

FILMS NEGROS EN EDIFICIOS HISTÓRICOS DE OPORTO: CARACTERIZACIÓN Y EXPERIENCIAS DE LIMPIEZA

**Pinho, L.¹; Castro, D.^{2,3}; Begonha, A.¹; Morais, S.³; Pereira, M. C.²; Delerue-
Matos, C.³; Alvim-Ferraz, M. C.³**

¹ Centro de Estudos da Construção – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

²LEPAE, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal.

³REQUIMTE, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Departamento de Engenharia Química, Rua Dr. António Bernardino de Almeida 431, 4200-472 Porto, Portugal.

RESUMEN

Los films negros constituyen el principal motivo de las intervenciones de limpieza de fachadas de edificios históricos en la ciudad de Oporto, Portugal, construidos con el granito de Oporto de dos micas, de grano medio a grueso, compuesto de cuarzo, microclina, plagioclasa, muscovita y biotita. Varios estudios realizados sobre la calidad del aire urbano y la deposición de partículas atmosféricas apuntan a un origen antropogénico de estas capas de alteración.

El estudio llevado a cabo sobre muestras de films negros del "Hospital de Santo António" revela la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) en cantidades apreciables, detectada por LC-FD (Cromatografía líquida con detector de fluorescencia). El análisis por SEM-EDX (Microscopía electrónica de barrido con microanálisis de rayos X) de estos films muestra que están constituidos por una gran cantidad de partículas de dimensión reducida (que raramente pasan los 10-20 μm), asociadas a una matriz de material homogéneo de naturaleza probablemente amorfa. Estas partículas se caracterizan por una gran complejidad mineralógica y morfológica, destacándose partículas ricas en Fe, partículas ricas en Pb, no cristalinas, cenizas volantes esféricas de superficie lisa de Si y Al. Las consecuencias de la presencia de estos compuestos en la superficie de los materiales pétreos son su oscurecimiento.

Estas capas de alteración se diferencian de las costras negras debido a su textura, forma, exposición a la acción del agua de la lluvia y composición mineralógica. En consecuencia, las técnicas aplicables a su limpieza son también distintas de las habitualmente usadas para las costras negras.

Finalmente, se describen experiencias en operaciones de limpieza llevadas a cabo en edificios de la ciudad de Porto con métodos abrasivos y químicos y se discuten posibilidades tecnológicas y parámetros de control de calidad de las intervenciones.

INTRODUCCIÓN

El efecto de la deposición de contaminantes atmosféricos sobre la superficie de rocas es un fenómeno bien conocido y que afecta a los edificios históricos en todo el mundo. Las primeras investigaciones, dirigidas hacia rocas con carbonato cálcico en su composición, describen la existencia de formas de alteración habitualmente denominadas como costras

negras [1]. Esta designación se aplica también a materiales como el hormigón [2] o los morteros [3]. Estas costras se caracterizan por su color negra, textura variable y por su contenido elevado en yeso.

Sin embargo, en la última década del siglo pasado, estudios realizados sobre rocas de composición mayoritariamente silíceas llamaron la atención para otra forma de alteración menos estudiada a que se puede llamar film negro. Las designaciones atribuidas, por orden cronológico de publicación en la literatura son "thin black layers" [4], "thin iron-rich patinas" [5], "dark surficial patinas" [6] y finalmente "black films" [7]. Asimismo, esta forma de alteración no se encuentra descrita en el reciente glosario internacional para la conservación de la piedra, siendo que las descripciones más cercanas a los films negros a que se refiere este trabajo son "soiling" y "film" [8].

Estas capas, según investigaciones realizadas en varios países europeos, están constituidas por una gran variedad de compuestos: cuarzo y minerales silíceos, óxidos, oxidróxidos y sulfatos de hierro, polvo y suciedad de sílice, hierro, polvo y suciedad con carbono en su composición [4]. Si consideramos solamente la fracción orgánica, los compuestos parecen tener un origen antropogénico, con la presencia de PAH asociados a la quema de gasolina y diesel y con productos de la degradación pirolítica del carbón [6]. Por otra parte, la distinción entre la composición de los films negros, costras y substratos graníticos ha sido bien descrita en la literatura a través de un diagrama triangular $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{+CaO}$ y por ajustes estadísticos entre el porcentaje de Ca^{2+} y SO_4^{2-} [7].

La deposición de contaminantes no afecta solamente a los edificios históricos, sino también a los humanos. La creación de una Comisión de Control de Calidad del Aire Urbano en Oporto [9], con una red de puestos de control, es un importante auxiliar de la monitorización de los contaminantes y ha motivado una gran cantidad de estudios en el ámbito epidemiológico o del control ambiental. Las últimas investigaciones realizadas gracias a la existencia de esta red pretendían explicar la influencia de las emisiones de la circulación automóvil en la salud pública. Asimismo, se desarrollaron también metodologías que permiten describir con más detalle la composición del particulado atmosférico [10-12]. En este estudio se aplicó una metodología desarrollada para el análisis de PAHs en PM (partículas atmosféricas) [12] a la identificación de 17 PAHs en la composición de films negros. Otros estudios relacionados con la contaminación atmosférica relacionaron la pérdida de brillo de las calizas de Portland y White Mansfield con la deposición de aerosoles urbanos de Oporto en zonas abrigadas y no abrigadas [13].

