

Fortalecimiento del conocimiento trilateral en torno a los retardadores de flama y su empleo en productos manufacturados

Análisis de ciertas sustancias ignífugas
contenidas en muebles para casa y oficina

Informe de síntesis (fase II)

Diciembre de 2015



cec.org

Citar como:

CCA (2015), *Fortalecimiento del conocimiento trilateral en torno a los retardadores de flama y su aplicación en productos manufacturados: análisis de ciertas sustancias ignífugas contenidas en muebles para casa y oficina*, Comisión para la Cooperación Ambiental, Montreal, Canadá, 16 pp.

La presente publicación fue elaborada por Intertek Testing Services NA, Ltd. Para el Secretariado de la Comisión para la Cooperación Ambiental. La información que contiene es responsabilidad de los autores y no necesariamente refleja los puntos de vista de la CCA o de los gobiernos de Canadá, Estados Unidos o México.

Se permite la reproducción de este material sin previa autorización, siempre y cuando se haga con absoluta precisión, su uso no tenga fines comerciales y se cite debidamente la fuente, con el correspondiente crédito a la Comisión para la Cooperación Ambiental. La CCA apreciará que se le envíe una copia de toda publicación o material que utilice este trabajo como fuente.

A menos que se indique lo contrario, el presente documento está protegido mediante licencia de tipo "Reconocimiento – No comercial – Sin obra derivada", de Creative Commons.



© Comisión para la Cooperación Ambiental, 2015

ISBN: 978-2-89700-132-2

Available in English – ISBN: 978-2-89700-131-5

Disponible en français – ISBN: 978-2-89700-133-9

Dépôt légal — Bibliothèque et Archives nationales du Québec, [2015]

Dépôt légal — Library and Archives Canada, [2015]

Detalles de la publicación

Categoría del documento: informe de proyecto

Fecha de publicación: diciembre de 2015

Idioma original: inglés

Procedimientos de revisión y aseguramiento de la calidad:

Revisión final de las Partes: octubre de 2015

QA257

Proyecto: Plan Operativo 2013-2014: *Fortalecimiento del conocimiento trilateral de las sustancias químicas en los productos en América del Norte*

Si desea más información sobre ésta y otras publicaciones de la CCA, dirijase a:

Comisión para la Cooperación Ambiental

393 St-Jacques Ouest, bureau 200

Montréal (Québec), Canada, H2Y 1N9

t 514.350.4300 f 514.350.4314

info@cec.org / www.cec.org



Índice

Acrónimos, siglas y abreviaturas	v
Sinopsis	vi
Introducción	1
Objetivos del estudio	1
Metodologías	3
Experimentos de detección por fluorescencia de rayos X.....	4
Análisis de laboratorio por cromatografía de gases y espectrometría de masas	4
Resumen de resultados.....	4
Detección por fluorescencia de rayos X.....	4
Resultados sobre las sustancias ignífugas	6
Correlación de resultados por XRF y por CG/EM	8
Conclusión	9
Bibliografía.....	10

Lista de cuadros

Cuadro 1. Sustancias ignífugas evaluadas en la segunda fase.....	2
Cuadro 2. Descripción de las categorías de las muestras	3
Cuadro 3. Resumen de los resultados globales del monitoreo por XRF de los productos de todos los países	4
Cuadro 4. Resumen de los resultados del monitoreo por XRF por país.....	5
Cuadro 5. Resultados detallados del monitoreo por XRF en los tres países	5
Cuadro 6. Porcentaje de productos con contenido de retardadores de flama: América del Norte y Canadá, Estados Unidos y México	6
Cuadro 7. Número y frecuencia de detección del TCPP, el TDCPP o TPP en muestras de los tres países	7
Cuadro 8. Distribuciones de sustancias ignífugas detectadas por clase de muestra	7
Cuadro 9. Distribución de sustancias ignífugas detectadas en muestras de espuma y tapicería.....	8

