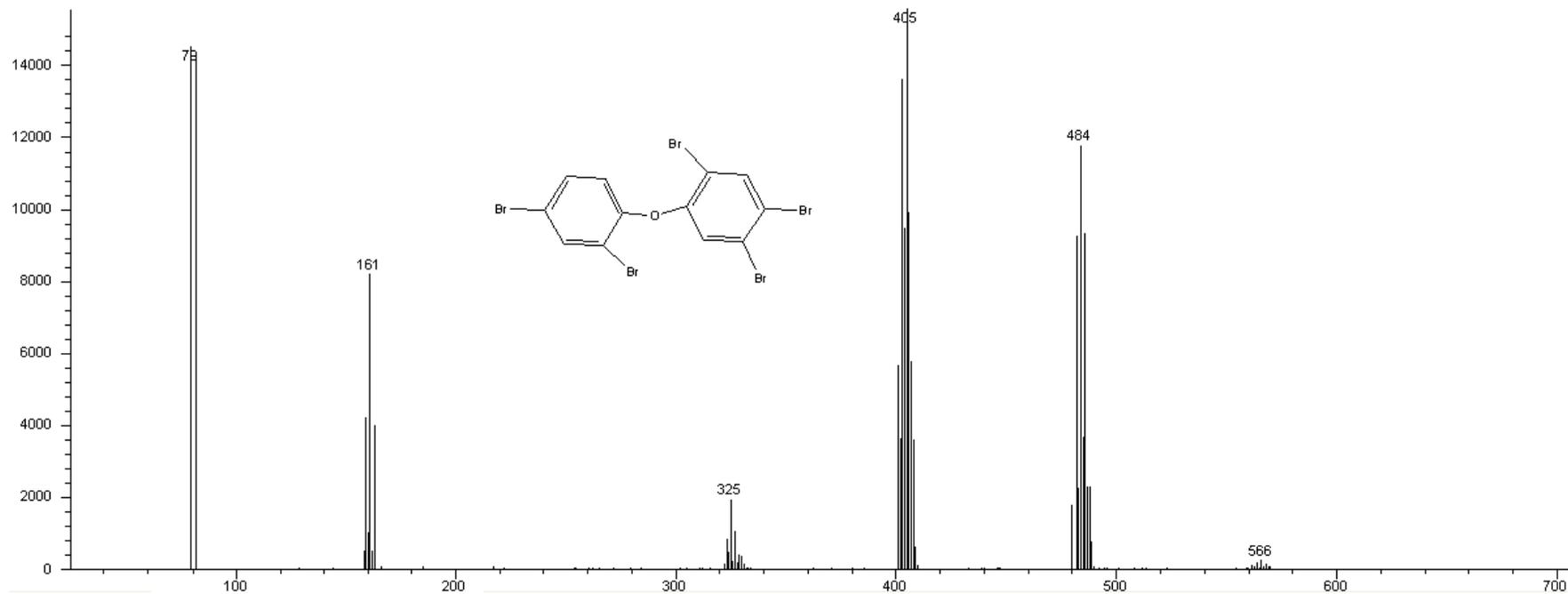


Figura 15. Espectro de masas en modo NCI/SIM del compuesto 2,2',4,4',5-pentaBDE (BDE-99).

Es apreciable el ion molecular ( $m/z=566$ ); también se observan los iones con la isotopía típica para los fragmentos que pierden 1 y 2 bromos,  $m/z=484$  y  $m/z=405$  (pico base), respectivamente. De igual forma se observan los picos correspondientes al fragmento que ha perdido 3 bromos con  $m/z=325$ . También se observan los picos correspondientes al ion bromuro  $m/z=79$  y al ion dibromuro  $m/z=161$ .

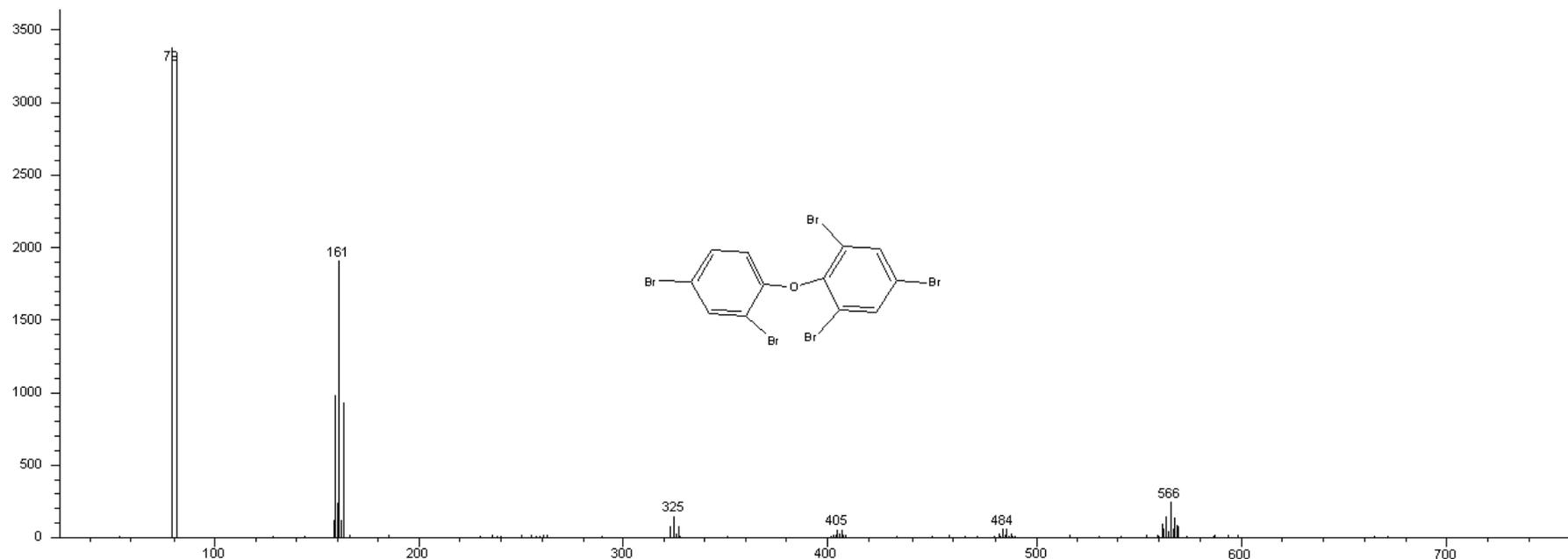


Figura 16. Espectro de masas en modo NCI/SIM del compuesto 2,2',4,4',6-pentaBDE (BDE-100).

Se observa el ion molecular ( $m/z=566$ ); de igual forma se observan los iones con la isotopía típica para los fragmentos que pierden 1 y 2 bromos,  $m/z=484$  y  $m/z=405$ , respectivamente. De forma clara también se observan los picos correspondientes al fragmento que ha perdido 3 bromos con  $m/z=325$ . También se observan los picos correspondientes al ion bromuro  $m/z=79$  y al ion dibromuro  $m/z=161$ .