La limpieza de films negros sobre piedras silíceas es un tema escasamente tratado en la literatura. Mientras en Escocia se levantaba una de las más interesantes polémicas sobre la limpieza de edificios históricos [14-15], en Oporto se llevaban a cabo los primeros ensayos de limpieza en la Torre dos Clérigos, construida con granito de Oporto [16]. En este edificio se aplicó una disolución acuosa de ácido fluorhídrico, siendo que los tiempos de actuación y las concentraciones deberían ser reducidas a un mínimo (en laboratorio se probaron tres aplicaciones de 20 minutos de una disolución con 2,5% de concentración). Estudios posteriores ponen de manifiesto la necesidad de reducir la acción de los agentes de limpieza [17] y confirman la eficacia del ácido fluorhídrico en la limpieza de granitos [18]. Aún así, la opción por los métodos microabrasivos, que representa un importante aumento en los costes de las operaciones de limpieza, está también relatada en la literatura [19]. Está también disponible un importante resumen de consejos técnicos sobre la temática de la limpieza de granitos [20], fruto de una iniciativa de Historic Scotland y otras publicaciones sobre limpieza cuyas conclusiones importa conocer antes de llevar a cabo cualquier operación de limpieza [21-23].

El objetivo de este artículo es contribuir a la caracterización de los films negros con datos analíticos recientes y describir algunas de las más recientes iniciativas de limpieza de granito llevadas a cabo en la ciudad de Oporto.

MATERIALES Y MÉTODOS

Morfología y composición de los films negros

Los films negros se observaron mediante microscopia electrónica de barrido, se realizaron en el Centro de Materiales de la Universidad de Porto (CEMUP), con el microscopio Jeol JSM-35C equipado con el sistema de microanálisis de rayos X (EDX) Noran Voyager, con el microscopio Jeol JSM-6301F equipado con el sistema EDX Oxford Inca Energy 350 y el microscopio modelo FEI Quanta FEG, equipado con sistema EDX Edax Pegasus X4M. Las muestras fueron cubiertas con carbón, observadas y analizadas por electrones secundarios a 15 keV, 10 keV o a 7 keV y por períodos de tiempo útil (*livetime*) de 60 segundos. Los análisis químicos globales de los films negros se obtuvieron a 15 keV y *livetime* de 200 segundos.

PAHs en los films negros

La extracción de PAHs de los films negros se hizo por un proceso asistido por microondas (MAE; MARS-X 1500 W Microwave Accelerated Reaction System for Extraction and Digestion, CEM, Mathews, NC, USA) aplicando las condiciones optimizadas previamente. En resumen, se usaron 20,0 mL de acetonitrilo (Lichrosol para elución con gradiente, Carlo Erba, Rodano, Italia, pureza > 99,9%) a 110 °C para 20 min de tiempo de extracción. Este abordaje permite el uso de disolventes de baja toxicidad, necesita menos energía y cantidad de disolvente que los procesos convencionales, generando menos residuos.

Después de evaporación hasta secado y redisolución en 1 mL de acetonitrilo, los extractos fueron analizados con un sistema Shimadzu LC (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japón), equipado con un sistema perfusor de bombeo de alta presión LC-20AB, degaseificador DGU-20AS y un detector de fluorescencia RF-10AXL (FL). La separación de los compuestos se hizo en una columna Nucleosil C18 PAH (Macherey-Nagel, 150x4,0 mm, 5 µm de tamaño de partícula) a temperatura ambiente. El volumen de inyección fue de 15 µL.

La composición inicial de fase móvil era de 50% de acetonitrilo y 50% de Agua, que se mantuvo por los primeros 5 min. Enseguida, un gradiente lineal de 15 min hasta los 100% de acetonitrilo. Estas condiciones se mantuvieron por 13 min.

Cada compuesto fue detectado a su par excitación/longitud de onda de emisión: 315/260 nm (naftaleno, acenafteno y fluoreno); 366/260 nm (fenantreno), 430/260 nm (antraceno, fluoranteno, pireno, benz(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenz(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno y dibenzo(a,l)pireno); y 505/290 nm (indeno(1,2,3-cd)pireno).

La identificación de PAH se hizo con una solución de cada compuesto, comparando sus tiempos de retención con los de patrones. La concentración de los compuestos estudiados fue determinada comparando el área de los picos de cada compuesto con los de mezclas de patrones de PAH de concentración conocida analizados bajo las mismas condiciones. Cada análisis se hizo por lo menos en triplicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Morfología y composición de los films negros

En las figuras 1 y 2 se pueden observar respectivamente, el aspecto macroscópico de films negros presentes en monumentos y la sección transversal de films negros, con espesores comprendidos entre 40 y 370 μm . El contraste visual entre los substratos graníticos y los films negros es nítido ya que no hay cualquier tipo de cambio gradual entre ellos. Debido a su espesor, los films negros acompañan la superficie irregular del soporte, penetrando a veces a lo largo de zonas de fractura.

En la figura 3, obtenida por microscopia electrónica de barrido se observa que estos films están constituidos por una grande cantidad de partículas de dimensión reducida (que raramente pasan los 10-20 μm), asociadas a una matriz de material homogéneo de naturaleza probablemente amorfa. Estas partículas se caracterizan por una grande complejidad mineralógica y morfológica, destacándose partículas ricas en Fe, partículas ricas en Pb, no cristalinas, cenizas volantes esféricas de superficie lisa de Si y Al.

La figura 4 nos muestra un espectro de EDX de un área de la muestra 2. El aspecto más atípico de este espectro en relación a trabajos anteriores está relacionado con el contenido en P_2O_5 , cuyo origen debe estar relacionado con el depósito de excrementos de pájaros en los elementos arquitectónicos donde se obtuvieron las muestras.

Los films negros se distinguen relativamente a las costras negras por la ausencia casi total de yeso en su composición y por cantidades mayores en hierro. En trabajos previos [7], la media del contenido en SO_3 (29,14%) es 3,73 veces mayor que la media de SO_3 en los films negros (7,81%), apoyando la menor importancia del yeso en los films negros en relación a las costras negras. Por otra parte, el origen del SO_3 en los films debe estar relacionado con la deposición de residuos de goma vulcanizada de neumáticos.