Acrónimos, siglas y abreviaturas

Br	bromo
CCA	Comisión para la Cooperación Ambiental
CG/EM	cromatografía de gases y espectrometría de masas
Cl	cloro
DBDPE	decabromodifenil etano (por sus siglas en inglés)
g	gramos
HBCD	hexabromociclododecano
P	fósforo
PIP	fenol, isopropilado, fosfato (3:1) (por sus siglas en inglés)
ppm	partes por millón
TBB	ácido 2,3,4,5-tetrabromobenzoico de 2-etilhexilo (por sus siglas en inglés)
TBE	1,1'-[1,2-etanodilbis(oxi)]bis[2,4,6-tribromobenceno] (por sus siglas en inglés)
TBEP	fosfato de tris(2-butoxietilo) (por sus siglas en inglés)
TBPH	tetrabromo ftalato de bis(2-etilhexilo) (por sus siglas en inglés)
TCEP	fosfato de tris(2-cloroetilo) (por sus siglas en inglés)
TCPP	fosfato de tris(2-cloro-1-metiletilo) o fosfato de tris(1-cloro-2-propilo) (por sus siglas en inglés)
TDCPP	fosfato de tris [2-cloro-1-(clorometil)etilo] o fosfato de tris(1,3-dicloroisopropilo) (por sus siglas en inglés)
TEP	fosfato de trietilo (por sus siglas en inglés)
TPP	fosfato de trifenilo (por sus siglas en inglés)
XRF	fluorescencia de rayos X (por sus siglas en inglés)

Sinopsis

Canadá, Estados Unidos y México, como países integrantes de la Comisión para la Cooperación Ambiental (CCA), conjuntaron esfuerzos para llevar a cabo un estudio de caso que permitiera conocer más a fondo la presencia de 16 sustancias ignífugas de reciente introducción contenidas en productos manufacturados. Para ello, el Plan Operativo 2013-2014 de la CCA apoya el proyecto *Fortalecimiento del conocimiento trilateral en torno a los retardadores de flama de preocupación común y su aplicación en productos manufacturados* (CCA, 2014) mediante un equipo de trabajo compuesto por representantes del Secretariado de la CCA; el ministerio de Salud de Canadá (*Health Canada*, HC); el ministerio de Medio Ambiente de Canadá (*Environment Canada*); el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), dependiente de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat), de México, y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*, EPA). Los resultados de la segunda fase de dicho proyecto se analizan en el presente informe, que comprende la toma de muestras y el análisis de una selección de nuevos retardadores de flama. Esta fase se llevó a cabo en dos tiempos: 1) mediante una técnica de selección rigurosa, se determinó la presencia de bromo, cloro y fósforo, elementos que podrían indicar la presencia de una de las 16 sustancias ignífugas de interés, y 2) se realizó un análisis cuantitativo de las muestras extraídas de los productos. Los resultados del monitoreo con fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés) y los análisis de laboratorio por cromatografía de gases y espectrometría de masas (CG/EM) se analizan en función de las tendencias generales según la clase de producto, la categoría de la muestra y el país de procedencia de los bienes.

Introducción

La comunidad internacional reconoce cada vez más abiertamente su preocupación por los efectos perjudiciales que en el medio ambiente y la salud de los seres humanos tienen ciertas sustancias químicas contenidas en una amplia diversidad de productos manufacturados, según se desprende de un cúmulo de datos científicos. Dichas sustancias se incorporan a los productos por diversas razones, según el uso que se les dé. Los retardadores de flama son de particular interés porque en numerosas investigaciones se han descubierto sus efectos nocivos para la salud. El hecho de que se les haya encontrado en diversos lugares, incluidos el medio ambiente (Segev, 2009), la vida silvestre (Hale, 2001) y los seres humanos (Hooper, 2000), ha sido motivo para que la preocupación aumente.

Canadá, Estados Unidos y México, como países integrantes de la Comisión para la Cooperación Ambiental (CCA), conjuntaron esfuerzos para elaborar un estudio de caso que permite conocer el grado en que los productos manufacturados se tratan con retardadores de flama, en particular algunos de reciente introducción que se han formulado como reemplazos muy similares de determinadas sustancias ignífugas caducas o restringidas.

El proyecto *Fortalecimiento del conocimiento trilateral en torno a los retardadores de flama de preocupación común y su aplicación en productos manufacturados* (CCA, 2014) cuenta con el apoyo del Plan Operativo 2013-2014 de la CCA. Integran dicho equipo miembros del Secretariado de la CCA; el ministerio de Salud de Canadá (*Health Canada*, HC); el ministerio de Medio Ambiente de Canadá (*Environment Canada*); el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), dependiente de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat), de México, y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés).