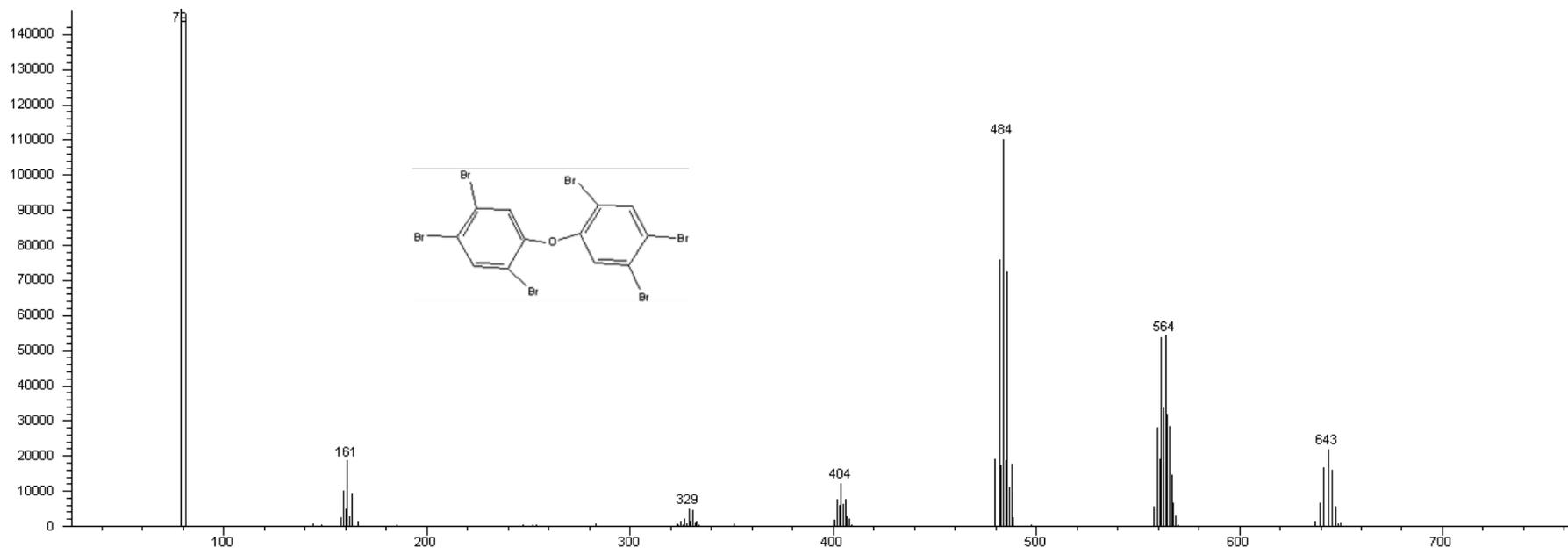


Figura 17. Espectro de masas en modo NCI/SIM del compuesto 2,2',4,4',5,5'-hexaBDE (BDE-153).

Es apreciable el ion molecular con  $m/z=643$ ; también se observan los iones con la isotopía típica para los fragmentos que pierden 1, 2, 3 y 4 bromos,  $m/z=564$ ,  $m/z=484$ ,  $m/z=404$  y  $m/z=329$  respectivamente. También se observan los picos correspondientes al ion bromuro  $m/z=79$  y al ion dibromuro  $m/z=161$ .

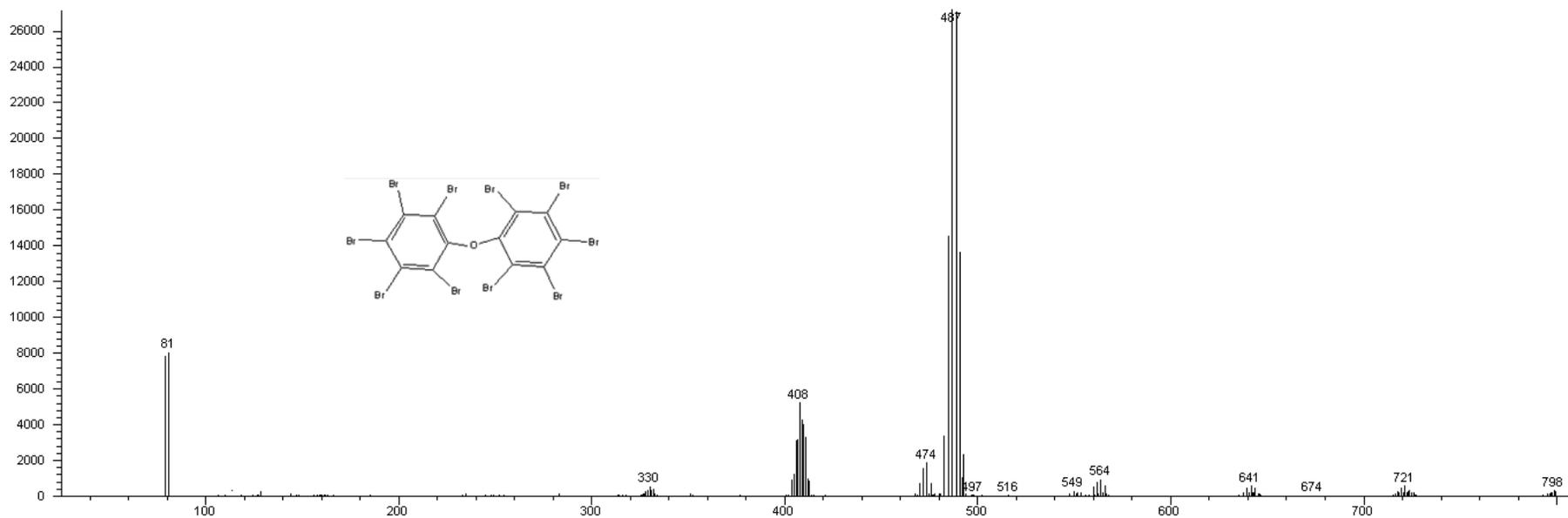


Figura 18. Espectro de masas en modo NCI/SIM del compuesto DecaBDE (BDE-209).

La identificación de este compuesto es indirecta, puesto que el equipo no tiene la capacidad de detectar el ion molecular; sin embargo se aprecian los iones para los fragmentos que pierden 2, 3, 4, 5, 6 y 7 bromos,  $m/z=798$ ,  $m/z=721$ ,  $m/z=641$ ,  $m/z=564$ ,  $m/z=408$  y  $m/z=330$  respectivamente. También se observan los picos correspondientes al ion bromuro  $m/z=81$ . En este espectro se observa de manera muy particular, como pico base, un fragmento muy estable (por resonancia de carga negativa sobre toda la estructura) que corresponde a cuando en el compuesto decaBDE se rompe el enlace oxígeno – carbono del grupo éter, quedando el fragmento del grupo fenilo pentabromado unido a un oxígeno cargado negativamente, este tiene una relación carga masa de 487 y es una evidencia inequívoca de la presencia de decaBDE.

#### 4.5 Curvas de calibración

Para la cuantificación de PBDEs en muestras reales se realizaron tres curvas de calibración, que cubren intervalos de concentración de PBDEs consideradas como altas, medias y bajas, de acuerdo al contenido de PBDEs en equipo electrónico que está reportado en la literatura. Para la elaboración de las curvas de calibración se prepararon diluciones en isooctano de las soluciones de estándares certificados de cada PBDE (congéneres 47, 99, 100, 153 y 209). Cada solución se inyectó por duplicado, las curvas fueron elaboradas empleando el software Enhanced ChemStation G1701CA version C, de Agilent Technologies. Se determinó la linealidad de las curvas mediante los coeficientes de determinación de Pearson (coeficientes de correlación  $r^2$ ) mostrados en la tabla 10. Cabe destacar que para el caso de las curvas de calibración para la cuantificación del compuesto decaBDE se observa un comportamiento lineal cuando las concentraciones son menores a 78  $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ , sin embargo a concentraciones mayores el comportamiento es cuadrático, de manera que el mismo software se encarga de hacer la linealización para la cuantificación de este compuesto en muestras reales.

Intervalo de concentración	Congéneres	Valor de r	Valor de $r^2$
De 1 a 10 $\text{ng}/\mu\text{L}$ Concentraciones altas	BDE-47	0.999	0.998
	BDE-99	0.999	0.999
	BDE-100	0.999	0.998
	BDE-153	0.999	0.999
	BDE-209	Cuadrático	Cuadrático
De 102 a 2000 $\text{pg}/\mu\text{L}$ Concentraciones medias	BDE-47	0.999	0.998
	BDE-99	0.997	0.993
	BDE-100	0.998	0.996
	BDE-153	0.995	0.989
	BDE-209	Cuadrático	Cuadrático
De 1 a 78 $\text{pg}/\mu\text{L}$ Concentraciones bajas	BDE-47	0.993	0.987
	BDE-99	0.993	0.987
	BDE-100	0.994	0.989
	BDE-153	0.997	0.994
	BDE-209	0.997	0.994

Tabla 10. Coeficientes de determinación de Pearson para verificar linealidad de curvas de calibración para la cuantificación de PBDEs.