PAHs en los films negros

La metodología basada en la extracción asistida por microondas acoplada a la cromatografía líquida con detector de fluorescencia ha revelado ser adecuada para la evaluación de la composición de muestras de films negros en cuanto a su contenido en PAH.

La figura 5a nos muestra un cromatograma de una mezcla patrón de 17 PAH. La figura 5b muestra un cromatograma típico de una muestra de film negro del Hospital de Santo Antón. Aquí se puede verificar la buena resolución obtenida entre los picos. Además, de acuerdo con la figura 5a, se puede comprobar que de todos los PAHs estudiados, el acenafteno es el único compuesto no detectado en muestras de films negros.

Relativamente a la composición porcentual, la tabla 2 indica la abundancia relativa media obtenida para cada contaminante estudiado. Según esta tabla, los PAH detectados en mayor cantidad fueron, por orden decreciente, el fluoranteno ($28 \pm 6\%$), fenantreno ($24 \pm 5\%$) y el pireno ($18 \pm 6\%$).

Para evaluar el origen de la emisión de PAH [24-26] se determinaron relaciones entre PAH individuales, como *benzo(a)pireno/benzo(g,h,i)perileno*, *indeno(1,2,3-cd)pireno*/

indeno(1,2,3-cd)pireno + benzo(g,h,i)perileno] y *fenantreno/[fenantreno + antraceno]* y los valores obtenidos fueron 0,6; 0,4 y 1 respectivamente. Según Vardar et al. [24] y Esen et al. [25], los valores de la relación *benzo(a)pireno/benzo(g,h,i)perileno* comprendidos entre 0,5-0,8 indican contaminación atmosférica proveniente de emisiones de tráfico automóvil, principalmente de motores diesel. Para este tipo de emisión, Guo et al. [26] defienden también que las relaciones *indeno(1,2,3-cd)pireno/[indeno(1,2,3-cd)pireno + benzo(g,h,i)perileno]* y *fenantreno/[fenantreno + antraceno]* deben superar 0,3 y 0,7, respectivamente.

Los valores de las relaciones determinados en las muestras de films negros analizadas revelaron que las emisiones provenientes del tráfico automóvil y en particular, los motores diesel, son una de las principales fuentes de PAH depositados sobre la superficie del monumento estudiado.

TÉCNICAS DE LIMPIEZA

El color de los films negros suele ser la principal justificación para su limpieza en edificios históricos de Oporto. La realización de estas operaciones presenta algunas particularidades, relacionadas principalmente con la fuerte adhesión de los films al soporte y con la imposibilidad de la aplicación de algunas técnicas de limpieza acuosas y químicas habitualmente aplicadas a las costras negras. La intervención en la Iglesia de Nossa Senhora da Lapa, en Oporto, ha permitido utilizar una técnica novedosa, aplicada por primera vez en el granito de Oporto.

Limpieza química

La limpieza química con ácido fluorhídrico es la técnica más difundida en las operaciones de limpieza en edificios llevadas a cabo en Oporto. Fue aplicada por primera vez con éxito y registro documental en la Torre dos Clérigos, con concentraciones y tiempos de actuación bien definidos. Los parámetros de control en laboratorio fueron la rugosidad, la pérdida de masa y el tiempo de absorción de microgotas.

En las figuras 6a y 6b pueden observarse dos fases de pruebas previas de limpieza con ácido fluorhídrico en la Iglesia de Nossa Senhora da Lapa, en Oporto. El resultado obtenido con esta técnica es bastante más uniforme que el de la limpieza abrasiva.

Limpieza abrasiva

Recientemente se probó por primera vez en granito de Oporto una técnica de limpieza abrasiva: el sistema EXA Strip[®], con la utilización de partículas de carbonato cálcico EXA HDO[®]. Las ventajas de esta técnica consisten en la optimización de la abrasión y la disminución del impacto de las partículas, la menor cantidad de partículas utilizadas, y el coste más bajo de la operación. La posibilidad de la presencia de residuos de partículas de carbonato cálcico en la superficie después de la operación y de un lavado superficial con agua es una desventaja que merece atención en el futuro. En las figuras 6c y 6d se pueden observar los resultados obtenidos.

CONCLUSIÓN

Los films negros y costras negras son químicamente distintos. Los films no tienen yeso en su composición y son ricos en hierro. En las costras, el yeso es uno de los constituyentes principales. Las dos formas de alteración se forma en contextos distintos: los films en zonas

con circulación de agua líquida, las costras en zonas abrigadas, sin circulación de agua que permita la disolución del yeso.

El origen de estos films parece ser antropogénico, posibilidad apoyada por la presencia de PAH tanto en las partículas de contaminantes ambientales como en los films negros. Los elevados contenidos en hierro no parecen ser provenientes de la biotita del granito de Oporto. La determinación del carbono total presente en las muestras de films negros sería importante para poder interpretar mejor el significado de la fracción de carbono que corresponde a los PAH.

La documentación de los resultados de las operaciones de limpieza es importante para la mejora de la calidad de las intervenciones futuras. En este caso, la limpieza con un sistema abrasivo ha permitido conocer los resultados de la aplicación de una nueva técnica de limpieza. La experimentación de limpieza con técnicas laser sería un paso importante para poder aumentar el abanico de opciones en éste ámbito.