Este proyecto se elaboró y ejecutó en dos fases. Para la primera se contrataron los servicios de Eastern Research Group, Inc. (ERG) (CCA, 2015). Los principales objetivos de esta fase fueron: 1) identificar los productos que contienen al menos un retardador de flama de preocupación común de una lista inicial de 46; 2) obtener información y comprender las perspectivas del uso a futuro de las sustancias ignífugas en productos de espuma, y 3) recopilar información sobre las cantidades de dichas sustancias que se dicen contenidas en varios productos. La meta final: preparar un documento de análisis para recomendar la compra de determinados productos y evaluar el grado de presencia de estas sustancias mediante un plan de muestreo realizado con las metodologías analíticas más aceptadas. Para la segunda fase del proyecto, la CCA encargó a Intertek la elaboración de un muestreo y análisis de productos, a fin de identificar y cuantificar las sustancias ignífugas en ellos contenidas, a partir de una lista de 16 nuevos retardadores de flama integrada como resultado del trabajo realizado por ERG con la colaboración de la CCA. El resto del resumen aborda los resultados de la fase II del proyecto *Fortalecimiento del conocimiento trilateral en torno a los retardadores de flama de preocupación común y su aplicación en productos manufacturados*.

Objetivos del estudio

Los objetivos de la fase II se enumeran a continuación:

1. formular y poner en práctica un plan de aseguramiento de la calidad del proyecto;
2. comprar o adquirir productos manufacturados de uso común entre los consumidores;
3. preparar muestras de estos productos manufacturados para realizar pruebas, y
4. determinar, mediante análisis cualitativos y cuantitativos pertinentes, la presencia y la concentración de ciertas sustancias ignífugas en artículos manufacturados específicos.

Las pruebas de sustancias ignífugas citadas en el cuarto objetivo se realizaron en dos partes. Al principio se aplicó una técnica de revisión —con fluorescencia de rayos X (XRF)— para determinar la presencia de bromo (Br), cloro (Cl) y fósforo (P), elementos que podrían indicar la presencia de una de las 16 sustancias ignífugas citadas (la lista de éstas se presenta *infra* en el cuadro 1). En la segunda fase se llevó a cabo un análisis cuantitativo de las muestras que contenían concentraciones de Br, Cl o P superiores al umbral determinado. El análisis cuantitativo ofrece tanto la identificación como las mediciones de las concentraciones de las sustancias ignífugas presentes en las muestras extraídas de los productos.

Cuadro 1. Sustancias ignífugas evaluadas en la segunda fase

Número de registro CAS *	Siglas	Sustancias ignífugas: denominación química
13674-84-5 ^a 6145-73-9 (mezcla de isómeros)	T CPP	Fosfato de tris(2-cloro-1-metiletilo); fosfato de tris(1-cloro-2-propilo); 2-propanol, 1-cloro-, 2,2',2''-fosfato; 1-propanol, 2-cloro-, fosfato
13674-87-8	TDCPP	Fosfato de tris [2-cloro-1-(clorometil)etilo]; fosfato de tris(1,3-dicloroisopropilo); 2-propanol, 1,3-dicloro-, fosfato (3:1)
26040-51-7	TBPH	Tetrabromo ftalato de bis(2-etilhexilo); ácido 1,2-bencenodicarboxílico, 3,4,5,6-tetrabromo-bis(2-etilhexilo) éster
84852-53-9	DBDPE	Decabromodifenil etano; 1,1'-(etano-1,2-diil)bis(2,3,4,5,6-pentabromobenceno); 1,2-bis(pentabromofenil) etano
183658-27-7	TBB	Ácido 2,3,4,5-tetrabromobenzoico de 2-etilhexilo; 2-etilhexilo 2,3,4,5-tetrabromo benzoato; 2,3,4,5-tetrabromobenzoato de 2-etilhexilo
78-40-0	TEP	Fosfato de trietilo; ácido fosfórico, éster trietilico
78-51-3	TBEP	Fosfato de tris(2-butoxietilo); fosfato de tris(2-butoxietilo) (3:1); fosfato de tributoxietilo; etanol, 2-butoxi, 1,1', 1''-fosfato; fosfato de 2-butoxietanol (3:1)
1330-78-5	TCP	Fosfato de tricresilo; ácido fosfórico, tris(metilfenil) éster; fosfato de tris(metilfenilo)
26446-73-1		Fosfato de fenilo y bis(metilfenilo); ácido fosfórico, bis(metilfenil) fenil éster
68937-41-7	PIP	Fosfato isopropilado de fenol (3:1); fenol, isopropilado, fosfato (3:1)
77098-07-8		Ácido 3,4,5,6-tetrabromo-1,2-bencenodicarboxílico mezclado con ésteres de dietilenglicol y propilenglicol; tetrabromo ftalato diol (TBDA diol)
20566-35-2		2-(2-hidroxietoxi)etilo 2-hidroxipropil- 3,4,5,6-tetrabromobenceno dicarboxilato; 3,4,5,6-tetrabromo ftalato de 2-(2-hidroxietoxi)etilo y de 2-hidroxipropilo
115-96-8	TCEP	Fosfato de tris(2-cloroetil); tris(2-cloroetil) fosfato
37853-59-1	TBE	1,1'-[1,2-Etanodiilbis(oxi)]bis[2,4,6-tribromobenceno]; 1,2-bis(2,4,6-tribromofenoxi)etano