#### 4.6 Análisis de muestras

Después de haber realizado la extracción de las muestras y haber purificado cada extracto, se realizó el estudio por CG/MS empleando el mismo procedimiento experimental que el empleado para el análisis de los estándares certificados. Cada muestra fue inyectada por duplicado y se determinó la presencia de PBDEs por comparación de los tiempos de retención exactos de cada compuesto examinado con su respectivo estándar certificado.

De esta manera se realizó el estudio para la comparación de la eficiencia de los disolventes de extracción, para ello se analizó la concentración de cada compuesto de PBDE y se determinó el coeficiente de variación que sirvió como referencia primordial para establecer la repetibilidad y reproducibilidad del método.

La concentración de cada congénere de PBDE se determinó por los valores de área de pico asociada a cada compuesto en el análisis de los estándares certificados. No fue necesario realizar ajuste debido a los blancos, ya que en el análisis de éstos no se encontró evidencia alguna de PBDEs, lo cual a su vez indica que no hay contaminación de ningún tipo en los disolventes orgánicos. Los cromatogramas de los blancos realizados se pueden observar en la figura 19. Se observa un salto en la señal de estos cromatogramas debida al momento en el que la muestra acabó de pasar por la columna.

Es posible observar los cromatogramas de las muestras en las figuras 20 a 25. Las concentraciones determinadas de cada compuesto de PBDE analizado se pueden observar en las tablas 11 y 12, se incluyen los porcentajes (CV) que indican la variación entre muestras del mismo tipo.

Se observó que para UAE el mejor disolvente de extracción es tolueno, seguido por acetato de etilo y por último la mezcla de alcoholes. La evidencia de que tolueno fue el mejor disolvente de extracción son los bajos coeficientes de variación (0.7% a 2.8%) comparados con los que se obtuvieron cuando se usan los otros disolventes (hasta 25.3% de variación).

Cuando la extracción es con soxhlet se obtiene buenos resultados cuando la extracción es con la mezcla de alcoholes o con tolueno (CV entre 0.3% y 2.5%), además es posible cuantificar decaBDE, lo cual no ocurre cuando se emplea extracción asistida por ultrasonido.

#### 4.7 Concentración de PBDEs en la muestra

Disolvente de extracción (UAE)	Masa de muestra	Concentración de muestras ( $\mu\text{g. de PBDEs/g. de muestra}$ ) $\pm$ Coeficiente de variación				
		BDE-047	BDE-099	BDE-100	BDE-153	BDE-209
Isopropanol: Metanol 1:1	0.515	23.74 $\pm$ 25.3%	26.73 $\pm$ 23.7%	5.23 $\pm$ 14.9%	3.74 $\pm$ 19.3%	8.41 $\pm$ 10.9%
Acetato de etilo	0.527	7.92 $\pm$ 2.2%	13.61 $\pm$ 5.7%	2.41 $\pm$ 4.5%	2.38 $\pm$ 0.9%	No detectado
Tolueno	0.513	14.57 $\pm$ 0.7%	23.98 $\pm$ 1.1%	4.08 $\pm$ 0.9%	4.16 $\pm$ 2.8%	No detectado

Tabla 11. Concentración de PBDEs y coeficientes de variación, en muestras provenientes de la carcasa de una computadora. Extracción asistida por ultrasonido.

Disolvente de extracción (Soxhlet)	Masa de muestra	Concentración de muestras ( $\mu\text{g. de PBDEs/g. de muestra}$ ) $\pm$ Coeficiente de variación				
		BDE-047	BDE-099	BDE-100	BDE-153	BDE-209
Isopropanol: Metanol 1:1	1.512	14.21 $\pm$ 2.1%	20.22 $\pm$ 1.4%	4.78 $\pm$ 2.3%	3.20 $\pm$ 0.3%	12.21 $\pm$ 1.5%
Acetato de etilo	1.521	10.05 $\pm$ 2.1%	29.75 $\pm$ 2.6%	3.34 $\pm$ 7.6%	2.69 $\pm$ 1.3%	12.44 $\pm$ 2.7%
Tolueno	1.517	14.93 $\pm$ 2.0%	26.90 $\pm$ 2.3%	4.70 $\pm$ 2.5%	3.77 $\pm$ 2.3%	8.82 $\pm$ 2.4%

Tabla 12. Concentración de PBDEs y coeficientes de variación, en muestras provenientes de la carcasa de una computadora. Extracción por soxhlet.

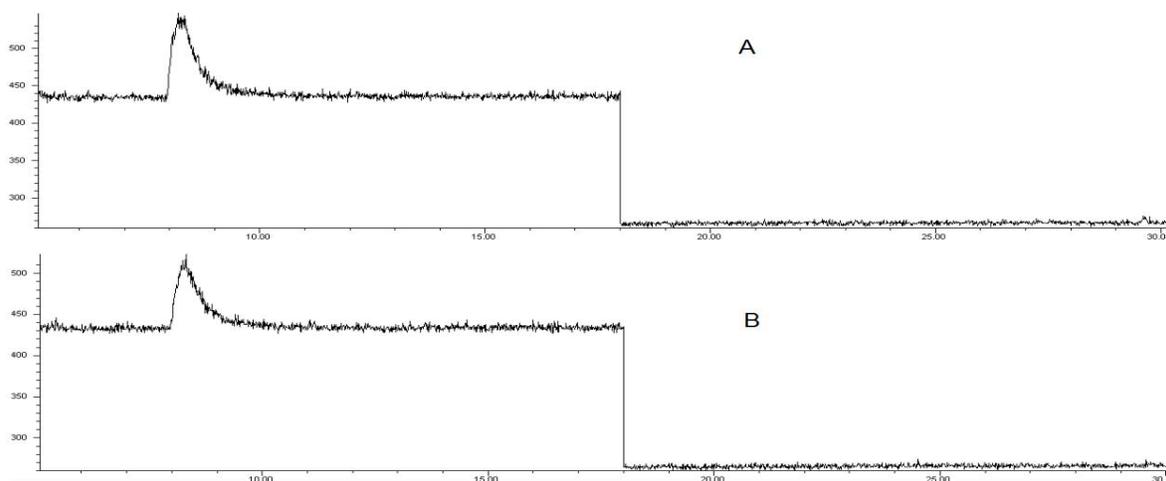


Figura 19. Cromatogramas de blancos para el análisis de PBDEs, se observa únicamente señal de ruido de fondo, indicando que no hay contaminación en los disolventes ni en el equipo de CG/MS.

A continuación se muestran los cromatogramas correspondientes al análisis de la muestra proveniente de la computadora portátil. Son un total de seis cromatogramas que corresponden a tres extracciones realizadas por UAE y tres extracciones con soxhlet, empleando tolueno, acetato de etilo y una mezcla de isopropanol con metanol 1:1. Es posible observar los picos correspondientes a los congéneres de PBDEs analizados en los tiempos de retención obtenidos previamente con los estándares certificados.