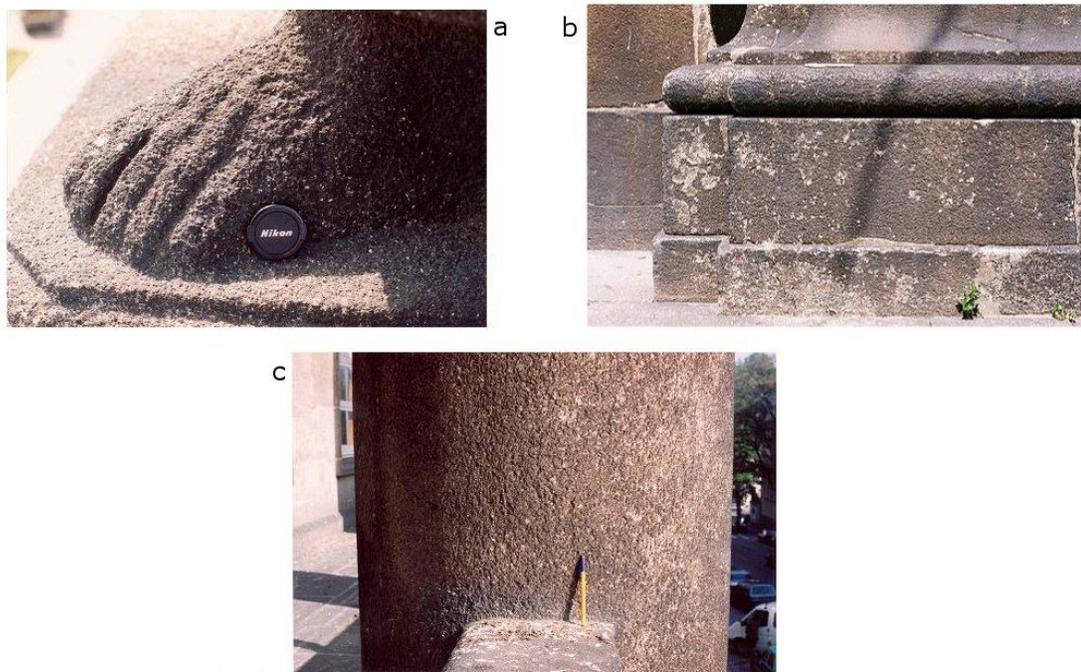


Figura 1 – Fotografías macroscópicas de films negros depositados sobre substratos de granito de Oporto (a – base de escultura en el Hospital de Santo António, b – base de elemento arquitectónico en la Iglesia de Nossa Senhora da Lapa, c – columna del Hospital de Santo António).

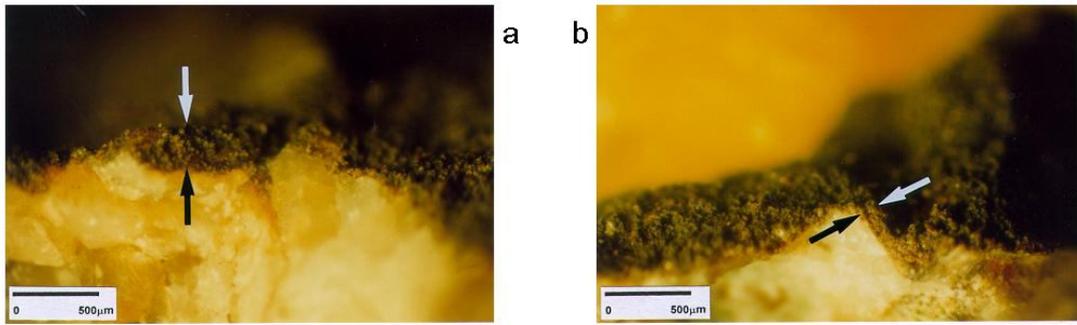


Figura 2 – Fotografías de secciones transversales de films negros con distintos espesores depositados sobre un sustrato de granito de Oporto.