Número de registro CAS *	Siglas	Sustancias ignífugas: denominación química
25637-99-4	HBCD	Hexabromociclododecano
115-86-6	TPP	Fosfato de trifenilo; ácido fosfórico, éster de trifenilo

* *Nota:* El registro CAS —del servicio de información sobre productos químicos *Chemical Abstract Service (CAS)*— es un sistema internacional de identificación de las sustancias químicas mediante un número único de identificación. En cuanto a la nomenclatura química, si bien existen convenciones al respecto, las sustancias no cuentan con un nombre único consensualmente acordado, de manera que suelen encontrarse numerosos sinónimos para una misma sustancia. Es posible, pues, que se conozcan o utilicen variantes aceptadas de las denominaciones que en este cuadro se han asignado a los compuestos ignífugos de interés. Los sinónimos se presentan separados por punto y coma.

^a El número CAS 13674-84-5 corresponde al TCPP, principal constituyente (>90%) en una mezcla de isómeros que también contiene el número CAS 6145-73-9, isómero presente en cantidades ínfimas. Estos isómeros no están aislados para uso comercial por separado, sino que suelen comercializarse como TCPP.

Metodologías

Intertek seleccionó un promedio de 45 piezas de muebles de cada país (Canadá, Estados Unidos y México). Los productos se compraron entre diciembre de 2014 y abril de 2015 en al menos tres de los principales puntos de venta al por menor de cada país, y de cada país se eligieron alrededor de diez sillas de oficina y 35 muebles tapizados (sofás o sillas) de precio bajo a moderado. La descripción de los muebles adquiridos fue lo más minuciosa posible, e incluyó imágenes de su apariencia, su uso, las distintas marcas e información acerca del minorista. En cuanto a los países de procedencia, según información recabada, hubo 54 productos de China, cuatro de Asia, seis de Canadá y cinco de Estados Unidos; de 63 no fue posible determinar el país exportador o el fabricante. Debido a esta falta de información sobre el origen, y dado lo reducido de la muestra, no fue posible establecer una correlación entre el origen del producto y los resultados cuantitativos.

A cada pieza (sofá, silla, etc.) se le tomó una fotografía antes de que fuera separada en muestras homogéneas de componentes para su monitoreo (la definición de las categorías de las muestras se presenta en el cuadro 2). También se le tomó una fotografía a cada muestra.

Cuadro 2. Descripción de las categorías de las muestras

Categorías de muestras	Descripción
Tela	Material flexible, por lo general tejido, con el que se forma una red de fibras naturales o sintéticas.
Espuma	Sustancia que se forma atrapando burbujas de gas en un sólido.
Otras	Incluye piel, imitación piel, plásticos, tiras, ribetes y cordones.
Relleno	Material fibroso formado comúnmente por láminas de materiales como algodón, lana o fibras sintéticas.
Acolchado	Material fibroso suelto empleado para acolchar.

Experimentos de detección por fluorescencia de rayos X

Todas las muestras se revisaron por fluorescencia de rayos X (XRF) con un analizador XRF portátil modelo Olympus Delta. Si los resultados de la detección reflejaban concentraciones de cloro, fósforo o bromo superiores al límite establecido de 300 partes por millón (ppm), el proceso continuaba para identificar y cuantificar con mayor especificidad las muestras. Si éstas no mostraban concentraciones de más de 300 ppm de alguno de los tres elementos citados, el análisis se daba por terminado.

Análisis de laboratorio por cromatografía de gases y espectrometría de masas

Las muestras que requirieron análisis ulteriores se prepararon usando una extracción con disolvente orgánico para luego examinar el retardador de flama mediante análisis de laboratorio por cromatografía de gases y espectrometría de masas (CG/EM). Las muestras se cortaron en pequeñas secciones, se colocaron en recipientes con cloruro de metileno y se extrajeron por agitación con ultrasonidos (sonicación) durante una hora a 50-55 °C. Después de la sonicación, las muestras se dejaron secar a temperatura ambiente, se filtraron para retirar las partículas y se analizaron con un sistema de CG Agilent 6890N junto con un detector selectivo de masa Agilent 5975.