#### 4.8 Cromatogramas de extracción de PBDEs en muestra con Tolueno

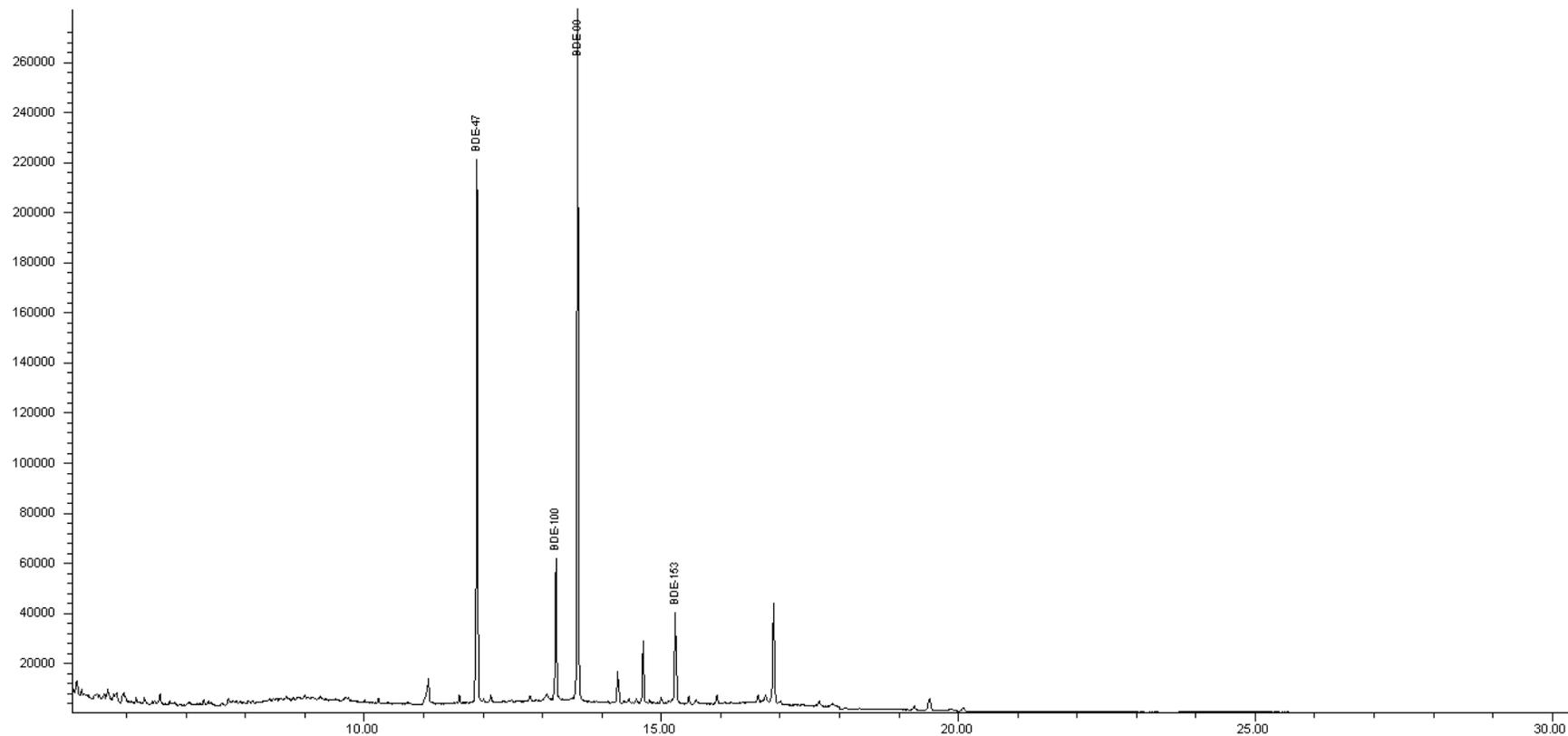


Figura 20. Cromatograma de extracción de PBDEs en muestra polimérica de carcasa de laptop. Extracción asistida por ultrasonido con tolueno como disolvente.

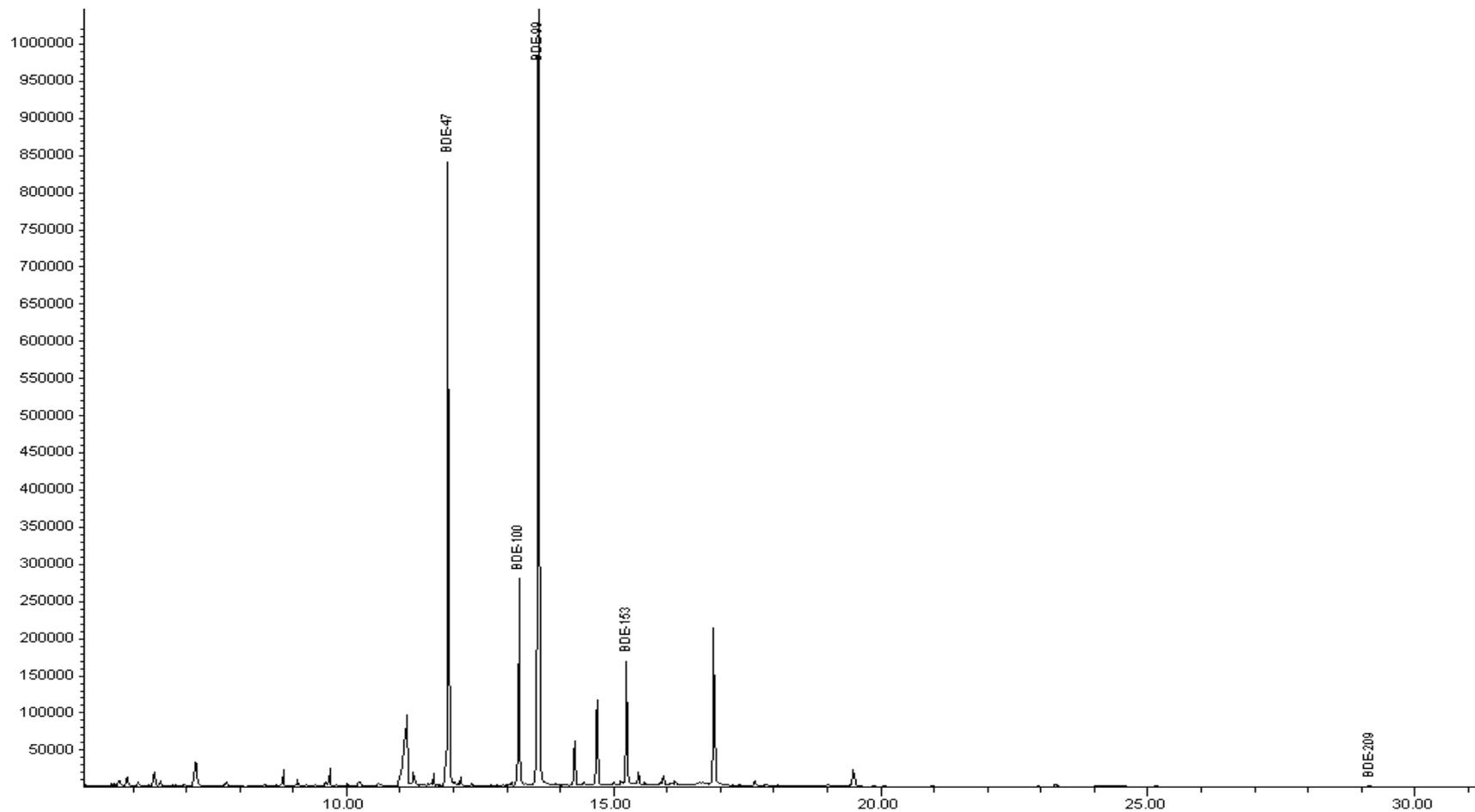


Figura 21. Cromatograma de extracción de PBDEs en muestra polimérica de carcasa de laptop. Extracción por Soxhlet con tolueno como disolvente.