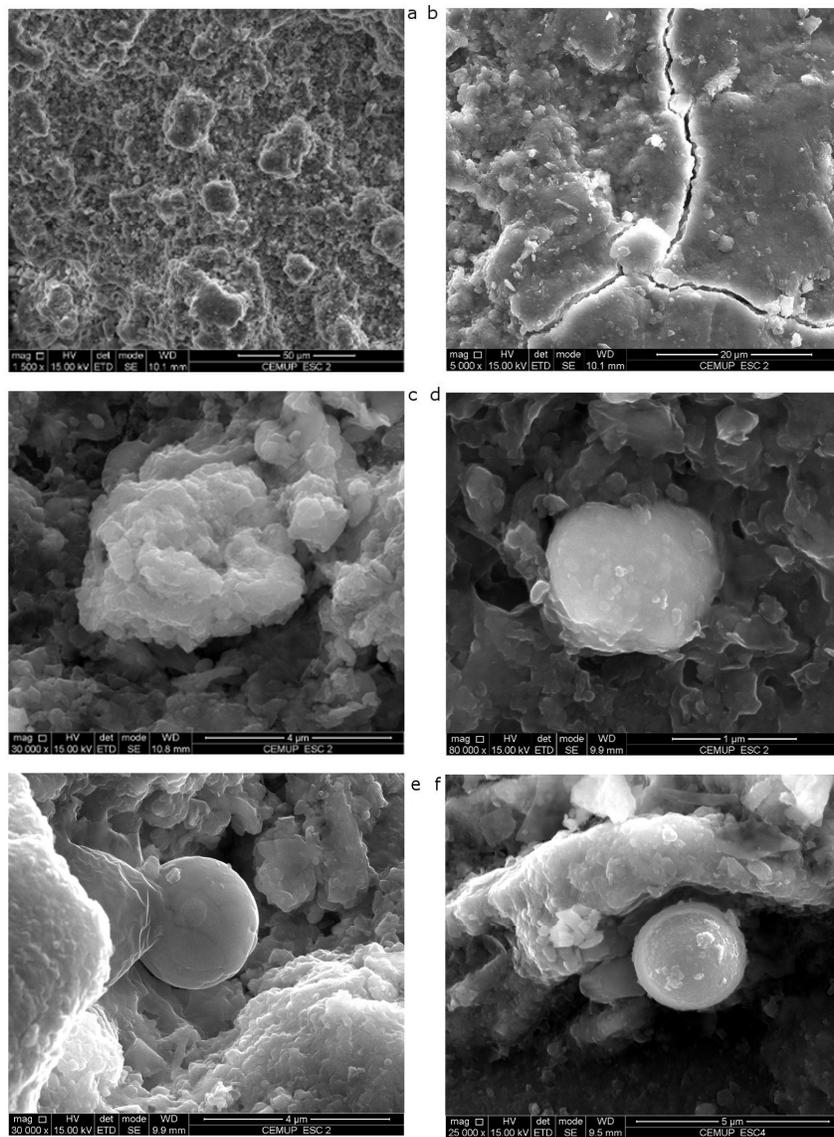


Figura 3 – Imágenes de electrones secundarios (SEM-EDX) de films negros depositados sobre un sustrato de granito de Oporto. a – vista global, b – fisura, c – partícula con óxido de plomo en su composición, d – partícula rica en hierro, e – ceniza volante de óxido de hierro f – ceniza volante de óxido de silicio y de aluminio.

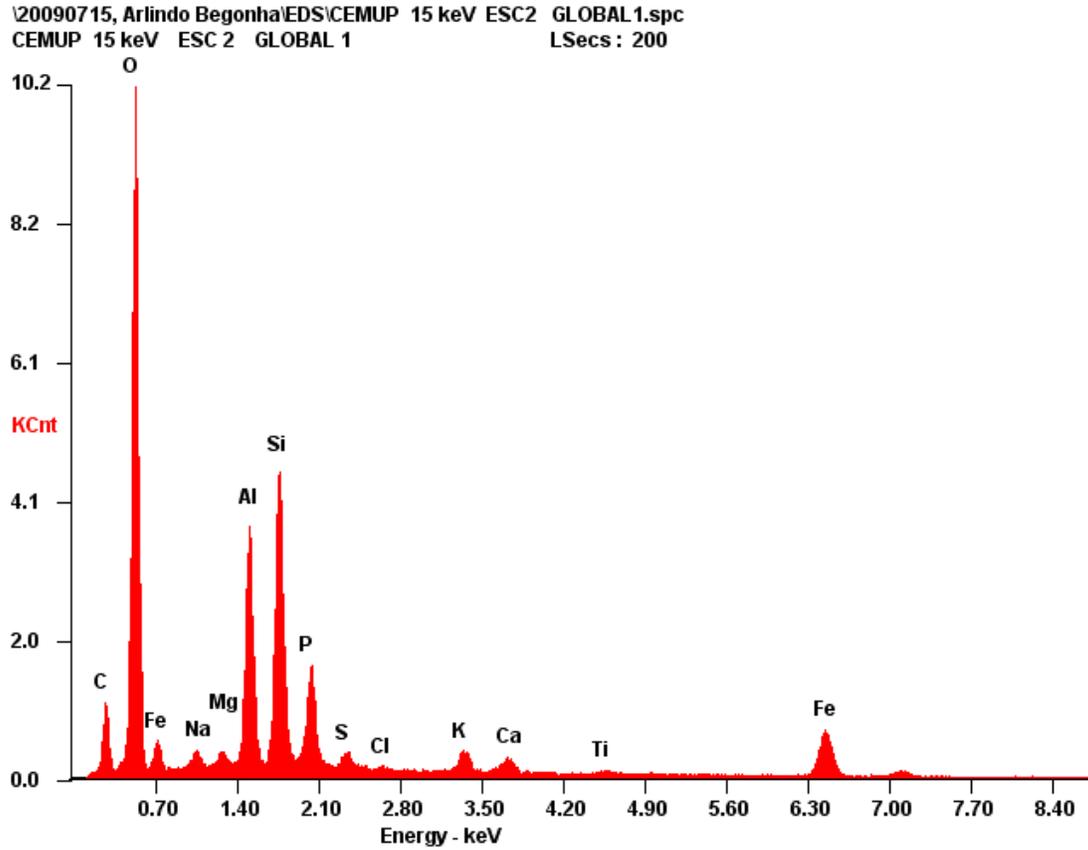


Figura 4 – Espectro de EDX de un film negro.

Tabla 1 - Resultados porcentuales de los análisis químicos de las superficies de films negros (FN), respectivos substratos graníticos (GS) e de crostas negras (CN) do Hospital de Santo António, obtenidos por SEM-EDX