Resumen de resultados

Detección por fluorescencia de rayos X

Todos y cada uno de los 132 productos que fueron sometidos a pruebas de monitoreo terminaron con una etiqueta que indicaba concentraciones de cloro (Cl), fósforo (P) o bromo (Br) superiores al límite de 300 ppm en al menos una muestra (tela, espuma, otros materiales, relleno, acolchado). Al comparar los datos se dedujo que el factor que más contribuye a identificar un producto con sustancias ignífugas es la presencia de compuestos clorados. De hecho, los 132 productos contenían por lo menos una muestra con concentraciones de Cl mayores que 300 ppm, mientras que en promedio cerca de 40 por ciento contenía al menos una muestra con más de 300 ppm de P, y 39 por ciento al menos una muestra con más de 300 ppm de Br. En el cuadro 3 se resumen los resultados del monitoreo por XRF de todos los productos de Canadá, Estados Unidos y México.

Cuadro 3. Resumen de los resultados globales del monitoreo por XRF de los productos de todos los países

Producto	Número de productos	Número de productos con al menos una muestra* con contenido de Cl, P o Br en concentraciones mayores que 300 ppm	Número de productos con concentraciones de Cl mayores que 300 ppm	Número de productos con concentraciones de P mayores que 300 ppm	Número de productos con concentraciones de Br mayores que 300 ppm
Silla	47	47 (100%)	47 (100%)	23 (49%)	16 (34%)
Silla de oficina	33	33 (100%)	33 (100%)	15 (45%)	12 (36%)
Otomana	2	2 (100%)	2 (100%)	1 (50%)	0 (0%)
Sofá	50	50 (100%)	50 (100%)	16 (32%)	24 (48%)
Total	132	132 (100%)	132 (100%)	55 (42%)	52 (39%)

* Muestra = tela, espuma, relleno, acolchado, otros.

A partir de los 132 muebles adquiridos se generaron 717 muestras en total. De éstas, 559 (o 78%) tenían concentraciones de Cl, P o Br por arriba del límite de detección por XRF de 300 ppm, y por tanto pasaron a la siguiente etapa del análisis cuantitativo. En el cuadro 4 se presentan el número y el porcentaje de las muestras que registraron, por país, concentraciones de al menos una de las sustancias seleccionadas por arriba de 300 ppm. En los resultados se observa que los porcentajes de las muestras con concentraciones que excedieron el límite de 300 ppm fueron casi iguales entre los productos comprados en Canadá, Estados Unidos y México.

Cuadro 4. Resumen de los resultados del monitoreo por XRF por país

País	Total de muestras	Número de muestras con concentraciones de Cl, P o Br mayores que 300 ppm	Porcentaje de muestras con concentraciones de Cl, P o Br mayores que 300 ppm
Canadá	245	193	79%
México	177	138	78%
Estados Unidos	295	228	77%
Total	717	559	78%

En el cuadro 5 se presenta un examen alternativo de los resultados del monitoreo por XFR, en este caso por elemento específico para cada clase de muestra (tela, espuma) de los tres países. Los resultados indican que las telas y las espumas generaron el número más alto de muestras con concentraciones de cloro, fósforo o bromo. Las categorías de tela y espuma dieron cuenta de 73 por ciento de las concentraciones mayores que 300 ppm, en particular por la presencia de grandes cantidades de cloro. El número de muestras con más de 300 ppm de cloro (552) fue considerablemente más alto que el correspondiente al fósforo (80) y al bromo (72). Es interesante señalar que la cantidad de muestras con concentraciones de fósforo superiores a 300 ppm fue más alta en las espumas, mientras que en el caso del bromo predominaron las telas.