#### 4.9 Cromatogramas de extracción de PBDEs en muestra con mezcla isopropanol y metanol 1:1

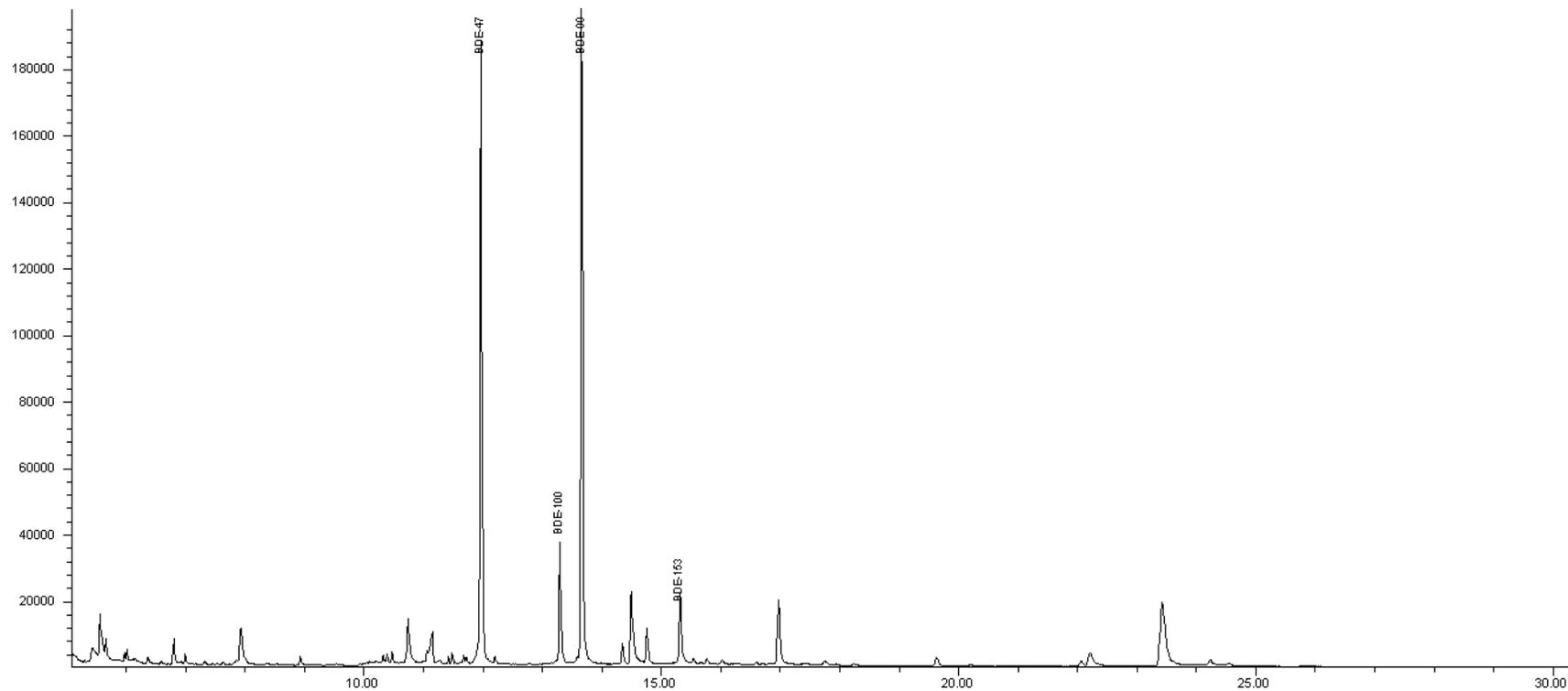


Figura 22. Cromatograma de extracción de PBDEs en muestra polimérica de carcasa de laptop. Extracción asistida por ultrasonido con mezcla de isopropanol y metanol 1:1 como disolvente.

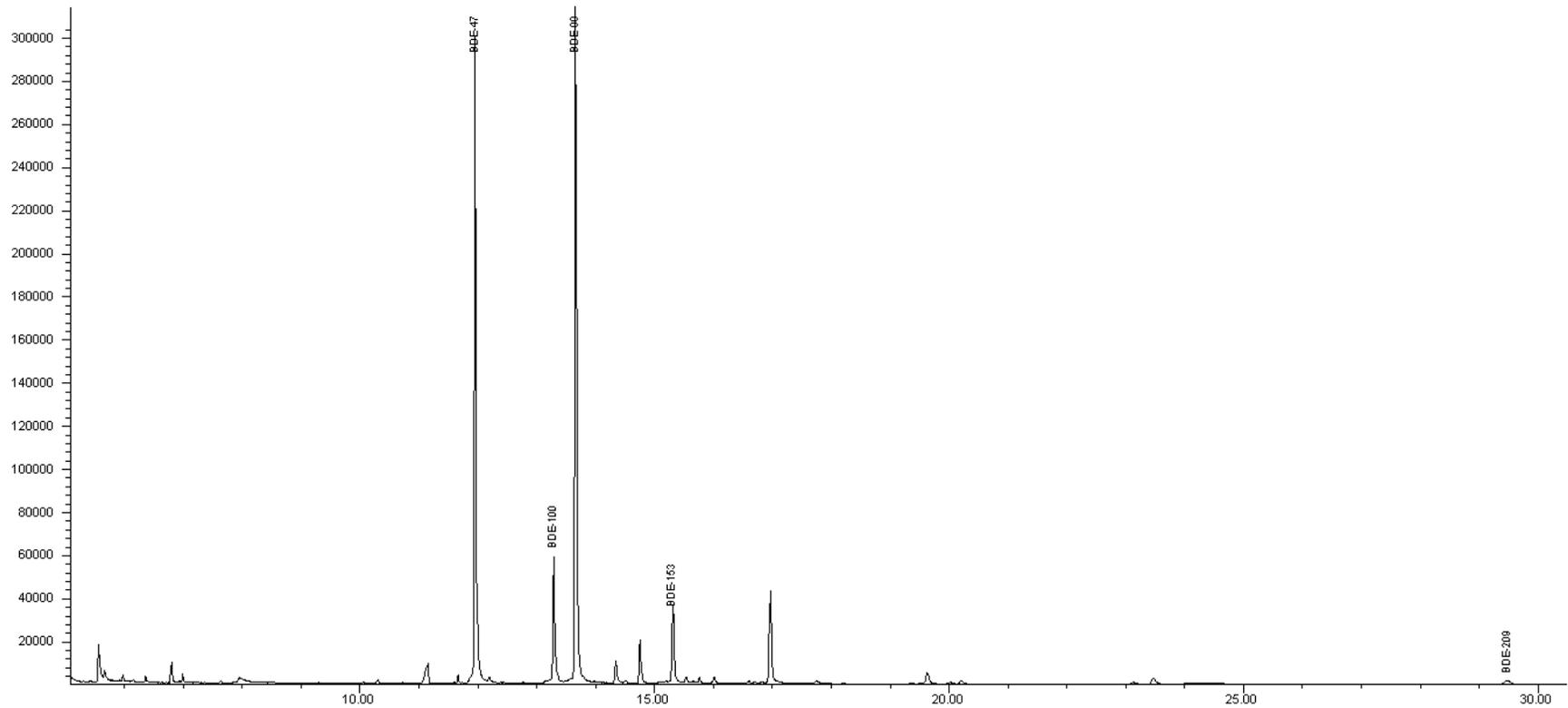


Figura 23. Cromatograma de extracción de PBDEs en muestra polimérica de carcasa de laptop. Extracción por Soxhlet con isopropanol y metanol 1:1 como disolvente.