Muestra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	CoO	NiO	V ₂ O ₃	Cl
ESC 2 FN	32,32	0,25	21,47	23,23	1,16	1,52	1,58	1,96	14,45	1,91	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00
ESC 2 FN	27,19	0,96	22,78	19,25	1,10	2,26	1,52	2,42	16,77	3,76	0,17	0,61	0,25	0,26	0,43
ESC 2 FN	28,57	0,00	26,10	19,66	1,08	1,50	1,71	1,73	18,17	1,46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ESC 8 FN	33,74	0,66	20,46	15,55	0,95	1,76	2,81	3,07	11,07	7,13	0,10	0,39	0,37	0,11	1,84
ESC 8 FN	30,69	0,58	24,59	12,21	0,98	2,42	2,31	2,38	16,39	5,15	0,13	0,29	0,25	0,13	1,50
ESC 8 FN	34,86	0,66	20,16	14,80	0,86	1,86	2,15	2,36	13,18	6,78	0,11	0,35	0,18	0,24	1,46
ESC 8 FN	35,63	0,52	24,21	10,62	1,14	1,69	2,24	2,09	14,18	5,14	0,16	0,39	0,38	0,20	1,42
ESC 9 FN	45,67	0,00	16,22	21,52	0,93	0,14	1,29	1,65	5,15	7,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ESC 9 FN	44,73	0,76	14,81	23,19	1,00	1,13	1,14	1,70	5,38	5,22	0,07	0,38	0,28	0,21	0,00
ESC 9 FN	43,98	1,01	15,29	25,26	1,20	2,71	0,65	1,60	2,73	2,04	0,46	1,07	0,53	0,45	0,55
Media y DP	35,74± 6,78	0,54±0 ,36	20,61±4 ,03	18,5±5	1,04±0 ,11	1,7±0, 72	1,74±0 ,64	2,10±0 ,47	11,75± 5,5	4,6± 2,22	0,12±0 ,14	0,36±0 ,31	0,22±0 ,18	0,16±0 ,14	0,72±0 ,75
ESC 3 CN	27,28	0,43	10,46	5,75	0,58	19,93	1,33	2,80	1,21	28,12	0,15	0,50	0,61	0,15	0,37
ESC 3 CN	28,69	0,59	10,30	6,49	0,84	18,48	1,41	2,71	1,58	26,48	0,29	0,74	0,47	0,10	0,54
Media y DP	27,99±	0,51±0 ,11	10,38±0 ,11	6,12±0,5 2	0,71±0 ,18	19,2±1 ,03	1,37±0 ,06	2,76±0 ,06	1,40±0 ,26	27,3±1 ,16	0,22±0 ,10	0,62±0 ,17	0,54±0 ,10	0,13±0 ,04	0,46±0 ,12
Muestra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	CoO	NiO	V ₂ O ₃	Cl

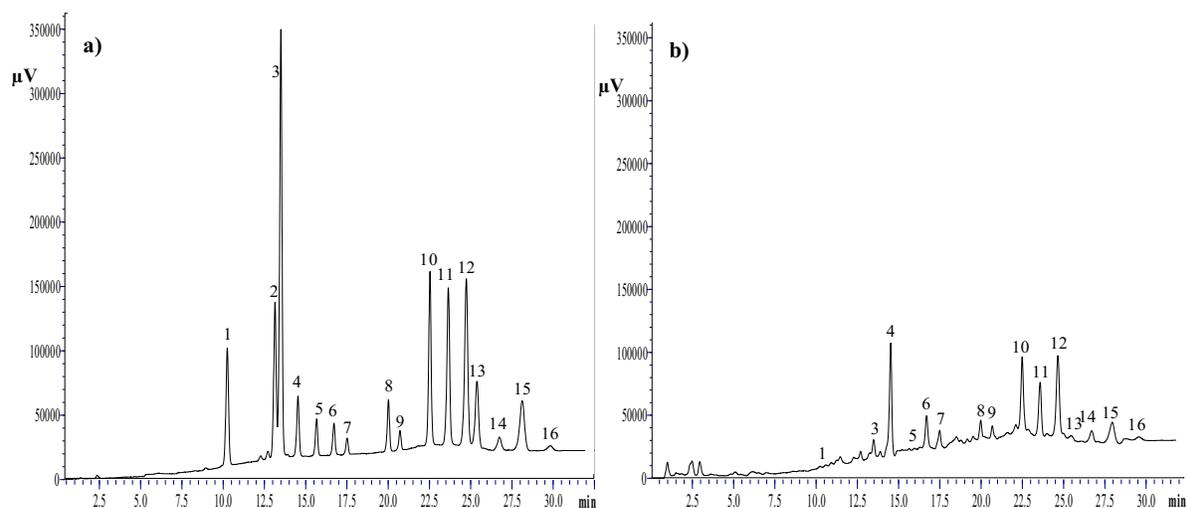


Figura 5 – Cromatogramas obtenidos por LC-FLD: a) muestra patrón de 17 PAH; b) muestra de film negro del Hospital de Santo Antonio. Identificación de los picos: 1– Naftaleno, 2– Acenafteno, 3- Fluoreno, 4- Fenantreno, 5 – Antraceno, 6 – Fluoranteno, 7 – Pireno, 8 - Benz(a)antraceno, 9- Criseno, 10- Benzo(b)fluoranteno e Benzo(j)fluoranteno, 11- Benzo(k)fluoranteno, 12- Benzo(a)pireno, 13- Dibenzo(a,l)pireno, 14- Dibenz(a,h)antraceno, 15- Benzo(g,h,i)perileno, 16 - Indeno(1,2,3-cd)pireno

	Compuesto	Media ± SD (%, n=11)	Mín - Máx (%, n=11)
1	Naftaleno	0,22 ± 0,5	0,0 - 1,3
2	Acenafteno	n.d.	n.d.
3	Fluoreno	0,96 ± 0,3	0,57 - 1,3
4	Fenantreno	24 ± 5	17 - 31
5	Antraceno	0,35 ± 0,4	0,0 - 1,2
6	Fluoranteno	28 ± 6	17 - 36
7	Pireno	18 ± 6	8,8 - 26
8	Benz(a)antraceno	1,5 ± 0,7	0,39 - 2,6
9	Criseno	8,9 ± 3	4,5 - 14
10	Benzo(b+j)fluoranteno	9,9 ± 3	5,4 - 13
11	Benzo(k)fluoranteno	1,5 ± 0,5	0,80 - 2,7
12	Benzo(a)pireno	1,3 ± 0,9	0,23 - 3,5
13	Dibenzo(a,l)pireno	0,15 ± 0,3	0,0 - 0,94
14	Dibenz(a,h)antraceno	2,4 ± 5	0,0 - 13
15	Benzo(g,h,i)perileno	1,7 ± 2	0,0 - 6,9
16	Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,81 ± 1,9	0,0 - 5,4