Cuadro 5. Resultados detallados del monitoreo por XRF en los tres países

Categoría de muestra	Número de muestras	Número de muestras con concentraciones de cloro, fósforo o bromo mayores que 300 ppm	Número de muestras con más de 300 ppm de cloro	Número de muestras con más de 300 ppm de fósforo	Número de muestras con más de 300 ppm de bromo
Tela	261	207	206	2	49
Espuma	246	203	198	74	9
Otros	65	54	53	2	10
Relleno	67	44	44	2	1
Acolchado	78	51	51	0	3
Total	717	559	552	80	72

Resultados sobre las sustancias ignífugas

Tendencias relativas a los productos por país

De los 16 retardadores de flama originales elegidos para el presente informe, seis (TCPP, TDCPP, TPP, TBEP, TBPH y TBB) se detectaron en las muestras mediante análisis por CG/EM posterior al monitoreo por XRF. En cuanto a América del Norte en general, cerca de la mitad de los 132 productos probados (61) contenía al menos una de las 16 sustancias ignífugas, como se ilustra en el cuadro 6. Estas sustancias se encontraron en 53 por ciento de las sillas, 45 por ciento de las sillas de oficina, 100 por ciento de las otomanas y 38 por ciento de los sofás. En lo que se refiere a cada país por separado, 22 por ciento (29) de todos los productos de Canadá contenían retardadores de flama, en comparación con 17 por ciento (22) de Estados Unidos y 8 por ciento (10) de México. La presencia de dichas sustancias según la clase de producto (por ejemplo, sillas frente a sillones) también varió según el país: Canadá registró el número más alto de sofás y sillas de oficina con tal contenido, y México el número más bajo. La cantidad de sillas provenientes de Estados Unidos que contenían retardadores de flama fue casi el doble que la de las de México o Canadá. El número de otomanas con retardadores detectados fue el mismo en México que en Estados Unidos.

Cuadro 6. Porcentaje de productos con contenido de retardadores de flama: América del Norte y Canadá, Estados Unidos y México

Clase de producto	Total de productos examinados	Número de productos con contenido de sustancias ignífugas			
		América del Norte	Canadá	México	Estados Unidos
Silla	47	25 (53%)	7 (15%)	6 (13%)	12 (26%)
Silla de oficina	33	15 (45%)	10 (30%)	2 (6%)	3 (9%)
Otomana	2	2 (100%)	0 (0%)	1 (50%)	1 (50%)
Sofá	50	19 (38%)	12 (24%)	1 (2%)	6 (12%)
Total	132	61 (46%)	29 (22%)	10 (8%)	22 (17%)

Tendencias relativas a la clase de muestras por país

Los organofosfatados fueron los retardadores de flama predominantes en las muestras revisadas. El TCPP fue el que se detectó con mayor frecuencia en las mediciones de las muestras recolectadas en los tres países. Como se muestra en el cuadro 7, el TCPP se encontró con más frecuencia en las muestras de Canadá, luego en las de Estados Unidos y después en las de México, seguido por el TDCPP, cuya presencia en las muestras de México fue mayor que en las de los otros dos países. El tercero en frecuencia fue el TPP, principalmente en las muestras de Canadá. El TBPH, el TBB y el TBEP en lo individual se encontraron en muestras de Canadá, aunque con una frecuencia relativamente menor.

Cuadro 7. Número y frecuencia de detección del TCPP, el TDCPP o TPP en muestras de los tres países

Muestras	Canadá	México	Estados Unidos
Con contenido mayor que 300 ppm de cloro, bromo o fósforo (por XRF)	193	138	228
Con contenido de TCPP	45 (23%)	19 (14%)	43 (19%)
Con contenido de TDCPP	8 (4%)	11 (8%)	5 (2%)
Con contenido de TPP	9 (5%)	1 (1%)	2 (1%)
Con contenido de TBPH	1 (<0.5%)	0 (0%)	0 (0%)
Con contenido de TBB	1 (<0.5%)	0 (0%)	0 (0%)
Con contenido de TBEP	2 (1%)	0 (0%)	0 (0%)
Total	717		

Distribución de sustancias ignífugas en las muestras

El TCPP estuvo presente en un total de 54 productos (sillas, sofás, etc.) de toda América del Norte. Entre las muestras recolectadas de estos productos, el TCPP se detectó con mayor frecuencia en las muestras de espuma (91%) y en las de tela (24%), 11 por ciento en las de relleno, 4 por ciento en las de material acolchado y 13 por ciento en la categoría de “otros” (véase el cuadro 8). Es importante señalar que el número de muestras recogidas por categoría de producto (espuma frente a tela) no fue necesariamente igual. Cuando en los productos se detectaban TDCPP y TPP, éstos se encontraban en mayores concentraciones en espumas que en otras categorías, en tanto que TBPH, TBB y TBEP, cuando se detectaron, sólo se encontraron en la espuma.