#### 4.10 Cromatogramas de extracción de PBDEs en muestra con acetato de etilo

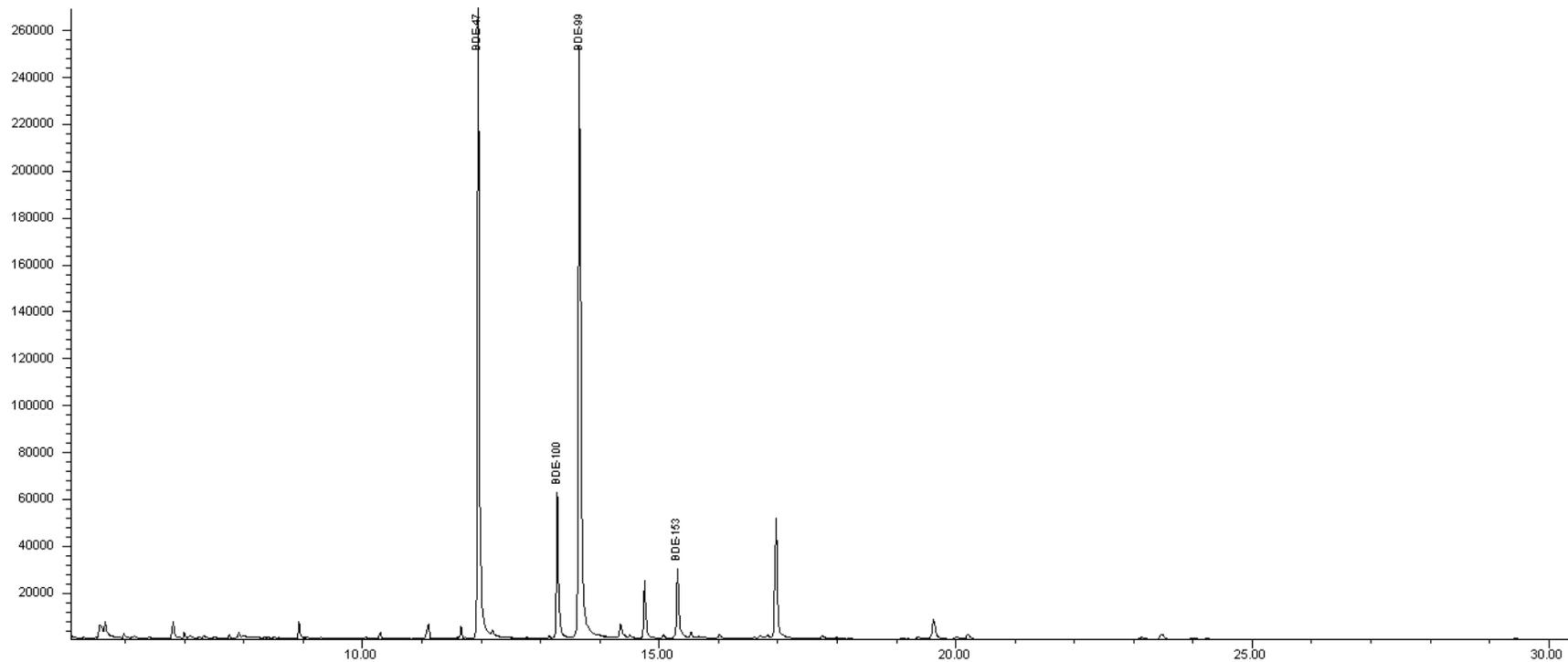


Figura 24. Cromatograma de extracción de PBDEs en muestra polimérica de carcasa de laptop. Extracción asistida por ultrasonido con acetato de etilo como disolvente.

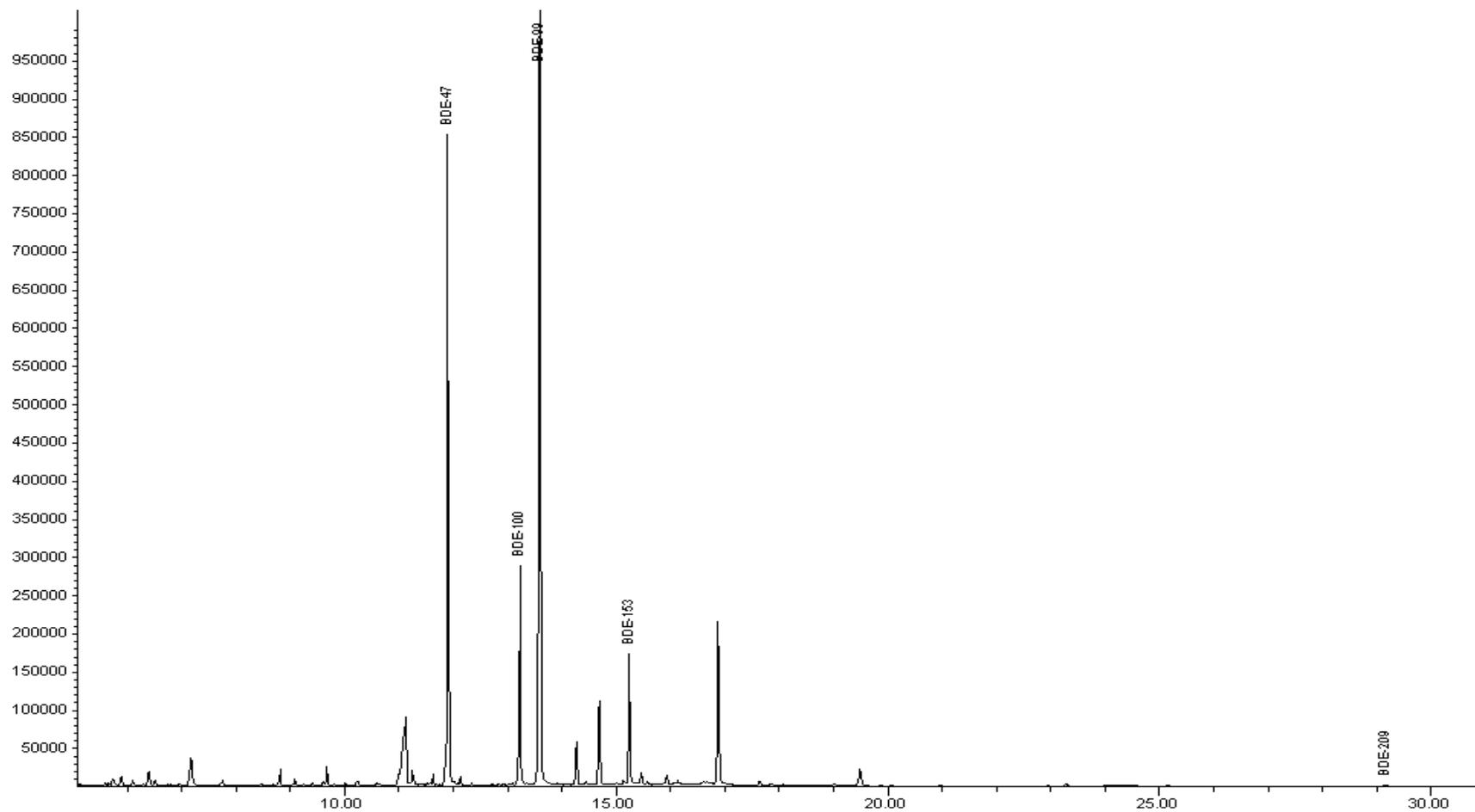


Figura 25. Cromatograma de extracción de PBDEs en muestra polimérica de carcasa de laptop. Extracción por soxhlet con acetato de etilo como disolvente.

## 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Después de haber realizado el análisis de PBDEs en estándares certificados, se pudo observar la necesidad de un equipo de CG/MS de alta resolución, ya que a pesar de que el manejo de la muestra debe ser cuidadoso, el equipo de CG/MS juega el papel más importante para este tipo de estudios.

De acuerdo con los resultados se observa una buena resolución de los picos en los cromatogramas, lo que refleja una buena separación, manejo de muestra y la capacidad de diferenciar entre isómeros de PBDEs, como en el caso de los compuestos BDE-99 y BDE-100, ambos pentabromados. De esta manera se prueba que la metodología empleada fue la óptima, aunque UAE debe de mejorarse para obtener resultados similares al extraer deca-BDE dado que cuando se emplea extracción con soxhlet es posible cuantificar este congénere de manera eficiente.

Con respecto al empleo de dos técnicas de ionización, es posible observar ventajas en cada uno. Cuando se usa IE es posible observar la isotopía típica de cada fragmento de acuerdo al número de bromos que contiene, además de la masa exacta de cada uno y señales correspondientes a fragmentos secundarios. Mediante la técnica NCI/SIM hay una inequívoca identificación, dado que la formación de iones negativos permite al detector observar fragmentos específicos que sólo pueden tener los PBDEs, como es el caso del fragmento cuya estructura es el grupo fenolato bromado ( $m/z=474$  para Deca-BDE), además de que es posible monitorear iones específicos de la molécula en cuestión.