Tabla 2 – Abundancia relativa media en porcentaje de cada PAH y respectivo valor mínimo y máximo medido en muestras (n=11) de films negros del Hospital de Santo Antonio. (n.d. = no detectado; SD = desviación patrón; n = número de muestras)

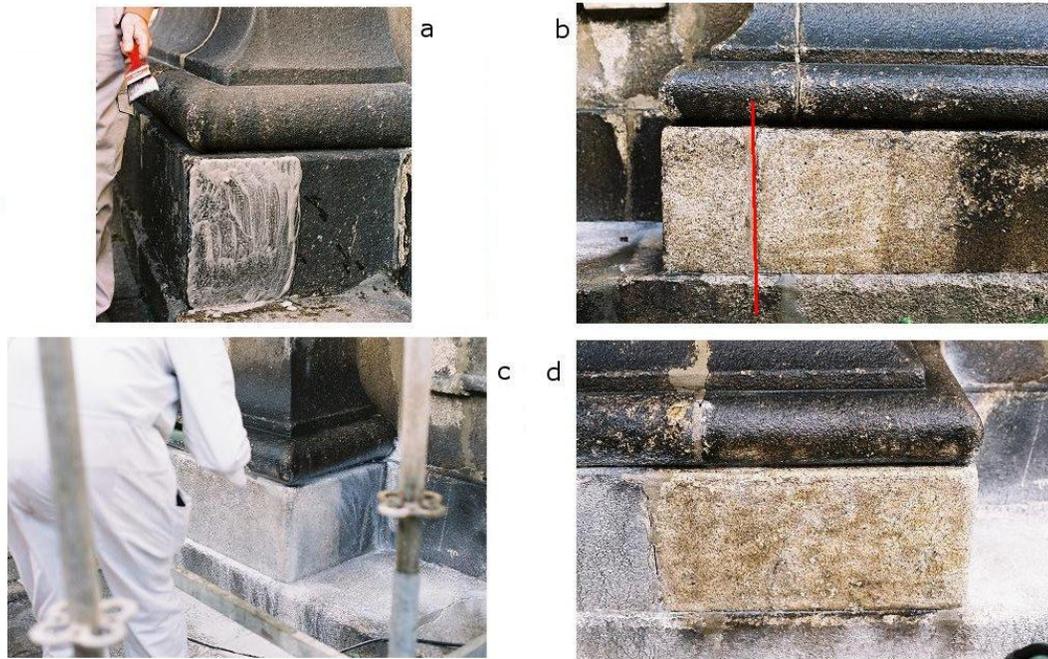


Figura 6 – Fotografías de operaciones de limpieza en la iglesia de Nossa Senhora da Lapa, en Oporto. (a – actuación del ácido fluorhídrico; b – resultado final de la limpieza con ácido fluorhídrico (a la izquierda de la línea roja) e con el sistema abrasivo EXA Strip®, a la derecha; c – actuación del sistema abrasivo EXA Strip®; d – resultado de la limpieza con el sistema EXA Strip®).

AGRADECIMIENTOS

L. Pinho y D.Castro agradecen a la FCT (Fundação Ciência e Tecnologia) sus becas doctorales (SFRH/BD/43492/2008 y SFRH/BD/23605/2005, respectivamente).

REFERENCIAS

[1] FASSINA, V.; LAZZARINI, L.; BISCONTIN, G. "Effects of atmospheric pollutants on the composition of black crusts deposited on venetian marbles and stones" in *Proceedings 2nd International Symposium on the Deterioration of Building Stones-Athens 1976*, 1976, pp. 201-211.

[2] MARINONI, N.; BIRELLI, M. P.; ROSTAGNO, C.; PAVESE, A. "The effects of atmospheric multipollutants on modern concrete" *Atmospheric Environment*, vol. 37 (33), Elsevier, Oxford, 2003, pp. 4701-4712.

[3] SABBIONI, C.; ZAPPIA, G.; GHEDINI, N.; GOBBI, G.; FAVONIS, O. "Black crusts on ancient mortars, *Atmospheric Environment*, vol. 32 (2), Elsevier, Oxford, 1998, pp. 215-223.

NORD, A.; ERICSSON, T. "Chemical analysis of thin black layers on building stone" *Studies in Conservation*, vol. 38 (1), IIC, Londres, 1993, pp. 25-35.