Cuadro 8. Distribuciones de sustancias ignífugas detectadas por clase de muestra

Sustancia ignífuga (SI)	Número de productos en que se detectaron sustancias ignífugas	Porcentaje de productos con SI en la espuma	Porcentaje de productos con SI en la tela	Porcentaje de productos con SI en el relleno	Porcentaje de productos con SI en el material acolchado	Porcentaje de productos con SI en otros
TCPP	54	91%	24%	11%	4%	13%
TDCPP	15	73%	7%	7%	13%	13%
TPP	11	82%	9%	0%	0%	18%
TBPH	1	100%	0%	0%	0%	0%
TBB	1	100%	0%	0%	0%	0%
TBEP	2	100%	0%	0%	0%	0%

Presencia de retardadores de flama en la espuma frente a los contenidos en la tapicería

La presencia de retardadores de flama detectada en la espuma y la tapicería de sillas, sillas de oficina, otomanas y sofás se presenta en el cuadro 9. Por tapicería se entiende, en este contexto, el material (tela, cuero, vinil, etc.) empleado para forrar el mueble y corresponde a las categorías de muestra “tela” y “otras”. Los resultados indican que cuando se encontraron en las sillas sustancias ignífugas, éstas figuraron mucho más en la espuma que en la tapicería; lo mismo se aplica a las otomanas y los sofás. Sin embargo, en el caso de las sillas de oficina no necesariamente se presentó dicha tendencia, sino más bien en función de la clase de retardador de flama utilizado. Por ejemplo, cuando se detectó TCPP en las sillas de oficina, éste se encontró con mayor frecuencia en las muestras de espuma, y cuando se trataba de TDCPP y TPP, éstos se encontraron en la tapicería.

Cuadro 9. Distribución de sustancias ignífugas detectadas en muestras de espuma y tapicería

Producto	Descripción	Números y porcentajes* de detección					
		TCPP	TDCPP	TPP	TBPH	TBB	TBEP
Silla	Espuma	32 (76%)	9 (100%)	1 (100%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)
	Tapicería	10 (24%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)
Silla de oficina	Espuma	14 (67%)	1 (33%)	1 (25%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)
	Tapicería	7 (33%)	2 (67%)	3 (75%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)
Otomana	Espuma	5 (83%)	4 (100%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)
	Tapicería	1 (17%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)
Sofá	Espuma	25 (89%)	4 (80%)	7 (100%)	1 (100%)	1 (100%)	2 (100%)
	Tapicería	3 (11%)	1 (20%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)

* Los porcentajes calculados se basan en el número de detecciones de una sustancia ignífuga específica en muestras de espumas y tapicería de un producto determinado (silla, silla de oficina, otomana, sofá).

Correlación de resultados por XRF y por CG/EM

Aunque en el presente estudio no fue posible identificar con claridad una correlación directa de los resultados obtenidos por XRF y los producidos por CG/EM, el método XRF podría, aún así, brindar cierta orientación para determinar el potencial de presencia de una sustancia ignífuga clorada, organofosforada o bromada (Stapleton, 2011, y Van Bergen y Stone, 2014). Son varios los factores que podrían contribuir a la ausencia de una correlación determinante entre XRF y CG/EM, como la presencia de compuestos adicionales con contenido de cloro, fósforo y bromo; también podría tratarse de retardadores de flama que están fuera del ámbito de este trabajo o bien ser compuestos de otra índole pero que contienen esos mismos elementos. Para determinar las ventajas y las limitaciones de la técnica XRF como herramienta para detectar sustancias ignífugas se requieren estudios ulteriores.

Conclusión

Para determinar la presencia de 16 retardadores de flama específicos en productos adquiridos en Canadá, Estados Unidos y México, en el presente estudio se recurrió a equipo portátil de monitoreo por XRF y a análisis de laboratorio por cromatografía de gases y espectrometría de masas (CG/EM). Los resultados por XRF revelan que 78 por ciento de las muestras (559 de 717) extraídas de los productos mostraron concentraciones de cloro, fósforo o bromo superiores al límite de 300 ppm. El porcentaje de muestras que excedió el límite fue parejo entre Canadá (79%), México (78%) y Estados Unidos (77%). Los resultados por CG/EM de esas muestras monitoreadas previamente por XRF indican que la mayor parte de las sustancias ignífugas se encontraron en la espuma (cerca de 90 por ciento de las veces) y después en las telas (7-24%), seguidas por “otros materiales” (13-18%), y por último el relleno (7-11%) y el acolchado (4-13%). Los rangos de concentración de las muestras fueron los siguientes: TCPP, 100-89,000 ppm; TDCPP, 275-58,000 ppm; TPP, 200-11,500 ppm; TBEP, 750-1,700 ppm; TBPH, 14,000 ppm (un resultado), y TBB, 39,000 ppm (un resultado). En conjunto, 46 por ciento de los productos dieron resultados positivos para una de las sustancias ignífugas analizadas en el presente estudio.