En lo que se refiere al contenido de PBDEs en las muestras, son apreciables las diferencias cuando se emplea un disolvente u otro para la extracción; sin embargo, son los valores de los coeficientes de variación, los que da indicio de la buena o mala capacidad de extracción. Aún es necesario realizar estudios de valoración del método para conocer los alcances del mismo. Es posible afirmar que los contenidos determinados son similares cuando se emplea tolueno o acetato de etilo en la extracción. El tolueno ofrece la mejor repetibilidad en el método con coeficientes de variación bajos (0.7% a 2.8%). La mezcla de alcoholes tiene las mayores desventajas al mostrar variaciones de hasta 25.3% entre muestras del mismo tipo cuando se emplea extracción asistida por ultrasonido. En el caso de extracción con soxhlet es indiferente si se emplea tolueno o la mezcla de alcoholes, puesto que la variación entre resultados es baja (0.3% y 2.5%). Se confirma la hipótesis de que el disolvente con carácter no polar mayor tiene la mejor eficiencia.

Los cromatogramas de las muestras analizadas son limpios, sin interferencias de otros compuestos ajenos a este estudio y permiten la cuantificación de cada congénere de PBDE de manera adecuada.

El contenido total de PBDEs determinado con UAE en la muestra es de  $46.79 \mu\text{g g}^{-1}$  con una concentración alta de congénere BDE-99 (penta-BDE) y BDE-47 (Tetra-BDE), lo que indica la presencia del producto comercial PentaBDE en su manufactura. Cuando se emplea extracción con soxhlet el contenido total de PBDEs en la muestra es de  $54.62 \mu\text{g g}^{-1}$ , de igual forma con evidencia de alto contenido de congéneres BDE-47 y BDE-99, se confirma el uso de producto comercial PentaBDE. Se consideran las concentraciones cuando se empleó tolueno como disolvente de extracción, ya que fueron los resultados con menor dispersión.

Comparando los contenidos totales cuando se emplea UAE o Soxhlet, es posible apreciar que la técnica de Soxhlet recupera una cantidad mayor de PBDEs de la muestra. Mediante UAE no fue posible detectar deca-BDE, quizá optimizando este método se pueda observar gran similitud entre las concentraciones determinadas. Esta afirmación surge de comparar el contenido de PBDEs sin considerar la concentración de deca-BDE determinada con Soxhlet. De esta manera el contenido de PBDEs sería de  $42.41 \mu\text{g g}^{-1}$ , que es un valor muy similar al encontrado mediante UAE que fue de  $46.79 \mu\text{g g}^{-1}$ , lo que indica que la eficiencia para la determinación de congéneres BDE-47, BDE-99, BDE-100 y BDE-153 es similar entre un método y otro.

La extracción asistida por ultrasonido es una buena alternativa al método de soxhlet, pues con esta metodología se consumen sólo 10mL de disolvente orgánico por cada muestra y un tiempo de extracción de una hora. Se observa una eficiencia similar entre ambos métodos, con excepción en la cuantificación de deca-BDE en la cual el método por soxhlet ofrece mejores resultados. De esta forma se comprueba la primera hipótesis de este trabajo sobre la eficiencia de los dos métodos de extracción.

Es así como este estudio colabora con el establecimiento de dos metodologías de extracción de retardantes de flama bromados y con datos que ofrecen un panorama que contribuye para la realización de posteriores estudios que son necesarios para hacer una mejor evaluación de este tipo de contaminantes, así como la presencia y uso de PBDEs en nuestro país.

## 6 CONCLUSIONES

Se realizó la extracción de éteres difenílicos polibromados (PBDEs) en muestras de polímero provenientes de la carcasa de una computadora portátil marca Compaq, se emplearon de forma exitosa dos métodos de extracción, ultrasonido (UAE) y soxhlet (SE).

Se emplearon tres distintos disolventes de extracción para observar la eficiencia. Se observó que cuando se emplea UAE la eficiencia de los disolventes en la extracción de PBDEs es tolueno > acetato de etilo > isopropanol: metanol 1:1 y cuando se emplea extracción con soxhlet la eficiencia de los disolventes es tolueno  $\approx$  isoropropanol:metanol 1:1 > acetato de etilo.

Se identificaron y cuantificaron cinco congéneres de PBDEs (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 y BDE-209) mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG/MS).

Se emplearon dos técnicas de ionización de moléculas, impacto electrónico (EI) y ionización química negativa con monitoreo de iones seleccionados (NCI/SIM). Ambas técnicas son capaces de identificar y caracterizar a cada compuesto.

Se encontró evidencia del uso de retardantes de flama en productos electrónicos comercializados en México.

La concentración total de PBDEs encontrada en la muestra fue de  $46.79 \mu\text{g g}^{-1}$  cuando se empleó extracción asistida por ultrasonido (UAE) y de  $54.62 \mu\text{g g}^{-1}$  cuando se empleó extracción con soxhlet.

## 7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Federal Public Service Health, Food Chain Safety and Environment Directorate-General Environment. *RoHS substances (Hg, Pb,Cr(VI), Cd, PBB and PBDE) in electrical and electronic equipment in Belgium. Final Report*. Bélgica 2005.
- [2] Adrian Covaci, Stefan Voorspoels, Mohamed Abou-Elwafa Abdallah, Tinne Geensa, Stuart Harrad, Robin J. Law. *Analytical and environmental aspects of the flame retardant tetrabromobisphenol-A and its derivatives*. Journal of Chromatography A, 1216 346–363. Bélgica 2009.
- [3] Miriam Rafailovich, David Abecassis. *Flame retardant plastic compositions*. Patent US No. 7, 553, 898 B2. Estados Unidos 2009.
- [4] Abdel Mnim Altwaiq, Marion Wolf, Rudi Van Eldik. *Extraction of brominated flame retardants from polymeric waste material using different solvents and supercritical carbon dioxide*. Analytica Chimica Acta 491 111–123. Alemania 2003.
- [5] Sabine Kemmlin, Dorte Herzke, Robin J. Law. *Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH—Regulation and determination in materials*. Journal of Chromatography A, 1216 320–333. Alemania 2009.
- [6] Jana Hajšlová, Radek Kazda, Jan Poustka. *Brominated flame retardants (BFRs)*. Institute of Chemical Technology, Prague Department of Food Chemistry and Analysis. 10-12. República Checa 2003.
- [7] Paul R. Loconto. *Biomonitoring: Polybrominated diphenyl ethers and biphenyl ethers using capillary GC with electron capture negative ion mass selective detection*. LCGC North America Vol. 26 N° 11. Estados Unidos 2008.
- [8] Pérez Maldonado Iván N., Ramírez Jiménez María del Rocío, Martínez Arévalo Laura P., López Guzmán O. Dania, Athanasiadou Maria, Bergman Åke, Yarto Ramírez Mario, Gavilán García Arturo, Yáñez Leticia, Díaz Barriga Fernando. *Exposure assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mexican children*. Chemosphere 75 1215–1220. México 2009.
- [9] Mohamed Abou-Elwafa Abdallah, Catalina Ibarra, Hugo Neels, Stuart Harrada, Adrian Covaci. *Comparative evaluation of liquid chromatography–mass spectrometry versus gas chromatography–mass spectrometry for the determination of hexabromocyclododecanes and their degradation products in indoor dust*. Journal of Chromatography A, 1190 333–341 Reino Unido 2008.
- [10] Ying LI, Yuki Hashi, Yan LIU, Hai-Fang LI, and Jin-Ming. *Comparison and Optimization of Several Pretreatment Techniques for Determination of Decabrominated Diphenyl Ether in Polymer Samples by Gas Chromatography Mass Spectrometry*. Analytical Sciences 25 523-527. China 2009.
- [11] Zongwei Cai, Guibin Jiang. *Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil from e-waste recycling site*. Talanta 70 88–90. China 2006.