- [5] DELGADO RODRIGUES, J. "Conservation of granitic rocks with application to the megalithic monuments – Conclusions Report" in *Degradation and conservation of granitic rocks in monuments: Protection and conservation of European cultural heritage, Proceedings of the EC workshop held in Santiago de Compostela (Spain) on 28-30 November 1994*, Research report 5, European Commission, Bruselas, 1996, pp. 195-199.
- [6] SCHIAVON, N.; CHIAVARI, G.; FABBRI, D.; SCHIAVON, G. "Soiling of urban granite 2: chemical analyses of dark surficial patinas" in *Degradation and conservation of granitic rocks in monuments: Protection and conservation of European cultural heritage, Proceedings of the EC workshop held in Santiago de Compostela (Spain) on 28-30 November 1994*, Research report 5, European Commission, Bruselas, 1996, pp. 313-324.
- [7] BEGONHA, A.; SEQUEIRA BRAGA, M. A. "Black crusts and thin black layers in granitic monuments: their characterization and the role of air pollution" in *8th International Congress on deterioration and Conservation of Stone, Proceedings of the International Congress on deterioration and conservation of stone, Berlin, Alemania, 30 Septiembre – 4 Octubre 1996*, 1996, pp. 371-375.
- [8] AA. VV. "Illustrated glossary on stone deterioration patterns" http://www.international.icomos.org/publications/monuments_and_sites/15/pdf/Monuments_and_Sites_15_ISCS_Glossary_Stone.pdf [20-5-2009]
- [9] ALVIM FERRAZ, M.C.; FARIA FERRAZ, M. C. "Evolution of air pollution in Oporto area" *Environmental monitoring and assessment*, vol. 11 (1), Springer Netherlands, Dordrecht, 1988, pp. 43-58.
- [10] SLEZAKOVA, K.; PEREIRA, M. C.; REIS, M. A.; ALVIM-FERRAZ, M. C. "Influence of traffic emission on the composition of atmospheric particles of different sizes – Part 1: concentrations and elemental characterization" *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 60 (30), Springer Netherlands, Dordrecht, 2008, pp. 221-236.
- [11] SLEZAKOVA, K.; PIRES, J. C. M.; PEREIRA, M. C.; MARTINS, F. G.; ALVIM-FERRAZ, M. C. "Influence of traffic emission on the composition of atmospheric particles of different sizes – Part 2: SEM-EDS characterization" *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 58 (1), Springer Netherlands, Dordrecht, 2007, pp. 55-68.
- [12] CASTRO, D.; SLEZAKOVA, K.; OLIVA-TELES, M. T.; DELERUE-MATOS, C.; ALVIM-FERRAZ, M.C.; MORAIS, S.; PEREIRA, M.C. "Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate samples by microwave-assisted extraction and liquid chromatography" *Journal of Separation Science*, vol. 32 (4) Wiley VCH Verlag, Weinheim, 2009, pp. 501-510.
- [13] PIO, C. A.; RAMOS, M. M.; DUARTE, A. C. "Atmospheric aerosol and soiling of external surfaces in an urban environment" *Atmospheric Environment*, vol. 32 (11), Elsevier, Oxford, 1998, pp. 1979-1989.
- [14] MAXWELL, I.; "Stonecleaning: for better or worse, an overview" Stone cleaning and the nature, soiling and decay mechanisms of stone: proceedings of the international conference held in Edinburgh, UK, 14-16 April 1992., ed. Robin Webster, Donhead, Shaftesbury, 1992, pp. 3-49.

- [15] RODWELL, D. "Anti-stone cleaning myopia, *Context*, vol. 40, IHBC, Tisbury, 1993, pp. 19-20.
- [16] DELGADO RODRIGUES, J.; CASTRO, E. "Étude du nettoyage d'un monument en granite" *Memória do LNEC*, vol. 715, LNEC, Lisboa, 1988.
- [17] PAVÍA SANTAMARÍA, S.; O'BRIEN, P.; COOPER, T. P. "Petrographic examinations of cleaning methods for granite" in *Degradation and conservation of granitic rocks in monuments: Protection and conservation of European cultural heritage, Proceedings of the EC workshop held in Santiago de Compostela (Spain) on 28-30 November 1994*, Research report 5, European Commission, Bruselas, 1996, pp. 423-427.
- [18] MALAGA, K.; BENGTTSSON, T. "Full scale study of the performance of different cleaning agents on granite and limestone surfaces in urban environments" in *Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of stone, 15-20 September 2008, Torun, Poland*, ed. J. W. Lukaszewick, P. Niemcewicz, Nicolaus Copernicus University Press, Torun, 2008, pp. 975-982.
- [19] FREY, J. C.; NOBLE, T. "The rationale for microabrasive cleaning: a case study for historic granite from the Pennsylvania Capitol", *Journal of the American Institute of Conservation*, vol. 42 (1), American Institute for Conservation, Washington, 2003, pp. 75-96.
- [20] URQUHART, D.; YOUNG, M.; CAMERON, S. "Stonecleaning of granite buildings" Technical advice note 9, Historic Scotland, Edimburgo, 1997, pp. 17-40.
- [21] TABASSO, M. L.; SIMON, S. "Testing methods and criteria for the selection: evaluation of products for the conservation of porous building materials" *Reviews in conservation*, vol. 7, IIC, Londres, 2006, pp. 67-82.
- [22] SLATON, D.; KYLE, N. "Masonry cleaning technologies: overview of current practice and techniques" *Journal of Architectural Conservation*, vol. 11 (3), Donhead, Shaftesbury, 2005, pp. 7-31.
- [23] RODRÍGUEZ-NAVARRO, C.; ELERT, K.; SEBASTIÁN, E.; ESBERT, R. M.; GROSSI, C. M.; ROJO, A.; ALONSO, F. J.; MONTOTO, M.; ORDAZ, J. "Laser cleaning of stone materials: an overview of current research", *Reviews in conservation*, vol. 4, IIC, Londres, 2003, pp. 65-82.
- [24] VARDAR, N. ESEN, F.; TASDEMIR, Y. "Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey" *Environmental Pollution*, vol. 155 (2) Elsevier, Oxford, 2008, pp. 298-307.
- [25] ESEN, F.; TASDEMIR, Y.; VARDAR, N. "Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey", *Atmospheric Research*, vol. 88 (3-4), Elsevier, Oxford, 2008, pp. 243-255.
- [26] GUO, H.; LEE, S. C.; HO, K. F.; WANG, X. M.; ZOU, S. C. "Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong" *Atmospheric Environment*, vol. 37 (38) Elsevier, Oxford, 2003, pp. 5307-5317.