Evaluaciones posteriores sobre la distribución de los retardadores de flama en los productos revelaron que en las sillas, otomanas y sofás las sustancias ignífugas se encuentran por lo general en la espuma, no en la tapicería. Los resultados de las sillas de oficina difieren en que dicha distribución (espuma frente a tapicería) depende del retardador de flama que el material contiene; cuando se trató de TCPP, éste se encontró con mayor frecuencia en las muestras de espuma, en tanto que el TDCPP y el TPP figuraron más seguido en las muestras de tapicería. Estas clases de relación brindan una orientación general sobre qué retardadores de flama son más factibles de encontrarse en las diversos componentes de un producto.

La fluorescencia de rayos X (XRF) fue una herramienta valiosa para identificar las muestras con mayor presencia de elementos de las sustancias ignífugas seleccionadas. Cabe señalar que no se encontraron correlaciones entre los resultados obtenidos por monitoreo por XRF y por cromatografía de gases y espectrometría de masas, lo cual era de esperarse, ya que la XRF mide las contribuciones de todos los compuestos de cloro, fósforo y bromo presentes en determinado material.

Una limitación adicional de los análisis por XRF y CG/EM es la ausencia de materiales de referencia certificados (CRM, por sus siglas en inglés) de los 16 retardadores de flama en matrices relevantes para las muestras analizadas en este trabajo. Sin los CRM resulta difícil determinar incertidumbres concluyentes mediante análisis por XRF y CD/MS. Para intentar definir las incertidumbres sobre retardadores de flama por medio de análisis de laboratorio, se sugiere el método de comparación entre laboratorios (*round-robin testing*) con una robusta metodología de muestreo y análisis. Ello permitiría ampliar la comprensión en torno de la variabilidad entre los laboratorios participantes durante la generación de muestras, los procesos de extracción y los análisis instrumentales.

Bibliografía

- CCA (2014), *Enhancing Trilateral Understanding of Flame Retardants of Common Interest and Their Use in Manufactured Items. Final Scoping Document* [Fortalecimiento del conocimiento trilateral en torno a los retardadores de flama de preocupación común y su aplicación en productos manufacturados: documento final de alcance], Montreal, Comisión para la Cooperación Ambiental, inédito.
- CCA (2015), *Fortalecimiento del conocimiento trilateral en torno a los retardadores de flama y su empleo en productos manufacturados: análisis de la cadena de abasto de ciertas sustancias ignífugas contenidas en productos manufacturados de uso común en interiores*, informe de síntesis, Montreal, Comisión para la Cooperación Ambiental.
- Hale, R. C., M. J. La Guardia, E. P. Harvey, T. M. Mainor, W. H. Duff y M. O. Gaylor (2001), “Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants in Virginia Freshwater Fishes (USA)”, *Environ. Sci. Tech.*, núm. 35, pp. 4585-4591.
- Hooper, K. y T. A. McDonald (2000), “The PBDEs: An Emerging Environmental Challenge and Another Reason for Breast-Milk Monitoring Programs”, *Environ. Health Perspectives*, núm. 108, pp. 387-392.
- Segev, O., A. Kushmaro y A. Brenner (2009), “Environmental Impact of Flame Retardants (Perspective and Biodegradability)”, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, núm. 6, pp. 478-491.
- Stapleton, H. M., S. Klosterhaus, A. Keller, P. L. Ferguson, S. van Bergen, E. Cooper, T. F. Webster y A. Blum (2011), “Identification of Flame Retardants in Polyurethane Foam Collected from Baby Products”, *Environ Sci Technol.*, núm. 45, pp. 5323-5331; disponible en: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es2007462>>, consulta realizada el 18 de mayo de 2011.
- Van Bergen S. y A. Stone (2014), *Flame Retardants in General Consumer and Children’s Products, Hazardous Waste and Toxics Reduction Program*, Washington State Department of Ecology [Departamento de Ecología del Estado de Washington]; disponible en: <<https://fortress.wa.gov/ecy/publications/publications/1404021.pdf>>.