- [12] Jorge Regueiro, Maria Llompart, Carmen García Jares, Rafael Cela. *Determination of polybrominated diphenyl ethers in domestic dust by microwave-assisted solvent extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 1137 1–7 España 2006.
- [13] Consuelo Sánchez Brunete, Esther Miguel, José L. Tadeo. *Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil by ultrasonic assisted extraction and gas chromatography mass spectrometry*. Talanta 70 1051–1056. España 2006.
- [14] Ariel R. Fontana, Maria F. Silva, Luis D. Martinez, Rodolfo G. Wuilloud, Jorgelina C. Altamirano. *Determination of polybrominated diphenyl ethers in water and soil samples by cloud point extraction-ultrasound-assisted back-extraction-gas chromatography–mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 1216 4339–4346. Argentina 2009.
- [15] Francisco Vilaplana, Patrik Karlsson, Amparo Ribes-Greus, Per Ivarsson, Sigbritt Karlsson. *Analysis of brominated flame retardants in styrenic polymers. Comparison of the extraction efficiency of ultrasonication, microwave-assisted extraction and pressurised liquid extraction*. Journal of Chromatography A, 1196–1197 139–146. España 2008.
- [16] European Flame Retardants Association. A sector group of Cefic. *Electrical and electronic equipment and fire safety*. EFRA 1-5. Bélgica 2006.
- [17] Amelie Kierkegaard, Ulla Sellström, Michael S. McLachlan. *Environmental analysis of higher brominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane*. Journal of Chromatography A, 1216 364–375. Suecia 2009.
- [18] Environmental Protection Agency, EPA. *Brominated Diphenyl Ethers in Water Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS. Method 1614*. EPA Method 1614 1-84. Estados Unidos 2007.
- [19] Luigi Binetti, Consultant. Roberto Binetti. *Preparation of a documenton toxicity and ecotoxicity of flame retardants used in the industry of upholstered furniture and related articles*. Final report. EU Study Contract N° ETD/91/885300/MI/44. Italia 1992.
- [20] N. Tapie, H. Budzinski, K. Le Ménach. *Fast and efficient extraction methods for the analysis of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in biological matrices*. Bioanalytical Chemistry 391:2169–2177. Francia 2008.
- [21] Jason Cole, Eric Phillips, Meredith Conoley, Thermo Fisher Scientific. *Quadrupole GC/MS Analysis of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE) in Environmental Samples*. Thermo Scientific. Application note 10047. Estados Unidos 2007.
- [22] Sjudln, E. Jakobsson, Kierkegaard, G. Marsh, U. Sellstrrm. *Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE*. Journal of Chromatography A 822 83-89. Suiza 1998.

- [23] P. López, S.A. Brandsma, P.E.G. Leonards, J. De Boer. *Methods for the determination of phenolic brominated flame retardants, and by-products, formulation intermediates and decomposition products of brominated flame retardants in water*. Journal of Chromatography A, 1216 334–345. Holanda 2009.
- [24] Jae-Won Choi, Jun Onodera, Kimiyoshi Kitamura, Shunji Hashimoto, Hiroyasu Ito, Noriyuki Suzuki, Shin-ichi Sakai, Masatoshi Morita. *Modified clean-up for PBDD, PBDF and PBDE with an active carbon column—its application to sediments*. Chemosphere 53 637–643. Japón 2003.
- [25] Jennifer C. C. Neale, Robert J. Small, Kara R. Schmelzer and Ronald S. Tjeerdema. *Blood concentrations of some persistent organohalogenes in free-ranging spotted seals (Phoca largha) from Bristol Bay, Alaska*. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 70: 1776–1778. Estados Unidos 2007.
- [26] Ying Li, Tianran Wang, Yuki Hashi, Haifang Li, Jin-Ming Lin. *Determination of brominated flame retardants in electrical and electronic equipments with microwave-assisted extraction and gas chromatography–mass spectrometry*. Talanta 78 1429–1435. China 2009.
- [27] Frank Rahman, Katherine H. Langford, Mark D. Scrimshaw, John N. Lester. *Polybrominated diphenyl ethers PBDEs/ flame retardants review*. The Science of the Total Environment 275 1-17. Reino Unido 2001.
- [28] Bondi Gevao, Majed Al-Bahloul, Abdul Nabi Al-Ghadban, Lulwa Ali, Ali Al-Omair, Murad Helaleh, Khaled Al-Matrouk, Jamal Zafar. *Polybrominated diphenyl ethers in indoor air in Kuwait: Implications for human exposure*. Atmospheric Environment 40 1419–1426. Kuwait 2006.
- [29] Stuart Harrad, Catalina Ibarra, Miriam Diamond, Lisa Melymuk, Matthew Robson, Jeroen Douwes, Laurence Roosens, Alin Constantin Dirtu, Adrian Covaci. *Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States*. Environment International 34 232–238. Reino Unido 2008.
- [30] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for polybrominated biphenyls and polybrominated biphenyl ethers*. ATSDR 345 – 366. Estados Unidos 2004.
- [31] Olatz Zuloaga, Nestor Etxebarria, Luis A. Fernández, Juan M. Madariaga. *Optimisation and comparison of microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in soil samples using an experimental design approach*. Talanta 50 345–357. España 1999.
- [32] E. Eljarrat, D. Barcelo. *Sample handling and analysis of brominated flame retardants in soil and sludge samples*. Trends in Analytical Chemistry 23 10–11. España 2004.
- [33] M.D. Luque de Castro, L.E. García Ayuso. *Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future*. Analytica Chimica Acta 369 1-10. España 1998.

- [34] Jaehak Jung, Seunyun Bae, Limsoo Lee, Jong Keun Shin, Junghoon Choi, Sanghak Lee. *Rapid identification of brominated flame retardants by using direct exposure probe mass spectrometry*. Microchemical Journal 91 140–146. República de Corea 2009.
- [35] Keith Freegard, Roger Morton, Chris Coggins, Graham Hearn, Dion Froes, Mark Alger. *Develop a process to separate brominated flame retardants from WEEE polymers*. The Waste & Resources Action Programme. 6-88. Reino Unido 2005.
- [36] Anders Gará, Kurt Andersson, Ake Norström. *Synthesis of halogenated diphenyl ethers and dibenzofurans*. Chemosphere 1 365 – 390. Estados Unidos 1981.
- [37] WHO (World Health Organization), *Brominated diphenyl ethers*. Environment Health Crit 62. Suiza 1994.
- [38] Tomohiro Tasaki, Takumi Takasuga, Masahiro Osako, Shin-ichi Sakai. *Substance flow analysis of brominated flame retardants and related compounds in waste TV sets in Japan*. Waste Management 24, 571-580. Japón 2004.
- [39] Z. Z. Yang, Y. F. Li, Y. X. Hou, H. Y. Liang, Z. F. Qin, S. Fu. *Vertical Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Soil Cores Taken from a Typical Electronic Waste Polluted area in South China*. Bull Environment Contamination Toxicology 84 260–263. China 2010.
- [40] Pu Wang, Qinghua Zhang, Yawei Wang, Thanh Wang, Xiaomin Li, Lei Ding, Guibin Jiang. *Evaluation of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples*. Analytica Chimica Acta 663 43–48. China 2010.
- [41] Amarego Wilfred L. F. *Purification of laboratory chemicals. 5th edition*. Butterworth-Heinemann. Estados Unidos 2003.
- [42] Carl Orazio. *Renewable Natural Resources Foundation Congress on Assessing and Mitigating Environmental Impacts of Emerging Contaminants*. Columbia Environmental Research Center 4200 New Haven Road, Columbia, Missouri 65201. Estados Unidos 2005.
- [43] K. Li, S. Fu, Z. Z. Yang, X. B. Xu. *Polybrominated Diphenyl Ethers in the Soil of Typical Industrial City*. Bull Environment Contamination Toxicology 83 926–930. China 2009.
- [44] Lin-Chi Wang, Hsing-Cheng Hsi, Ya-Fen Wang, Sheng-Lun Lin, Guo-Ping Chang-Chien. *Distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) in municipal solid waste incinerators*. Environmental Pollution 158 1595–1602. Taiwan 2010.